

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

**MSMPR TİPİ REAKTÖRDE HİDROKSİAPATİT ÜRETİMİ**

**BÜLENT ERAYKUTLU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİMDALI  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN  
YRD. DOÇ. DR. ÖZLEM DOĞAN**

**İSTANBUL, 2013**

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

**MSMPR TİPİ REAKTÖRDE HİDROKSİAPATİT ÜRETİMİ**

Kimya Mühendisi Bülent Eraykutlu tarafından hazırlanan tez çalışması 22/03/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Yard. Doç. Dr. Özlem DOĞAN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Eş Danışmanı**

Prof. Dr. Mualla ÖNER  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Yrd. Doç. Dr. Özlem DOĞAN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

---

Doç. Dr. Fatma KARACA ALBAYRAK  
Marmara Üniversitesi

---

Yrd. Doç. Dr. Emel AKYOL  
Yıldız Teknik Üniversitesi

---

## ÖNSÖZ

---

Günümüzdeki teknolojik gelişmeler inorganik kristallerin büyüklüğü, yapısı ve morfolojisini kontrol altında tutabilecek kristalizasyon proseslerini gerektirmektedir. Hidroksiapatit biyouyumluluğa ve biyoaktifliğe sahip olmakla birlikte kemiğin yapısına benzemesinden dolayı da bir çok proste kullanılabilir bir malzeme olarak ön plana çıkmaktadır.

Bu çalışmada, hidroksiapatit kristallerinin oluşumunda lateks polimerinin büyüme üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Yaptığım çalışmanın belirlenmesinde ve sürdürülmesinde bana her konuda destek olan, ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Mualla ÖNER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam boyunca her konuda öneri ve yardımlarını esirgemeyen, beni destekleyen ve yönlendiren Yrd. Doç. Dr. Özlem DOĞAN'a özellikle teşekkür ederim. Deneylerimin yapılması sırasında önerileri ve yardımları ile büyük yardımları dokunan Dr. Kimya Mühendisi Umut UYSAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Deney analizlerimin yapılmasında katkısı olan Arş. Gör. M. Bora AKIN'a ve Uzm. Dr. Semra KIRBOĞA OKUMUŞ'a teşekkür ederim. Tez çalışmam esnasında yardımcı olan ve moral veren laboratuvar çalışma arkadaşlarım Merve ŞENOL ve Müge ÇAPAR'a teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Hayatım boyunca her zaman yanımda olan ve maddi ve manevi her türlü desteği veren aileme; anneme, babama, ablama ve ağabeyime teşekkür iletmekten büyük mutluluk duyarım.

Mart, 2013

Bülent ERAYKUTLU

## İÇİNDEKİLER

---

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ .....	xii
ÖZET .....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
<b>BÖLÜM 1</b>	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti .....	1
1.2 Tezin Amacı .....	3
1.3 Hipotez .....	3
<b>BÖLÜM 2</b>	
KRİSTALİZASYON .....	4
2.1 Çekirdek Oluşum Prosesi.....	4
2.1.1 Birincil Çekirdeklenme .....	5
2.1.1.1 Homojen Çekirdeklenme.....	5
2.1.1.2 Heterojen Çekirdeklenme .....	8
2.1.2 İkincil Çekirdeklenme.....	9
2.2 Çözünürlük.....	9
2.2.1 Aşırı Doygunluk Kavramları.....	11
2.3 Kristal Büyümesi .....	13
2.3.1 Kristal Büyüme Teorileri.....	13
2.3.1.1 Yüzey Enerji Teorileri.....	13
2.3.1.2 Adsorpsiyon Tabakası Teorileri .....	13
2.3.1.3 Difüzyon-Reaksiyon Teorileri .....	18
<b>BÖLÜM 3</b>	
HİDROKSİPATİT .....	21
3.1 Hidroksiapatitin Yapısı ve Özellikleri .....	21

3.2 Hidroksiapatit Sentez Yöntemleri .....	25
3.2.1 Katı Hal Reaksiyonu .....	25
3.2.2 Islak Çöktürme Yöntemi.....	25
3.2.3 Sol-Jel Yöntemi.....	28
3.2.4 Hidrotermal Yöntem .....	28
3.2.5 Elektrokristalizasyon Yöntemi .....	29
3.3 Çözeltide Hidroksiapatit Kristalinin Oluşum Kinetiği .....	30
<b>BÖLÜM 4</b>	
MSMPR KRİSTALİZÖR.....	34
4.1 Kristal Boyut Dağılımı .....	34
4.2 Sayı Yoğunluğu Dengesi .....	35
<b>BÖLÜM 5</b>	
DENEYSEL KISIM.....	39
5.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasallar .....	39
5.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar .....	39
5.3 Kristalizasyon Deneyleri .....	40
5.3.1 MSMPR Tipi Reaktörde Yapılan Deneyler.....	40
5.3.2 Elde Edilen HAP Kristallerinin Karakterizasyonu .....	41
5.3.2.1 Yüzey Alanı Ölçümü (BET) .....	42
5.3.2.2 Elektron Tarama Mikroskobu (SEM) .....	42
5.3.2.3 FT-IR Spektrumları.....	42
<b>BÖLÜM 6</b>	
DENEYSEL SONUÇLAR .....	43
6.1 Giriş.....	43
6.2 MSMPR Tipi Reaktörde Yapılan Deneyler .....	44
6.2.1 A Grubunda Gerçekleştirilen Deneylerde Üretilen Kristallerin .....	
Karakterizasyonu .....	45
6.2.2 B Grubunda Gerçekleştirilen Deneylerde Üretilen Kristallerin .....	
Karakterizasyonu .....	52
6.2.3 C Grubunda Gerçekleştirilen Deneylerde Üretilen Kristallerin .....	
Karakterizasyonu .....	57
6.3 Yapılan Deneylerin Birbirleriyle Karşılaştırılması.....	62
6.3.1 200 mg/L Polimer Varlığında Üretilen HAP Kristallerinin .....	
Sonuçlarının Karşılaştırılması.....	62
6.3.2 10000 mg/L Polimer Varlığında Üretilen HAP Kristallerinin .....	
Sonuçlarının Karşılaştırılması.....	65

BÖLÜM 7	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	68
KAYNAKLAR .....	70
ÖZGEÇMİŞ .....	76

## SİMGE LİSTESİ

---

$\Delta G_v$	Embriyonun oluşumu nedeniyle meydana gelen serbest enerji fark fonksiyonu
$\Delta G_s$	Yeni yüzey yaratmaya duyulan ihtiyaçtan meydana gelen serbest enerji fark fonksiyonu
$r$	Çekirdek çapı
$\gamma$	Yüzey gerilimi
$r_c$	Kritik çap
$\Delta G_{krit}$	Kritik çekirdek oluşumu için gerekli serbest enerji fark fonksiyonu
$J$	Birim zamanda birim hacim için çekirdeklenme hızı
$k$	Boltzmann sabiti
$T$	Sıcaklık
$R$	Gaz sabiti
$N$	Avagadro sayısı
$c$	Konsantrasyon
$c^*$	Verilen sıcaklıktaki denge konsantrasyonu
$v$	Moleküler hacim
$S$	Aşırı doymunluk
$\Delta G_{hom}$	Homojen çekirdeklenme serbest enerji fark fonksiyonu
$\Delta G_{het}$	Heterojen çekirdeklenme serbest enerji fark fonksiyonu
$\theta$	Katı faz ile temas açısı
$\sigma$	Relatif aşırı doymunluk
$h$	Yükseklik
$\Delta\mu$	Kimyasal potansiyel farkı
$\mu_1$	Çözeltinin kimyasal potansiyeli
$\mu_2$	Kristal fazın kimyasal potansiyeli
$\mu_0$	Standart potansiyel
$a$	Aktivite
$T$	Sıcaklık
$N$	Avagadro sayısı
$c$	$r$ boyutundaki çekirdek öncesi tanelerin konsantrasyonu
$\delta$	Çatışmanın buluşma noktasından uzaklığı
$R$	Büyüme hızı
$m$	Katı kütlesi
$A$	Kristalin yüzey alanı
$k_m$	Kütle transfer katsayısı

$k_d$	Difüzyon kütle transfer katsayısı
$k_r$	Yüzey reaksiyon hız sabiti
$C_i$	Kristal-çözelti ara yüzey konsantrasyonu
$K_G$	Toplam kristal büyüme katsayısı
$g$	Toplam kristal büyüme prosesinin mertebesi
$K_{sp}$	Termodinamik çözünürlük çarpımı
$v$	Toplam iyon sayısı
$\Omega$	Çözelti aşırı doymunluğu
$\Delta N$	$\Delta L$ boyut aralığındaki kristal sayısı
$\tau$	Kristalizörde bekleme süresi
$n$	Tane yoğunluğu
$i$	Çekirdek hız mertebesi
$\Delta L$	İki elek arasındaki açıklık farkı
$\Delta w$	Elek fraksiyonu
$M_T$	Süspansiyon yoğunluğu
$\alpha$	Hacim şekil faktörü
$\rho$	Kristal yoğunluğu



## KISALTMA LİSTESİ

---

HAP	Hidroksiapatit
SBF	Sentetik Vücut Akışkanları
MSMPR	Sürekli Reaktör (Mixed Solution Mixed Product Removal)
CSD	Kristal Boyut Dağılımı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
FT-IR	Titreşim Spektroskopisi (Fourier Transform-Infrared Spektromeresi)
UH	Ultrasonik Homojenizatör
BET	Spesifik Yüzey Alanı Ölçümü
LS	Lateks

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Çekirdeklenme şeması .....5
Şekil 2. 2	Çekirdek yarıçapına göre Gibbs serbest enerjisinin değişimi .....6
Şekil 2. 3	Aşırı doymuluğun çekirdeklenme hızına etkisi .....8
Şekil 2. 4	Ters çözünlüklü az çözünebilir tuzların aşırı çözünlük-çözünlük diyagramı..... 11
Şekil 2. 5	Yüzey çekirdeklenme yolu ile kristal büyümesi ..... 14
Şekil 2. 6	Kossel'in öne sürdüğü büyüyen kristal yüzey modeli ..... 16
Şekil 2. 7	Vida bozukluğuyla başlayan spiral büyüme olayı..... 17
Şekil 2. 8	Burton, Cabrera ve Frank aşırı doymuluk-büyüme ilişkisi..... 17
Şekil 2. 9	Kristalizasyonda konsantrasyon itici kuvvetinin etkisi..... 19
Şekil 3. 1	Hidroksiapatitin şematik olarak gösterimi ..... 22
Şekil 3. 2	Hidroksiapatitin c eksenine doğrultusunda kristalle yapısı ..... 22
Şekil 3. 3	Kalsiyum fosfat fazların 37 °C'deki çözünlük izotermi ..... 31
Şekil 4. 1	MSMPR tipi kristalizörün çalışma prensibi..... 35
Şekil 4. 2	Sayı dengesi teorisinin MSMPR tipi reaktörde uygulanması ..... 38
Şekil 5. 1	HAP kristallerinin elde edilmesi için kullanılan sürekli (MSMPR) deney düzeneği..... 41
Şekil 6. 1	Lateks polimeri FT-IR Spektrumu ..... 46
Şekil 6. 2	AS- grubu için farklı polimer konsantrasyonlarında yapılan deneylerin FT-IR Spektrumu..... 47
Şekil 6. 3	Polimer konsantrasyonunun KOH harcanmasına etkisi ( AS grubu )..... 48
Şekil 6. 4	Polimer konsantrasyonunun mikro gözenek hacmine etkisi ( AS grubu ) .. 49
Şekil 6. 5	MSMPR tipi reaktörde elde edilen HAP kristallerinin SEM görüntüleri ( AS- 200 ve AS-10000 ) ..... 50
Şekil 6. 6	Polimer konsantrasyonunun üretilen HAP kristalinin boy ve en değerlerine etkisi ( AS grubu ) ..... 51
Şekil 6. 7	BS- grubu için farklı polimer konsantrasyonlarında yapılan deneylerin FT-IR Spektrumu..... 52
Şekil 6. 8	Polimer konsantrasyonunun KOH harcanmasına etkisi ( BS grubu ) ..... 53
Şekil 6. 9	Polimer konsantrasyonunun mikro gözenek hacmine etkisi ( BS grubu ) .. 54
Şekil 6. 10	MSMPR tipi reaktörde elde edilen HAP kristallerinin SEM görüntüleri ( BS- 200 ve BS-10000 ) ..... 55
Şekil 6. 11	Polimer konsantrasyonunun üretilen HAP kristalinin boy ve en değerlerine etkisi ( BS grubu ) ..... 56

Şekil 6. 12	CS- grubu için farklı polimer konsantrasyonlarında yapılan deneylerin FT-IR Spektrumu.....	57
Şekil 6. 13	Polimer konsantrasyonunun KOH harcanmasına etkisi ( CS grubu ).....	58
Şekil 6. 14	Polimer konsantrasyonunun mikro gözenek hacmine etkisi ( CS grubu ) .	60
Şekil 6. 15	MSMPR tipi reaktörde elde edilen HAP kristallerinin SEM görüntüsü ( CS- 200).....	60
Şekil 6. 16	MSMPR tipi reaktörde elde edilen HAP kristallerinin SEM görüntüsü ( CS- 10000).....	61
Şekil 6. 17	Polimer konsantrasyonunun üretilen HAP kristalinin boy ve en değerlerine etkisi ( CS grubu ) .....	62
Şekil 6. 18	Reaktan konsantrasyonunun harcanan KOH miktarına ..... etkisi ( 200 mg/L ).....	63
Şekil 6. 19	Reaktan konsantrasyonunun HAP kristallerinin boyutuna etkisi..... ( 200 mg/L ) .....	64
Şekil 6. 20	Reaktan konsantrasyonunun HAP kristallerinin spesifik yüzey alanına ve mikro gözenek hacmine etkisi ( 200 mg/L ) .....	65
Şekil 6. 21	Reaktan konsantrasyonunun harcanan KOH miktarına etkisi..... ( 10000 mg/L ) .....	65
Şekil 6. 22	Reaktan konsantrasyonunun üretilen kristalin boy ve en değerlerine etkisi ( 10000 mg/L ).....	66
Şekil 6. 23	Reaktan konsantrasyonunun HAP kristallerinin spesifik yüzey alanına ve mikro gözenek hacmine etkisi ( 10000 mg/L ) .....	67

## ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1	HAP'ın fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri .....	23
Çizelge 3.2	SBF ve CaTris çözeltilerinin kimyasal miktarları .....	27
Çizelge 3.3	Sürelı yayınlarda verilen HAP sentezleme yöntemleri, incelenen parametreler ve partikül boyutları .....	29
Çizelge 6.1	HAP sentezinde kullanılan polimer konsantrasyonları miktarı .....	43
Çizelge 6.2	MSMPR deneylerinde kullanılan reaktan oranları .....	44
Çizelge 6.3	Farklı polimer konsantrasyonlarında yapılan deneyler .....	45
Çizelge 6.4	A grubunda gerçekleştirilen deneylerde harcanan KOH miktarları .....	47
Çizelge 6.5	Farklı polimer konsantrasyonlarında üretilen HAP kristallerinin Spesifik Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /gr) ve Mikro Gözenek Hacmi (mm <sup>3</sup> /gr) ( AS grubu ).....	49
Çizelge 6.6	Polimer konsantrasyonunun kristal boyuta etkisi ( AS grubu ).....	51
Çizelge 6.7	B grubunda gerçekleştirilen deneylerde harcanan KOH miktarları .....	53
Çizelge 6.8	Farklı polimer konsantrasyonlarında üretilen HAP kristallerinin Spesifik Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /gr) ve Mikro Gözenek Hacmi (mm <sup>3</sup> /gr) ( BS grubu ).....	54
Çizelge 6.9	Polimer konsantrasyonunun kristal boyuta etkisi ( BS grubu ).....	56
Çizelge 6.10	C grubunda gerçekleştirilen deneylerde harcanan KOH miktarları .....	58
Çizelge 6.11	Farklı polimer konsantrasyonlarında üretilen HAP kristallerinin Spesifik Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /gr) ve Mikro Gözenek Hacmi (mm <sup>3</sup> /gr) ( CS grubu ).....	59
Çizelge 6.12	Polimer konsantrasyonunun kristal boyuta etkisi ( CS grubu ).....	61
Çizelge 6.13	Reaktan konsantrasyonunun HAP kristallerinin boyutuna etkisi (200 mg/L). .....	63
Çizelge 6.14	Reaktan konsantrasyonunun HAP kristallerinin spesifik yüzey alanı ve mikro gözenek hacmine etkisi (200 mg/L). .....	64
Çizelge 6.15	Reaktan konsantrasyonunun HAP kristallerinin boyutuna etkisi (10000 mg/L). .....	66
Çizelge 6.16	Reaktan konsantrasyonunun HAP kristallerinin spesifik yüzey alanı ve mikro gözenek hacmine etkisi (10000 mg/L) .....	67

## MSMPR TİPİ REAKTÖRDE HİDROKSİAPATİT ÜRETİMİ

Bülent ERAYKUTLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Özlem DOĞAN

Eş Danışmanı: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Bu çalışmada, sürekli reaktörde (MSMPR – Mixed Solution Mixed Product Removal) hidroksiapatit ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HAP) üretimine reaktan konsantrasyonları ve katkı maddesi olarak kullanılan lateks polimer konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir.

Lateks polimer konsantrasyonunun arttırılması, elde edilen HAP kristallerinin mikro gözenek hacimlerinin ve harcanan KOH miktarının artmasına; kristallerin en ve boy değerlerinin ise azalmasına neden olmuştur. Ayrıca başlangıç reaktan konsantrasyonlarının azalması ile birlikte harcanan KOH miktarının arttığı; mikro gözenek hacminin, spesifik yüzey alanının, kristallerin en ve boy değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. HAP kristalleri SEM, BET ve FT-IR analizleri ile karakterize edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Hidroksiapatit, kristalizasyon, MSMPR, polimerik katkı maddesi.

**THE PRODUCTION OF HYDROXYAPATİTE İN THE MSMPR TYPE REACTOR**

Bülent ERAYKUTLU

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

First Advisor: Assist. Prof. Dr. Özlem DOĞAN

Co-Advisor: Prof. Dr. Mualla Öner

In this study, effects of the concentration of reactans and latex polymer which was used as an additive have been examined on product of hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HAP) in a continous reactor (MSMPR – Mixed Solution Mixed Product Removal).

Micro pore volume of crystals and the amount of added KOH increased with increasing latex polymer concentration. Crystal size decreased with increasing latex polymer concentration. In addition, the amount of added KOH increased with decreasing the initial concentration of reactans. Micro pore volume, specific surface area and crystal size decreased with decreasing the initial concentration of reactans. HAP crystals were characterized with SEM, BET and FT-IR.

**Keyword:** Hydroxyapatite, crystalization, MSMPR, polymeric additives.

#### 1.1 Literatür Özeti

Genel formülü  $Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)$  olan apatitler; fosfat mineralleri grubundandırlar. Başlıca apatit mineralleri ise klorapatit ( $Ca_5(PO_4)_3Cl$ ), florapatit ( $Ca_5(PO_4)_3F$ ) ve hidroksiapatit ( $Ca_5(PO_4)_3OH$ ) mineralleridir. Hidroksiapatit  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , kemiğin temel bileşeni olup insan kemik ve dişlerinin inorganik fazını oluşturmaktadır [1]. Yüksek biyouyumluluğa ve kemik iletkenliğine sahip olması sebebiyle biyomedikal malzeme olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir [2, 3].

Kırılan kemiklerin iyileşmesi sürecinde büyük önem taşıyan hidroksiapatit, ayrıca implant yapımında da kullanılmaktadır. Vücuda verilmek istenen maddeler hidroksiapatit ile kaplanarak vücuda daha kolay girebilmektedirler [4].

Kemik dolgu malzemesi olarak toz ya da gözenekli blok şeklinde olan hidroksiapatitten yararlanılmaktadır [5, 6, 7]. Son yapılanlar araştırmalarla birlikte düşük doz içeren ilaçlarda gözenekli hidroksiapatit tabletlerden taşıyıcı eleman olarak yararlanılmıştır [8, 9, 10]. Ayrıca Hidroksiapatitin diğer bir önemli görevi de kemikte var olan boşluğu doldurup boşlukta ödem oluşmasına ve yumuşak dokunun boşluğa girmesini engellemesidir. Kalsiyum ve fosfat dokunun kaynağında da hidroksiapatit yer almaktadır [11, 12].

Literatürde, HAP tozlarının hazırlanmasına yönelik çeşitli uygulamalar bulunmaktadır. Başlıca uygulananlar ise temel de kuru metot ve yaş metot olmak üzere iki metottur. Yaş metotlar kendi içinde kalsiyum fosforların hidrolizi ve çöktürme gibi farklı yöntem

çeşitlerine ayrılabilir. Yaş yöntemler kullanıldığında sıcaklık, pH, reaktif derişimleri vb. değişkenler ürünün özellikleri üzerinde etkileyici bir rol oynamaktadır [13, 14, 15]. Ayrıca HAP tozlarının elde edilmesinde sol-jel, hidrotermal gibi farklı kullanım alanlarına sahip metotlarda bulunmaktadır [16, 17]. Bu çalışma da yararlanılan yaş metot yöntemi hem uygulama kolaylığı [1], hemde yüksek sıcaklıkta çalışan fırınlara ve özel malzemeye ihtiyaç duyulmaması sebebiyle tercih edilmiştir [18].

Laghzizil ve arkadaşlarının (2007) yaptıkları çalışmada etanol-su ortamında üretilen HAP'ın elektriksel özellikleri, termal kararlılık ve yüzey alanı gibi özelliklerine etkisi incelenmiştir. Yapılan bu üretimde HAP'ın geniş bir yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Çalışılan sıcaklık değerinin artırılması ile HAP'ın kristallenme derecesinin arttığı ama yüzey alanının azaldığı belirlenmiştir [19].

Kim ve arkadaşlarının (2004) yaptıkları çalışmada, HAP seramiklerinin mikro yapısına yüksek biyouyumluluğa sahip silikon katkı maddesinin ilavesiyle olan değişiklik incelenmiştir. Silikon ilaveli HAP'ın eşit geçirgenlikte mikro gözeneklere sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen HAP bloğunun elle kırılmayacak kadar dayanıma sahip olduğu bulunmuştur [11].

Gomez-Morales ve arkadaşları (2001), sürekli yöntemle çalışarak stokiyometrik hidroksiapatit çöktürümü üzerine denemeler yapmışlardır. Deneyler 0,45 dm<sup>3</sup> MSMPR reaktörde 400 devir/dk. dönen 3 kanatlı karıştırıcı ile 10 dm<sup>3</sup>'lük iki besleme tankı ve peristaltik pompa ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler N<sub>2</sub> gazı varlığında, Ca/P oranı 1,67 alınarak, 85°C sıcaklıkta ve pH 9 da gerçekleştirilmiştir. Bu şartlar altında HAP kristalleri stokiyometrik oranda ve iğne yapıda elde edilmiştir. Reaktan çözeltisi olarak CaCl<sub>2</sub> içerdiğinde amorf kalsiyum fosfattan HAP kristallerine çok hızlı bir dönüşüm gerçekleşmektedir. Ancak reaktan çözeltisi CaCl<sub>2</sub> yerine Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kullanıldığında amorf kalsiyum fosfattan – HAP'a dönüşümünün olması geçici bir engelle uğramaktadır [20].

Dejeu ve arkadaşları (2010), çöktürme sonucu üretilen HAP kristallerinin büyüme hızını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, Ca<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> reaktan olarak kullanılmış ve 0,5 L'lik reaktörde 20°C ve 50°C'de farklı besleme konsantrasyonlarında HAP üretimi yapılmıştır. Deneylerde kullanılan Ca/P oranları farklı seçilerek ve konsantrasyon oranı



düşürölüp Ca/P oranı 1,67'ye yaklaştırılarak gerçekleştirilmiştir. Düşük Ca/P oranlarında (Ca/P oranı 1,67'ye yaklaşıırken) çekirdeklenme hızı düşük, büyüme hızı ise daha hızlı olmuştur. Deneilerin sonucunda ise, kristal boyut dağılımının besleme konsantrasyonları ve sıcaklığa çok bağımlı olduğu belirlenmiştir. Buna bağılı olarakta, küçük partiküllerin yüksek sıcaklık ve aşırı doygunluklarda elde edilebileceğı belirlenmiştir. Çünkü, büyüme hızı aşırı doygunluk ile artarken, bozunma hızı da daha yüksek karıştırma hızlarında artmaktadır [21].

Epple ve arkadaşları (2002), bilgisayar kontrollü sürekli bir reaktörde sulu çözeltilerin hızlı karıştırılması yoluyla amorf hidroksiapatit elde etmişlerdir. Bu çalışmada; karıştırma hızı, pH, sıcaklık, çözelti kompozisyonu ve aşırı doygunluk gibi reaksiyon değişkenleri devamlı kontrol edilmiştir. Yapılan deneylerin sonucunda katı oluşumu iki proste incelenmiştir. Birinci proste çözeltiden çöktürme (katı fazın oluşumu) ve ikincisinde ise kristalizasyondur. Çalışmada, 5°C ve 60°C de yapılan deneylerde sıcaklık artışıyla beraber kristalinite değerin de arttığı görülmüştür. Bunun yanı sıra reaksiyon süresinin uzatılmasında kristalinite değerin arttırmıştır [22].

## **1.2 Tezin Amacı**

Bu çalışmada, HAP ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) kristalleri sürekli reaktör (MSMPR – Mixed Solution Mixed Product Removal) kullanılarak üretilmiştir. HAP üretimine reaktan konsantrasyonları ve katkı maddesi olarak kullanılan lateks polimer konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Elde edilen kristaller SEM, partikül boyut dağılımı ve spesifik yüzey alanı analizleri ile karakterize edilmiştir.

## **1.3 Hipotez**

Hidroksiapatitin sürekli reaktörde (MSMPR – Mixed Solution Mixed Product Removal) üretiminde reaktan konsantrasyonları ve ilave edilen katkı maddesinin konsantrasyonu değiştirilirse oluşan kristallerin boyutları ve spesifik yüzey alanları değişecektir.

## BÖLÜM 2

---

### KRİSTALİZASYON

Katı oluşumuyla sıvının saflaşmasını sağlayan ayırma proseslerinden biri de kristalizasyondur. Aynı zamanda bir çözelti veya moleküllerin dış yüzeylerinde yansıtılan normal hücre yapısının katı faza dönüştüğü bir partikül meydana gelmesi prosesi de kristalizasyon olarak adlandırılır. Diğer bir deyişle kristalizasyon kendinden bir araya gelen moleküler yapılanma prosesi olarakta adlandırılabilir. Aşırı doymunluk, pH, sıcaklık, karıştırma ve katkı maddesinin ilavesi kristalizasyonu etkileyen önemli değişkenler olarak kabul edilebilir.

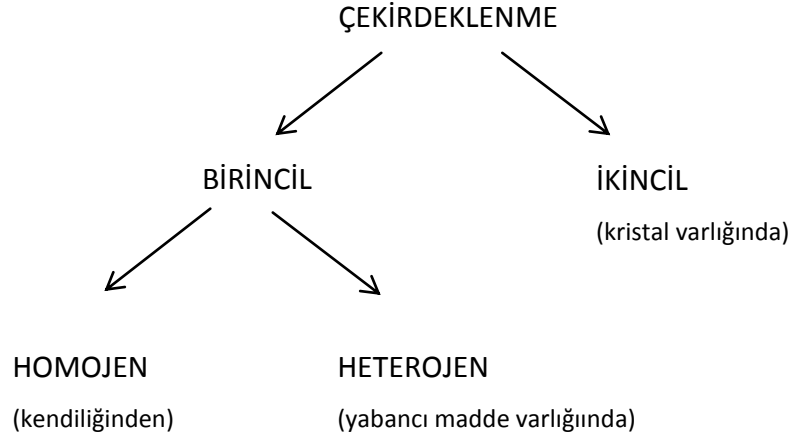
Kristalin oluşumu sırasında;

- Partikül sayısı artar buna bağlı olarak küme büyür ve embriyo meydana gelir.
- Doyma derecesine bağlı olarakta embriyoların büyümesiyle çözelti ile termodinamik dengeye gelir ve çekirdek oluşur.
- Çekirdekler büyüyerek kristal oluşumu sağlanır.

#### 2.1 Çekirdek Oluşum Prosesi

Aşırı doymun eriyik çözelti veya buhardaki molekül veya iyonların kümelenerek geçerli bir boyut kazanmasıyla çekirdek oluşumu meydana gelmektedir. Somut kristal üretmek için ardarda büyüyen, sadece birkaç nanometre boyutunda olabilen ve ilk oluşan embriyoya çekirdek denmektedir. Aşırı soğuma veya aşırı doymunluk ve çözeltilde safsızlıkların var olması, çekirdeğin oluşumunu ve büyüme hızını etkileyen faktörler

olarak kabul edilebilir [23]. Çekirdek oluşumunun şema halinde gösterimi Şekil 2.1'de gösterilmiştir [24].



Şekil 2.1 Çekirdeklenme şeması [38]

### 2.1.1 Birincil Çekirdeklenme

Çekirdeklenmenin klasik bir hali olup, yüksek aşırı doymunluk seviyelerinde meydana gelmektedir. Bundan dolayı, tohumun olmadığı ve çökeltinin kristalizasyonunda daha çok rastlanılmaktadır. Homojen çekirdeklenme (çözelti içerisinde herhangi bir katı yüzeyin olmadığı) ve heterojen çekirdeklenme (çözelti içerisinde yabancı katı yüzeyin bulunduğu) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

#### 2.1.1.1 Homojen çekirdeklenme

Aşırı doymun çözeltiden belirli bir aşırı doymunluk seviyesine ulaştıktan sonra çekirdeklerin kendiliğinden oluşması homojen çekirdeklenme olarak bilinmektedir.

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v \quad (2.1)$$

Burada:  $\Delta G$ , çözelti içinde çözünen maddenin küçük katı tanecikleri ve çözünen arasında toplam serbest enerjisi değişimi;  $\Delta G_v$ , embriyonun oluşumu sebebiyle meydana gelen serbest enerji değişimi;  $\Delta G_s$ , yeni yüzey yaratmaya duyulan ihtiyaçtan dolayı meydana gelen serbest enerji değişimidir.

$\Delta G_s$  pozitif bir değerdir ve  $r^2$  ile orantılı bir büyüklüktür. Aşırı doygun çözelti içinde  $G_v$ ,  $r^3$ 'le orantılı negatif bir değerdir. Bundan dolayı;

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad (2.2)$$

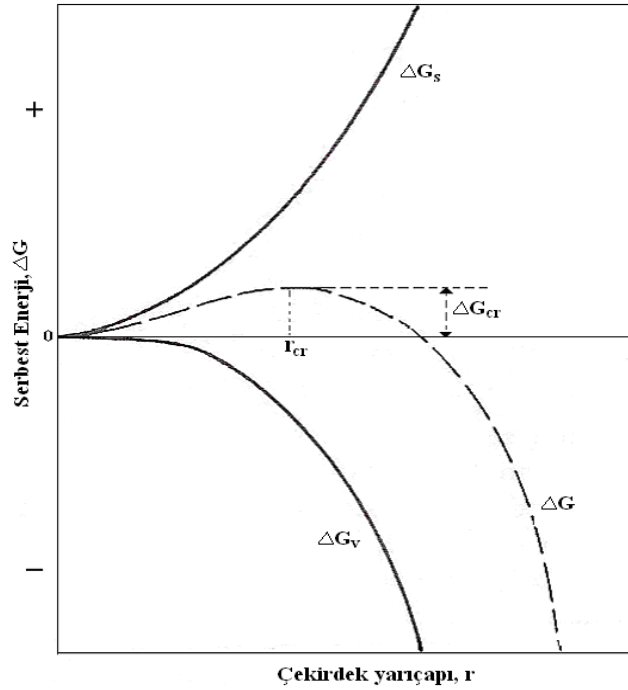
Yüzey ve hacim serbest enerjileri ile çekirdek çapları arasındaki değişim Şekil 2.1'de gösterilmektedir. Şekilden de anlaşılacağı gibi serbest enerjide azalmaya sebep olanlar kritik çaptan daha büyük çekirdek öncesi tanelerdir. Kritik çap denklem (2.2)'nin türevinin alınmasıyla aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 8\pi r_c \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v = 0 \quad (2.3)$$

$$r_c = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.4)$$

Denklem (2.4)'ten bulunan  $\Delta G_v$  ifadesi Denklem (2.2)'de yerine koyulursa aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\Delta G_v = +\frac{4}{3} \pi r_c^3 \gamma \quad (2.5)$$



Şekil 2. 2 Çekirdek yarıçapına göre Gibbs serbest enerjisinin değişimi [24]

Denklem (2.2) ve (2.4)'den denklem (2.6) elde edilmektedir.

$$\Delta G_{krit} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (2.6)$$

Kristal yapının boyutu, aşırı doymun bir çözültideki yeni oluşmuş kristal kafes yapısının davranışını da etkilemektedir. Bu kafes yapısı büyüyebilir ya da çözünebilir. Bunun yanında proses tanecik serbest enerjisinde azalma olurken,  $r_c$ 'den küçük tanecikler, serbest enerjideki azalmayı gerçekleştirmek için çözünür ya da eğer tanecik aşırı doymun buhar içinde sıvı ise buharlaşabilir. Aynı şekilde  $r_c$ 'den büyük tanecikler büyümeye devam eder.

Birim zamanda birim hacim için çekirdeklenme hızı J, Arrhenius reaksiyon hız eşitliğinden açıklanabilmektedir.

$$J = A \cdot \exp(-\Delta G_{krit}/kT) \quad (2.7)$$

Burada k, Boltzmann sabiti, molekül başına gaz sabiti ( $1.3805 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} = R/N$ , R gaz sabiti= $8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ve  $N = \text{Avogadro sayısı} = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).

Çekirdek öncesi tanelerin büyümesi Gibbs-Thompson tarafından geliştirilen denklem (2.8) ile açıklanabilmektedir.

$$\ln\left(\frac{c}{c^*}\right) = \ln S = \frac{2\gamma v}{kTr} \quad (2.8)$$

Burada;

$c = r$  boyutundaki çekirdek öncesi tanelerin konsantrasyonu,

$v =$  moleküler hacimdir.

$$\Delta G_v = \frac{2\gamma}{r} = \frac{kT \ln S}{v} \quad (2.9)$$

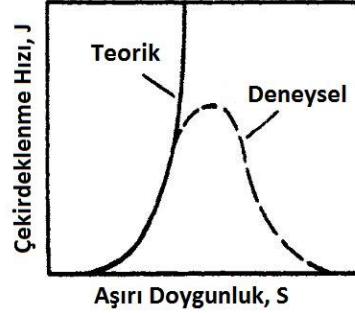
Denklem (2.6)'dan;

$$\Delta G_{krit} = \left(\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3(kT \ln S)^2}\right) \quad (2.10)$$

ve denklem (2.7)'den

$$J = A \cdot \exp\left(-\frac{16\pi h \gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2}\right) \quad (2.11)$$

Denklem (2.11)'e göre çekirdeklenme hızı üç temel parametreye bağlıdır; sıcaklık, T, aşırı doymuluk, S, ve ara yüzey gerilimi,  $\gamma$ .



Şekil 2. 3 Aşırı doymuluğun çekirdeklenme hızına etkisi [24]

Denklem (2.11)'in meydana getirdiği grafik Şekil 2.3'de bir eğriyle gösterilmektedir. Bu eğridende anlaşılacağı üzere aşırı doymuluk bazı kritik seviyelere ulaştığı andan itibaren çekirdeklenme hızında hızlı bir artış görülmektedir.

Çekirdeklenme hızı atarsa aşırı doymulukta da artış olmaktadır. Ancak bu artış maksimum bir noktaya geldiğinde hızlı bir düşüş eğiliminde olmaktadır. Bunun sebebini Tamman [25], aşırı doymuluğun hızlı artışıyla viskozitenin de hızla bir şekilde artacağını açıklayabilmiştir. Turnbull ve Fisher [26] ise bu davranışı denklem (2.11)'e viskozite terimi ekleyerek aşağıda olduğu gibi belirtmişlerdir.

$$J = A' \cdot \exp\left(-\frac{16\pi \gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2} + \frac{\Delta G'}{kT}\right) \quad (2.12)$$

### 2.1.1.2 Heterojen Çekirdeklenme

Yabancı bir çekirdek ya da yüzey varlığında meydana gelen ve düşük aşırı doymuluk seviyelerinde önemli bir hal alan çekirdeklenme türüdür. Buna karşılık, çoğu zaman homojen ve heterojen çekirdeklenmenin ayırt edilmesi zordur [23]. Volmer [27], serbest enerji düşüşünün katı faz ile temas açısına bağlı olduğunu aşağıda bulunan eşitliklerle açıklayabilmiştir.

$$\Delta G_{\text{hom}} = \varphi \Delta G_{\text{het}} \quad (2.13)$$

$$\varphi = 1/4(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad (2.14)$$

### 2.1.2 İkincil Çekirdeklenme

İkincil çekirdeklenme, kristal varlığında gerçekleşen çekirdeklenme türüdür. Bu kristaller çekirdeklenme olayını hızlı hale getirmesinden dolayı ikincil çekirdeklenme birincil çekirdeklenmeye göre daha düşük aşırı doymunluk seviyelerinde gerçekleşmektedir. İkincil çekirdeklenmede gerçekleşen mekanizmalar aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir [24, 28]:

- Başlangıç üremesi: Yeni oluşan tohum kristalinin üzerinden ayrılan kristalin tozlarıyla başlayan çekirdek üremesidir.
- Temas Çekirdeklenmesi: Kristallerin birbirleriyle veya kristalizörün parçalarıyla etkileşiminden meydana gelen karmaşık bir çekirdeklenme prosesidir.
- Çoklu kristal üremesi: Zayıf polikristalinlerin kütesinin ayrılmasıyla gerçekleşen çekirdek üremesidir.
- Aşınma ve çarpışma: Çok yüksek karıştırma hızlarında çarpışma etkisiyle kırılan kristallerin yeni çekirdeklenme merkezleri oluşturmasıyla gerçekleşen çekirdeklenme çeşididir.
- İğne üremesi: Zayıf kristal oluşumlarının kopmasıyla oluşan çekirdeklenmedir.

### 2.2 Çözünürlük

100 gr çözücüyü belirli sıcaklık ve basınçta doymuş hale getiren maddenin gram cinsinden miktarına o maddenin çözünürlüğü adı verilmektedir [23].

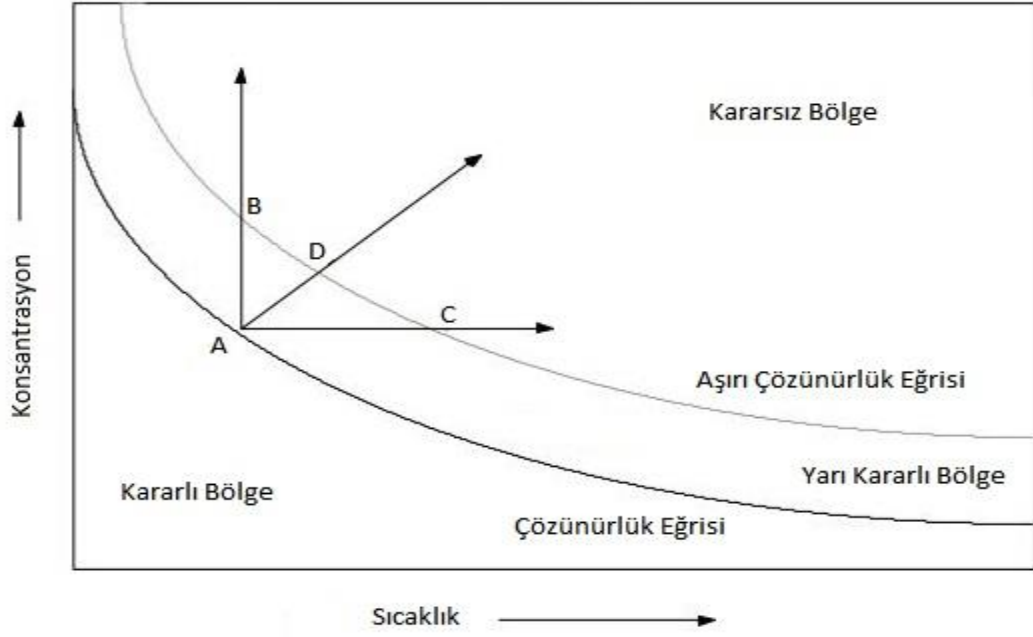
Gibbs 1879 yılında, heterojen maddelerin denge durumları için termodinamik koşullarını formülasyon haline getirmeye başlamıştır. Yeni fazın kritik çekirdeği olduğu zaman, ana fazın kararlılığı zayıflamaktadır, çünkü kristal çekirdeğin boyutundaki hafif bir artış çekirdekteki bu artışı sürdürme hali içinde olmasını sağlamaktadır. Bu davranış, yapılan çalışmalarda çekirdeklenmeyi takip ettiği kristal büyümesini içeren kristalizasyon proseslerine uygulamak için belirlenmiştir [29].

Çözünürlük, tane büyüklüğüne ve basınca da bağlı olmakla beraber esas olarak sıcaklığa bağlıdır. Özellikle iki faktörün çözünürlüğe etkisi önemsenecek kadar azdır. Dolayısıyla mevcut koşullar altında sıcaklıkta herhangi bir değişim olmadığı sürece katı ile sıvı faz arasında herhangi bir kütle aktarımı gerçekleşmez. Sıvı fazdan katı faza bir kütle aktarımı yapabilmek için bir itici kuvvete ihtiyaç vardır. Bu kuvvette, çözelti konsantrasyonunun kristal yüzey sınırındaki doymuş çözeltiden daha düşük yani aşırı doymuş olması anlamına gelmektedir. Aşırı doymuş bir çözelti, dengede olan bir çözelti olmadığından söz konusu çözeltinin denge durumuna erişmesi sadece kristalizasyon ile mümkün olmaktadır [30].

Sıcaklık-çözünürlük özellikleri ters olma özelliğine sahip olan az çözünebilir tuzların çözünürlük diyagramı Şekil 2.2'de verilmektedir. A noktasında çözünen madde kendisini çevreleyen katı faz ile denge durumundadır (doymuş çözelti). AB çizgisi (sabit sıcaklıkta konsantrasyon değişimi), AC çizgisi (sabit konsantrasyonda sıcaklık değişimi) ya da AD çizgisi (konsantrasyon ve sıcaklık değişimi) ile bu denge durumu etkilenmektedir. Çözeltinin tekrar denge ulaşabilmesi için çözünen maddenin fazlası çökecektir. Bunun yanı sıra kabuk oluşumuna sebep olan az çözünebilir tuzların pek çoğunun aşırı doymuş çözeltileri sonsuz zaman süresinde kararlı durumdadır. Çözünürlük eğrisi ve aşırı çözünürlük eğrisi arasında kalan bölüm ise yarı kararlı bölge olarak adlandırılmaktadır. Bu bölgede kendiliğinden çökme olmaz. Ancak aşırı kristal ilavesi ile aşırı kristal üzerinden kristalin büyümesi meydana gelebilir.

Dengede anında eşik değerden fazla sapma olursa aşırı çözünürlük eğrisine ulaşılır ve gecikme zamanı gözlenerek ya da gözlenmeden kendiliğinden çökme gerçekleşmektedir. Ortamda yabancı partiküllerin bulunması, karıştırma hızı, sıcaklık ve pH gibi pek çok faktör aşırı doymuşluk eğrisini değiştirebilen parametrelerdir [48].





Şekil 2. 4 Ters çözünürlüklü az çözünebilir tuzların aşırı çözünürlük- çözünürlük diyagramı [48]

### 2.2.1 Aşırı Doymuluk Kavramları

Belirli sıcaklıkta katı fazıyla termodinamik olarak dengede olan çözeltilere doymun çözeltiler denmektedir. Denge doymunluğu miktarından daha fazla katı çözmüş olan çözeltilere ise aşırı doymun çözeltiler denir.

Aşırı doymunluk ifadeleri içi yaygın olarak kullanılan ifadeler;

$\Delta c$ = konsantrasyon itici gücü,

$S$ = aşırı doymunluk oranı,

$\sigma$  =mutlak ve relatif aşırı doymunluk olarak adlandırılan bir değer,

$100 \sigma$  =aşırı doymunluk yüzdesidir [23, 24].

$$\Sigma = S - 1 = \frac{\Delta c}{c^*} = \frac{c}{c^*} - 1 \cong \ln\left(\frac{c}{c^*}\right) \quad (2.15)$$

Bu eşitlikte,

$c$ =çözelti konsantrasyonu,

$c^*$  = verilen sıcaklıktaki denge doymunluğudur.

1. durum olan çözeltinin kimyasal potansiyeli ile 2. durum olan kristal fazın kimyasal potansiyeli arasındaki fark ( $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_2$ ) kristalizasyon prosesi için gerekli olan temel itici kuvvet olarak adlandırılmaktadır.

Standart potansiyel  $\mu_0$ , kimyasal potansiyel  $\mu$  ve aktivite  $a$  terimleriyle aşağıdaki gibi açıklanabilmektedir.

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a \quad (2.16)$$

Burada  $R$  gaz sabiti,  $T$  ise mutlak sıcaklıktır.

Kristalizasyon prosesi için temel boyutsuz itici kuvvet aşağıdaki eşitlikte ifade edilmektedir.

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \ln\left(\frac{a}{a^*}\right) = \ln S \quad (2.17)$$

Burada  $a^*$  doymuş çözeltinin aktivitesi,  $S$  ise aşırı doymunluktur.

Elektrolit çözeltiler için iyonik aktiviteyi kullanmak daha uygun olmaktadır.  $v$  moleküler hacim ise, denklem (2.17) aşağıdaki eşitlikte ifade edilmektedir.

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = v \ln S_a \quad (2.18)$$

Bunlara alternatif olarak aşırı doymunluk ifadesi;

$$\sigma_a = S_a - 1 \quad (2.19)$$

ve (2.18) denkleği,

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = v \ln(\sigma_a + 1) \quad (2.20)$$

şeklinde yazılır.

Düşük aşırı doymunluk değerleri için ( $\sigma_a < 0,1$ )

$$\frac{\Delta\mu}{RT} \approx v \sigma_a \quad (2.21)$$

ifadesi geçerli bir yaklaşımdır.

## **2.3 Kristal Büyümesi**

### **2.3.1 Kristal Büyüme Teorileri**

Kritik partikül boyutunu aşan çekirdek, aşırı doymun bir ortamda görünebilir kristal yapılara doğru büyümeye başlar. Bu kristal büyümesine ait bazı mekanizma türleri aşağıdaki birkaç başlık altında toplanabilir [24].

#### **2.3.1.1 Yüzey Enerji Teorileri**

Bir sıvı damlası; yüzey serbest enerjisi ve yüzey alanı minimum değerinde olduğunda en kararlı halindedir. Gibbs [29] 1878 yılında bu ilkedden yola çıkarak, kristallerin minimum yüzey serbest enerjisine sahip olacak şekilde büyüdüklerini belirtmiştir. Bu teorini, tam olarak kabul edilmemesine rağmen çok az kullanılmaktadır.

#### **2.3.1.2 Adsorpsiyon Tabakası Teorileri**

Bu teori Volmer ya da Gibbs-Volmer teorisi olarakta adlandırılıp termodinamik esaslara dayanmaktadır [31]. Kristal yüzeyine gelen kristallenecek olan katı maddesi hemen kristal kafesine içerisine girmez. İlk önce serbestlik derecesinden birini kaybeder ve daha sonra kristal yüzeyi boyunca serbest halde dolaşır. Bu olay yüzey difüzyonu olarak adlandırılmaktadır. Böylece yüzeydeki tabaka ile çözelti arasında dinamik bir denge oluşmaktadır. Adsorpsiyon tabakası 1 nm ile 10 nm arasında bir kalınlığa sahip olan üçüncü faz olarak da adlandırılmaktadır. Ayrıca kristal büyümesi ve ikincil çekirdeklenmede önemli rol oynamaktadır.

Atomlar, iyonlar ve moleküller çekim kuvvetlerinin en aktif olduğu merkezlerden kristal kafesine bağlanırlar. İdeal şartlarda bu bağlanma, tüm yüzey kaplanıncaya kadar devam etmektedir (Şekil 2.5a ve Şekil 2.5b). Kristal yüzeyi büyümeye başlamadan önce düz yüzey üzerinde kristalizasyon merkezi oluşması gerekmektedir (Şekil 2.5c). Bu durum Gibbs-Volmer teorisine göre iki boyutlu çekirdek oluşumu olarak adlandırılmaktadır [24].

Kritik çapta iki boyutlu çekirdek ve İki boyutlu çekirdeklenme oluşumu için ihtiyaç duyulan olan enerji, üç boyutlu homojen çekirdeklenmenin açıklamasına benzer olarak aşağıdaki eşitlikte olduğu gibi yazılabilir.

$$\Delta G = a\gamma + v\Delta G_v \quad (2.22)$$

Burada;

a= çekirdek alanı,

v=hacmini ifade etmektedir. Bu çekirdek r çapında ve h yüksekliğinde dairesel bir disk ise;

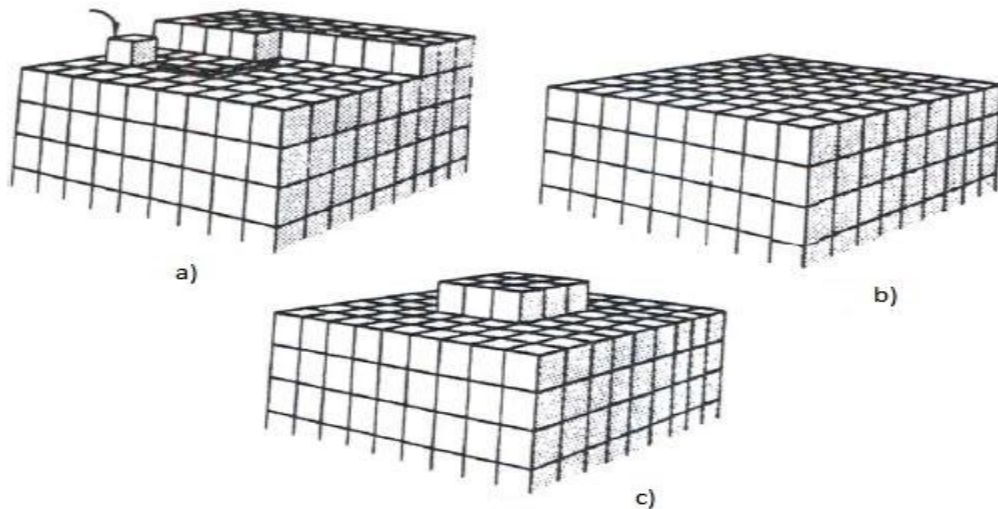
$$\Delta G = 2\pi r h \gamma + \pi r^2 h \Delta G_v \quad (2.23)$$

Kritik çapın bulunması için 2.23 eşitliğindeki ifadenin çapa göre türevi alınırsa;

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 2\pi r h \gamma + \pi r^2 h \Delta G_v = 0 \quad (2.24)$$

$$r_c = -\frac{\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.25)$$

olarak bulunur.



Şekil 2. 5 Yüzey çekirdeklenme yolu ile kristal büyümesi a) istenen pozisyona hareket, b) kaplanmış yüzey, c) yüzey çekirdeklenmesi [24]

Diğer bir ifadeyle, iki boyutlu çekirdek kritik çapı, aynı koşullar altında oluşan üç boyutlu çekirdek kritik çapının yani denklem (2.4) de verilen eşitliğin yarısına eşittir.

Benzer olarak,

$$\Delta G_{krit} = -\frac{\pi h \gamma^2 v}{\Delta G_v} \quad (2.26)$$

$\Delta G_v$ 'nin negatif değerleri için bu ifade (denklem (2.9)'da verildiği gibi),

$$\Delta G_{krit} = -\frac{\pi h \gamma^2 v}{kT \ln S} \quad (2.27)$$

şeklini alır.

Aynı şekilde Arrhenius reaksiyon hız eşitliği iki boyutta çekirdek oluşumu için,

$$J' = B \cdot \exp(-\Delta G_{krit}/kT) \quad (2.28)$$

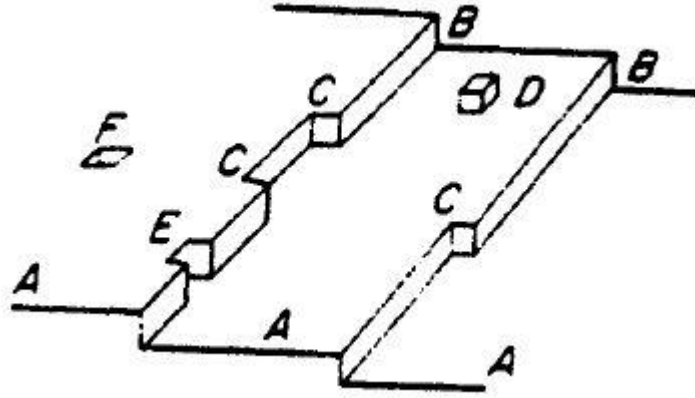
ya da,

$$J = B \cdot \exp\left(-\frac{\pi h \gamma^2 v}{k^2 T^2 \ln S}\right) \quad (2.29)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Genelde iki boyutlu çekirdeklenmenin meydana gelebilmesi için yüksek oranda aşırı doymunluk gerekmektedir. Ancak eşit şartlar altında üç boyutlu çekirdek oluşumu için, bundan biraz daha az bir değer gerekmektedir.

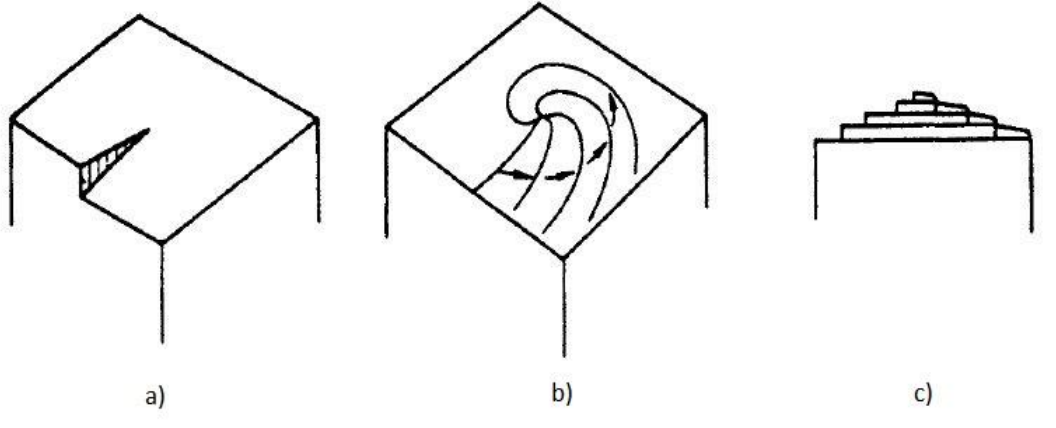
Kossel'in 1934 yılında öne sürdüğü model (büyüyen kristal yüzeyi modeli) Şekil 2.6'da gösterilmiştir [32]. Verilen modele göre mono atomik yüksekliğin basamaklarının hareket etmesiyle, bir ya da daha fazla köşeli (kink) düz kristal yüzeyi oluşmaktadır. Buna ilaveten; kristal yüzeyde, yüzeydeki boşluklar ve basamaklarda dağınık bir şekilde adsorplanan büyüme birimleri (atomlar, moleküller ya da iyonlar) olacaktır. Bu büyüme birimlerinin en kolay kristal yüzeye katılmaları köşelerin bulunduğu yerlerde olmaktadır. Köşe basamak boyunca hareket eder ve yüzey tamamlanmış olur. Yeni bir basamak yüzey çekirdeklenmesiyle oluşturulabilir ve bu sıklıkla köşelerde başlar.



Şekil 2. 6 Kossel'in öne sürdüğü büyüyen kristal yüzey modeli, (A) düz yüzeyler, (B) basamaklar, (C) köşeler (kinks), (D) yüzeyde adsorplanan büyüme birimleri, (E) uç boşlukları ve (F) yüzey boşlukları [32]

Bir kristaldeki en hızlı büyüme, kristalin bütün yüzleri tamamen köşelerle (kink) çevriliyken olmaktadır ve böylece teorik maksimum büyüme hızı tahmin edilebilmektedir. Ancak herhangi bir zaman aralığında, köşe sayısının bu kadar yüksek değerde olması oldukça zordur. Ama, birçok kristal yüzeyi düşük aşırı doymunluk oranlarında da oldukça hızlı oranlarda büyüyebilir. Bu durumda aşırı doymunluğun orta seviyelerinden düşük seviyelerine gerilerken ki kristal büyümesi için Kossel'in öne sürdüğü model yetersiz kalmaktadır [24].

Frank 1949 yılında yapmış olduğu bir çalışmada; belirli bir noktada yüzeyde vida şeklindeki bozuklukların (screw dislocation) var olduğunu göstermiş, bu bozuklukların büyüme için gerekli basamakları oluşturabilmede yeterli olabileceğini ve bu basamakların kendilerini bu noktada spirallere dönüştürerek tamamladığını belirtmiştir (Şekil 2.7). Gerçek kristallerdeki yüzeyde var olan bu bozukluklar, büyüme prosesi için bir ihtiyaç olmaktadır ve konsantrasyonlarına kritik olarak bağlı değildir [33].



Şekil 2.7 Vida bozukluğuyla başlayan spiral büyüme olayı [24]

Burton, Cabrera ve Frank adlı bilim adamları ise 1951 yılında aşırı doymunluk seviyesine bağlı kinetik bir büyüme teorisi geliştirmişlerdir [24, 33]. Bilim adamları Boltzman istatistiklerini, geliştirdikleri teoriye uygulayarak herhangi bir aşırı doymunluk seviyesinde büyüme hızını bulabilmişlerdir.

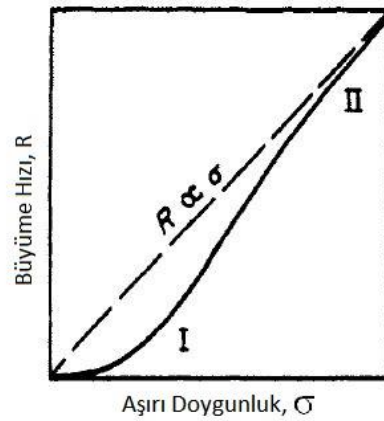
$$R = A\sigma^2 \tanh(B/\sigma) \quad (2.30)$$

Burada;

R= büyüme hızı,

$\sigma$ = aşırı doymunluk,

A ve B ise sıcaklığa bağlı karmaşık sabitlerdir.



Şekil 2. 8 Burton, Cabrera ve Frank aşırı doymunluk-büyüme ilişkisi [24]

Şekil 2.8'de görüldüğü gibi düşük aşırı doymunlukta  $\sigma^2 \propto R$  olurken, ancak yüksek aşırı doymunlukta  $\sigma \propto R'$ dir. Diğer bir ifadeyle aşırı doymunluk oranı arttıkça ifade parabolik büyümeden lineer büyümeye doğru değişme göstermektedir.

### 2.3.1.3 Difüzyon-Reaksiyon Teorileri

Noyes ve Whitney bu teorinin temelini atmışlardır [34]. Bu iki bilim adamının teorisine göre kristalizasyon, çözünmenin tam tersi bir prosestir. Ayrıca bu iki prosesin hızlarını da katı yüzeyi ve çözelti kütlesindeki konsantrasyon farkı türünden tanımlamış ve aşağıdaki bulunan eşitliklerle belirtmişlerdir.

$$\frac{dm}{dt} = k_m A (C - C^*) \quad (2.31)$$

Burada;

m: t zamanında biriken katı kütlesi

A: kristalin yüzey alanı

C: çözelti konsantrasyonu

C\* : denge doymunluk konsantrasyonu

k<sub>m</sub>: kütle transfer katsayısı

Bu teoriye göre büyüyen kristal yüzeyinde, bitişik ve durgun bir film tabakası bulunmaktadır. Bu durumda Nernst 2.31'deki eşitliği kullanarak aşağıdaki duruma getirmiştir [35].

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{\delta} A (C - C^*) \quad (2.32)$$

Burada;

D= çözünenin difüzyon katsayısı,

δ= difüzyon yolunun uzunluğudur.

Katı sıvı oranı, doymun film tabakasının kalınlığını etkilemektedir ve 150 mikrometre kalınlığa kadar olan film tabakaları durgun ortamda sabit kristal üzerine oluşabilir. Ancak bu kalınlık değerleri, karıştırmalı sistemlerde hemen hemen sıfır değerini alıt, bu



da büyüme hızının sonsuza gitmesine sebep olur. Bu sebepten dolayı, difüzyon olayı tek başına büyüme mekanizmasını açıklamak için yeterli değildir.

Berthoud ve Valetton ise kristal büyüme teorisini farklı bir şekilde geliştirmişlerdir. Buna göre kütle depolanması; reaksiyon kademesi ve difüzyon prosesi olarak iki adımda gerçekleşmektedir. İlk adım (difüzyon prosesi), çözüldüden katı yüzeyine moleküllerin difüzyon yolu ile aktarılmasıyla gerçekleşmektedir. İkinci adım (reaksiyon kademesi) ise, bu moleküllerin kristal kafesine girmesini birinci dereceden reaksiyon ile açıklayan durumdur. Daha sonra yapılan araştırmalar reaksiyon kademesinin birinci dereceden daha farklı olduğunu göstermiştir. Belirtilen bu iki adım farklı konsantrasyon itici kuvvetleri altında oluşmaktadır ve aşağıda bulunan denklemlerle açıklanabilmektedir [36, 37].

$$\frac{dm}{dt} = k_d A (C - C_i) \text{ (Difüzyon)} \quad (2.33)$$

$$\frac{dm}{dt} = k_r A (C_i - C^*)^r \text{ (Reaksiyon)} \quad (2.34)$$

Bu iki denklemde kullanılan,

$k_d$ : difüzyon kütle transfer katsayısı

$k_r$ : yüzey reaksiyon hız sabiti

$C_i$ : kristal-çözelti ara yüzeyi konsantrasyonudur.

Difüzyon reaksiyon adımlarının şematik gösterimi Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2. 9 Kristalizasyonda konsantrasyon itici kuvvetinin etkisi [24]

Denklem (2.33) ve denklem (2.34)'ün ara yüzey konsantrasyonlarını içermesinden ve bu konsantrasyonların ölçüm zorluğundan dolayı pratikte uygulanması oldukça zordur. Bundan dolayı, toplam konsantrasyon farkı göz önüne alınarak ( $C - C^*$ ), ölçümü daha kolay olup  $C_i$  konsantrasyonu dikkate alınmamaktadır. Kristalizasyon için, toplam itici kuvvete dayanan genel eşitlikler aşağıdaki gibi yazılmaktadır.

$$\frac{dm}{dt} = K_G A (C - C^*)^g \quad (2.35)$$

$$K_G = \frac{k_r k_d}{k_r + k_d} \quad (2.36)$$

Burada;

$K_G$ =toplam kristal büyüme katsayısı,

$g$ = toplam kristal büyüme prosesinin derecesidir.

Bir çok inorganik tuzun sulu çözeltilerinden kristalizasyonunda toplam büyüme hız derecesi ( $g$ ), 1 ve 2 aralığında olmaktadır. Böylece hız eşitlikleri aşağıda olduğu gibi yazılabilir [24].

$$R_G = \frac{1}{A} \cdot \frac{dm}{dt} = k_d (C - C_i) \text{ (difüzyon)} \quad (2.37)$$

$$= k_r (C_i - C^*)^r \text{ (reaksiyon)} \quad (2.38)$$

$$= K_G (C - C^*)^g \text{ (toplam)} \quad (2.39)$$

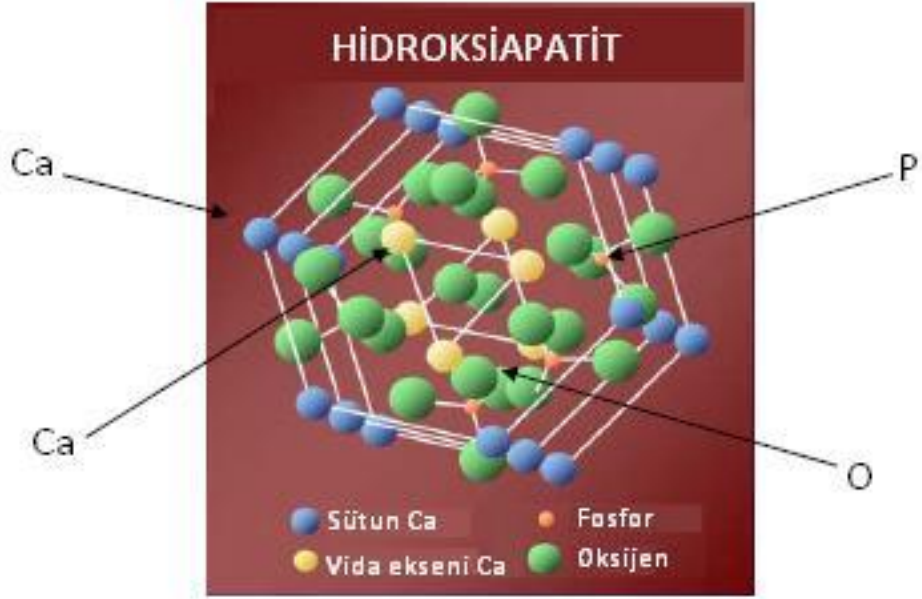
### HİDROKSİAPATİT

#### 3.1 Hidroksiapatit'in Yapısı ve Özellikleri

Apatitlerin kimyasal formülü  $Ca_{10}(PO_4)_6X_2$ 'dir ve fosfat mineralleri grubundandırlar. Kalsiyum fosfat grubunun en kararlı olarak bilinen yapısı hidroksiapatittir (HAP). Hidroksiapatitin (HAP) formülü  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  olmasına karşın, biyolojik apatitler daha çok miktarda  $CO_3^{-2}$  olmak ile beraber az miktarda  $Mg^{+2}$ ,  $Na^+$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $HPO_4^{-2}$ ,  $F^-$  ve  $Cl^-$  gibi elementleri de içermektedirler. Bu yüzden kemiğin yapısının daha uygun kimyasal formülü  $(Ca,X)_{10}(PO_4,CO_3,Y)_6(OH,Z)_2$  şeklinde (X katyonları, Y ve Z anyonları ifade eder) gösterilebilir [39-43].

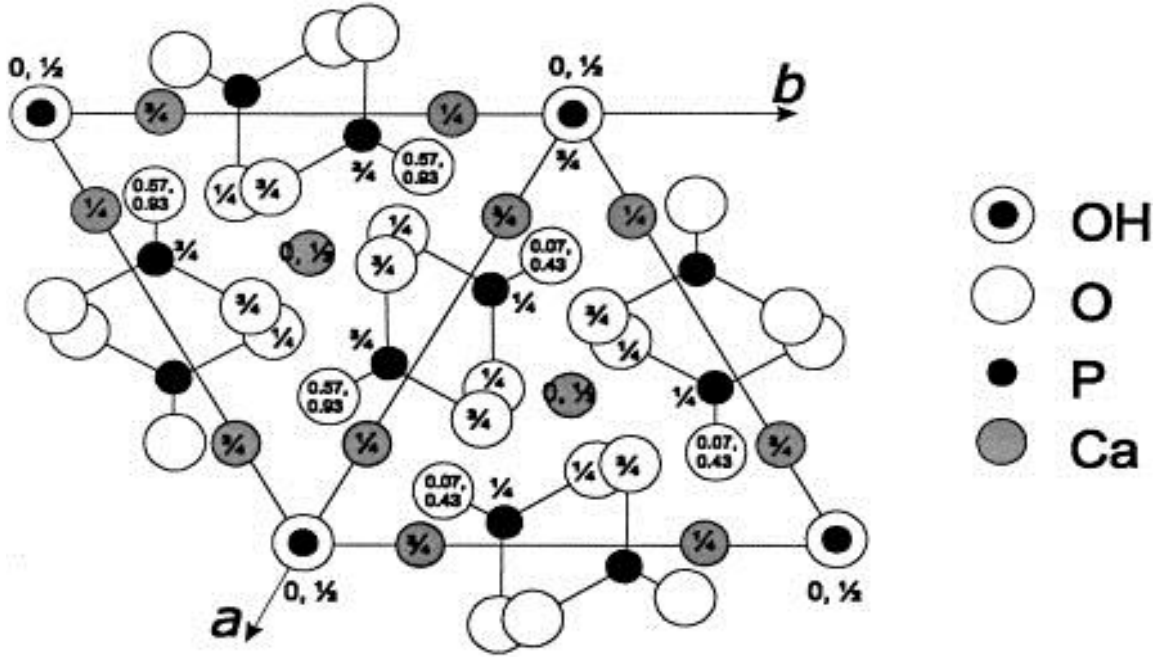
Kalsiyum fosfat bazlı seramikler sınıfından olan HAP, doğal kemik mineraline kimyasal ve yapısal benzerliğinden dolayı kemik aşı malzemesi olarakta kullanılmaktadır. HAP kemiğin ana inorganik bileşeni ve iskeletin yeniden yapılanması için implant bir maddedir ve biyoimplant madde olarak tek başına veya bir bileşiğin parçası olarak büyük bir ilgi görmektedir [44-45].

Kalsiyum fosfat bazlı seramikler sınıfından olan HAP, doğal kemik mineraline kimyasal ve yapısal benzerliğinden dolayı kemik aşı malzemesi olarakta kullanılmaktadır. Kimyasal formülü  $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$  ve Ca/P oranı 1,67'dir [45]. Hidroksiapatitin yapısı şematik olarak Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 1 Hidroksiapatitin şematik olarak gösterimi [45]

Araştırmalar sonucunda HAP'ın hegzagonal yapıda olduğu bulunmuştur. HAP'ın c eksenine doğrultusunda ideal kristalle şekli Şekil 3.2'de gösterilmektedir.



Şekil 3.2 Hidroksiapatitin c eksenine doğrultusunda kristalle yapısı [46]

HAP'ın yapısı ve özellikleri bir çok alan için çok önemlidir. Fizikokimyasal, biyolojik ve mekanik özellikleri Çizge 3.1'de verilmiştir.

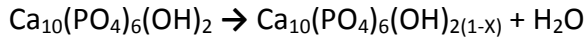
Çizelge 3. 1 HAP'ın fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri [45]

Özellik	Değer
Molekül formülü	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$
Ca/P oranı	1,67
Kristal yapı	Hegzagonal
Young modülü (GPa)	80 – 110
Elastiklik modülü (GPa)	114
Baskı dayanımı (MPa)	400 – 900
Gerilme dayanımı (MPa)	115 – 200
Yoğunluk ( $\text{g}/\text{m}^3$ )	3,16
Kırılma dayanımı ( $\text{MPa m}^{1/2}$ )	0,7 – 1,2
Sertlik (HV)	600
Bozunma sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )	> 1000
Erime noktası ( $^{\circ}\text{C}$ )	1614
Dielektrik sabiti	7,40
Isıl iletkenlik ( $\text{W}/\text{cmK}$ )	0,013
Biyoaktiflik	Yüksek
Biyouygunluk	Yüksek
Biyobozunma	Düşük
Hücresel uygunluk	Yüksek
Kemik iletkenliği	Yüksek

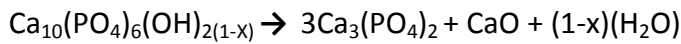
HAP'ın mekanik özellikleri; yapıda bulunan gözeneklere, tane boyut dağılımına, tane boyutuna ve mikroyapısal hatalara bağlıdır. Fosfat grubu malzemeleri arasında HAP, en iyi biyouyumluluğa sahip olan maddedir. Saf HAP kristallerinin mekanik özellikleri ise herhangi bir hasara uğramadan büyük mekanik yükler altında bütünlüğünü koruyabilmesi açısından çok iyi değildir. Bu yüzden implant malzemesi olarak kullanım alanı pek geniş değildir [47].

HAP kristallerinin çözünmesi, pH'a, çözeltinin doygunluk derecesine, katı/çözelti oranına, tampon olan veya olmayan çözeltilerin derişimine, türüne, HAP'ın kristalinitesi ve bileşimine bağlıdır [48].

Çok iyi biyouyumluluğa ve biyoaktifliğe sahip olmasına karşın HAP kristallerinin yüksek sıcaklıklardaki termal kararlılığı o kadar iyi değildir. HAP; yüksek sıcaklıkta sinterlenirken trikalsiyum fosfat (TCP), kalsiyum oksit (CaO) ve su gibi bileşenlere ayrılmaktadır. HAP 800°C'de aşağıdaki denklemde de görüldüğü gibi su kaybına uğramaya başlamaktadır.



Fazla miktarda su kaybeden HAP yaklaşık olarak 1300°C'da aşağıda denklikte görüldüğü üzere TCP ve CaO bileşenlerine ayrılmaktadır [49].



Yüksek sıcaklıklarda HAP'ın yapısında meydana gelen faz dönüşümleri ile TCP ve CaO bileşenleri olduğu gibi su da açığa çıkardığı için açığa çıkan suyun yüksek sıcaklıklarda buharlaşmasından dolayı implant yapıda büyük boşluklar oluşmaktadır. Bu boşlukların oluşması ile HAP da yüksek gerinimler meydana gelecek ve kendisinden beklenen mekanik özellikleri karşılayamaz duruma gelecektir. Yüksek sıcaklıklarda gösterilen bu davranış biyoaktifliği ve biyouyumluluğu iyi olmayan TCP ve CaO gibi bileşenlerin HAP'ın yapısında açığa çıkmasına sebep olacaktır. Açığa çıkan su ile mekanik özelliklerinden kayıp yaşanması ve implantın zarar görmesinden dolayı, yüksek sıcaklıklarda HAP'ta meydana gelen faz dönüşümü önemli bir sorun meydana getirmektedir [48].

## 3.2 Hidroksiapatit Sentez Yöntemleri

HAP kristalleri çok çeşitli yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Bunlardan bazıları aşağıda açıklanmıştır.

### 3.2.1 Katı Hal Reaksiyonu

Bu tür reaksiyonlar 700°C'nin üzerinde yapılmaktadır. Bu reaksiyonların sonucunda, bileşenlerin oranına, sıcaklığa ve toplam basınca bağlı, bir yada daha fazla kalsiyum fosfat içeren ancak uçucu olmayan karışımlar meydana gelmektedir.

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ile  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ve  $\text{CaHPO}_4$  ile  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ve ya diğer kalsiyum bileşenlerinin preslenip 950°C'nin üstündeki sıcaklık değerlerinde sinterleme yapılması ile HAP üretimi yapılmaktadır. Bu HAP üretimi esnasında reaktöre uygun maddeler konularak yer değiştirmiş apatitler (örneğin; Ca için Sr, OH için F veya Cl gibi) hazırlanabilmektedir [50].

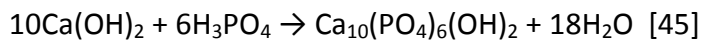
Bu üretim yöntemi ile ilgili Yeong adlı bilim adamı ve çalışma arkadaşları,  $\text{CaHPO}_4$  ve  $\text{CaO}$ 'yu 3:2 oranında 24 saat süresince bilyalı değirmende öğütmüş, farklı basınçlar uygulayarak tablet haline getirmişler ve 900°C -1300°C sıcaklık aralığında sinterledikten sonra son ürünü HAP kristallerine dönüştürmüşlerdir [51].

### 3.2.2 Islak Çöktürme Yöntemi

HAP kristallerinin üretiminde en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde elde edilen ürünün boyut dağılımı heterojen olabilmektedir ve aglomerasyon sorun oluşturmaktadır. Bunun yanında endüstriyel yönden basit, kullanışlı ve düşük maliyetlidir [52].

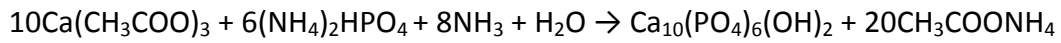
Islak çöktürme yoluyla HAP elde etmede farklı yöntemler bulunmaktadır. Reaktantları ve çökeltmenin gerçekleştiği ortamın özellikleri bakımından farklılık göstermektedir.

Bu yöntemlerden birincisi, asitli ortamda çöktürme yöntemidir. Bu yöntemde  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ve fosforik asit maddelerinin nötralizasyon tepkimesinden yararlanılmaktadır. Bu yöntemde gerçekleşen kimyasal tepkime ise şu şekilde gösterilmektedir [53].



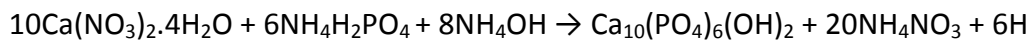
Bu yöntemde elde edilen HAP kristallerinin boyutu, biçimi ve belirli yüzey alanı; reaksiyon sıcaklığına ve reaktan ekleme hızına duyarlıdır. Reaktan ekleme hızı, elde edilen HAP'ın saflığını belirler ve üretim sonucunda elde edilen pH değerleri ve süspansiyon dengelenmesiyle bağlantılıdır. Reaksiyon sıcaklığı ise, kristallerin monokristalin ya da polikristalin olup olmayacağını belirler. 60°C'den düşük sıcaklıktaki HAP sentezlerinden monokristalinler oluşur ve 60°C monokristalin için kritik sıcaklıktır. 60°C'den yüksek sıcaklıklarda ise polikristalinler elde edilir [47].

Islak çöktürme yöntemiyle HAP kristalleri eldesinde kullanılan ikinci bir yöntem ise kalsiyum asetat yöntemidir. Bu yöntemin kimyasal reaksiyonu ise aşağıda olduğu gibidir [53].



Bu yöntem için ilk önce belli oranlarda diamonyum fosfat  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  saf su ile karıştırılıp çözelti meydana getirilmektedir. Ayrıca aynı yöntemle karıştırılmak suretiyle kalsiyum asetat  $(\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_3)$  ve saf su hazırlanıp bu çözeltiye amonyak  $(\text{NH}_3)$  ilave edilmektedir. Hazırlanan çözeltiye, içerisinde  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  bulunan karışım kontrollü bir şekilde ve yavaş yavaş eklenmektedir. En sonunda elde edilen çözelti belirli sıcaklık ve belirli sürede karıştırılıp HAP çökeltileri alınarak yıkandıktan sonra kullanıma uygun duruma getirilmektedir.

Üçüncü üretim yöntemi ise, metathesis yöntemidir. Yöntemin kimyasal reaksiyonu ise aşağıda olduğu gibidir.



Bu üretim yönteminde belli oranlarda kalsiyum nitrat hidrat  $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  ve amonyak  $(\text{NH}_3)$  saf su ile karıştırılıp çözelti oluşturulmaktadır. Tekrar belli oranlarda  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ve amonyak  $(\text{NH}_3)$  saf su ile karıştırılıp ikinci bir çözelti oluşturulur. Oluşturulan bu ikinci çözelti, ilk çözeltiye belirli bir sıcaklıkta kontrollü bir şekilde yavaş yavaş eklenip bekletilmektedir. En son bölümde ise HAP çökeltileri karışımdan alınarak banyo ettirilip kullanıma uygun hale getirilmektedir [53].



Dördüncü üretim yönteminde ise CaPTris çözeltisi veya SBF (Sentetik Vücut Sıvısı) içinde çöktürme işlemi yapılmaktadır. CaPTris çözeltisi hazırlanışında Tris, HCl, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ve CaCl<sub>2</sub> maddeleri kullanılırken; SBF ise NaCl, NaHCO<sub>3</sub>, KCl, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> maddelerinin deiyonize su içerisinde çözünmesiyle elde edilmektedir. Çizelge 2’de bu iki kimyasal maddenin hazırlanmasında kullanılan miktarları gösterilmektedir.

Çizelge 3.2 SBF ve CaPTris çözeltilerinin kimyasal miktarları [52]

CaPTris		SBF	
Kimyasalın Adı	Miktarı (g)	Kimyasalın Adı	Miktarı (g)
Tris ((CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub> )	24,22	NaCl	8,03
HCl	6,57	NaHCO <sub>3</sub>	0,35
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1,74	KCl	0,22
CaCl <sub>2</sub>	2,77	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	017
---	---	MgCl <sub>2</sub>	0,14
---	---	1,0 M HCl	39 ml
---	---	CaCl <sub>2</sub>	0,29
---	---	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,07
---	---	Tris	6,11
---	---	1,0 MCl	0-5 ml

Oluşturulan çözeltilere belirli miktarlarda CaCl<sub>2</sub> ve K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> eklenip karıştırılmak suretiyle çöktürme işlemi yapılmaktadır. Çöktürme işlemi yapıldıktan sonra çözelti santrifüjlenerek elde edilen çökelti beş defa distile su ve iki defa da etanol ile

yıkanmaktadır. Yıkanma işleminden sonra kurutma ve sinterleme işlemleri yapılarak HAP kristalleri elde edilir [52].

### 3.2.3 Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemini diğer üretim yöntemlerinden ayıran en önemli özelliği, düşük sıcaklık oluşumu ve apatit kristal birleşmesidir. Islak çöktürme yönteminde daha düzgün kristaller oluşabilmesi için 1000°C'nin üzerinde sıcaklık gerekmektedir, ancak sol-jel yönteminde sıcaklık değerinin 100°C daha aşağıda yapılması sağlanır [54].

Sol-jel yöntemi sayesinde kalsiyum ve fosfor öncü maddelerinin moleküler düzeyde karışması sağlanır. Bu karışma sayesinde üretilen HAP'ın kimyasal homojenliği daha iyi seviyeye ulaşır [47].

Sol-jel yönteminin çalışma prensibi ise;

- Çok saf olan çıkış malzemelerinin homojen çözeltileri hazırlanır
- Gerekli olan maddeler eklenir ve çözelti sol durumuna getirilir
- Sol üzerinde kondenzasyon tepkimeleri oluşturularak karışımın jel duruma gelmesi sağlanır

Jel durumuna gelen karışım, uygun işlemlerden (ısı işlem) geçirilerek istenilen malzemeye ulaşılır [55].

Wang ve çalışma arkadaşları (2005) bu yöntemi kullanarak yaptıkları çalışmada, di fosfor penta oksit ( $P_2O_5$ ) ve kalsiyum nitrat tetrahidrat ( $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ) kullanıp, nano HAP kristalleri elde etmiştir [56].

### 3.2.4 Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal yöntem, HAP kristallerini de içinde barındıran bir çok seramik malzemenin üretiminde kullanılmıştır.

Bu yöntemde, sıcaklık 25<sup>0</sup>C'den büyük ve basınçta 100 kPa'dan büyük olması ile kristalize seramik malzemeleri çözeltiden doğrudan elde etmek için, sulu bir veya daha

heterojen fazlı reaksiyon kullanılmaktadır. Sulu ortamdaki çökeltiler için Ca/P oranı sıcaklık veya hidrotermal basınç artışı ile artmaktadır.

Bu yöntemle yapılan çalışmaların sonucunda pH, sıcaklık ve basınç parametrelerinin üretilen HAP kristallerinin morfolojisine etki ettiği görülmektedir [57].

### 3.2.5 Elektrokristalizasyon Yöntemi

Seyreltik elektrolitlerden,  $[Ca^{+2}] = 6,1 \times 10^{-4} M$  ve  $[PO_4^{-3}] = 3,6 \times 10^{-4} M$  olan nanofazlı çok küçük partiküllü HAP kaplamalar, fizyolojik pH'ta sentezlenebilir. Bu düşük aşırı doyumluklarda HAP, öncül faz oluşumu meydana gelmeden çöktürülür [58].

Bütün bunların yanında daha önce yapılan sentez çalışmaları Çizelge 3.3'de özetlenmiştir. Bu çalışmalarda incelenen parametreler ve partikül boyutlarıyla ilgili bilgiler verilmiştir.

Çizelge 3. 3 Süreli yayınlarda verilen HAP sentezleme yöntemleri, incelenen parametreler ve partikül boyut aralığı [59]

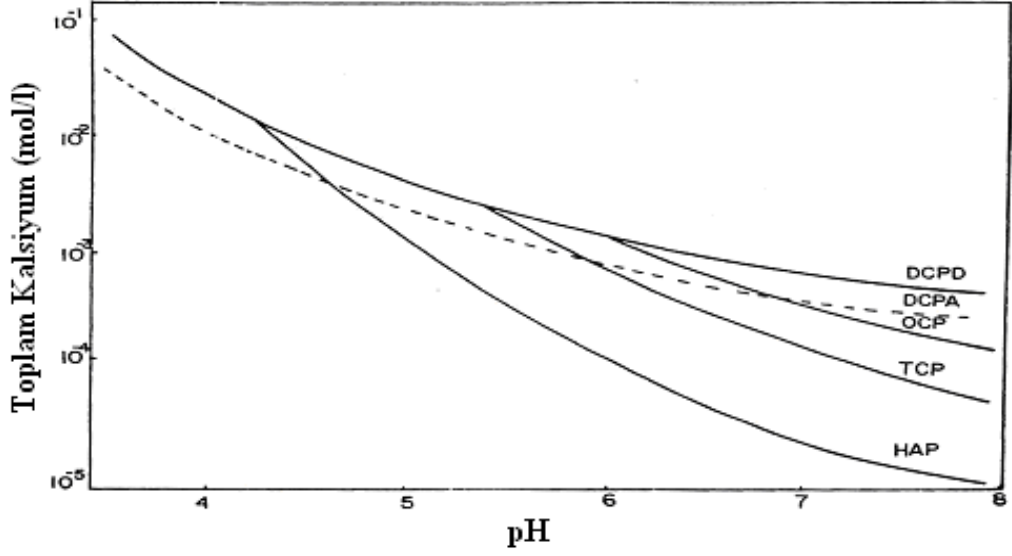
HAP Üretim Yöntemi	Kaynak	İncelenen Değişkenler	Partikül boyut aralığı
Sol-jel Yöntemi	KIM vd, 2004	sinterleme sıcaklığı	50-150 nm
	WANG vd, 2005	sinterleme sıcaklığı bekleme süresi	10-15 nm
Mikrodalga-hidrotermal Yöntem	HAN vd, 2006	mikrodalga gücü Ca-P oranı	1. İğnemsiz yapı en:4-15 nm boy: 20-50 nm 2. küresel yapı çap:10-30 nm
SBF'den Çöktürme	WANG vd, 2006	bekleme süresi	çap: 3-5 nm uzunluk: 60-100 nm
Ultrasonik Işıma	CAO vd, 2005	sıcaklık ışılama süresi	20 nm
Sulu Çözeltiden Çöktürme	CHEN vd, 2002	--	en:20-30 nm boy: 50-60 nm
Hidrotermal Yöntem	LIU vd. 1997	--	İğnemsiz yapı en: 15-25 nm boy: 130-170 nm

### 3.3 Çözeltide Hidroksiapatit Kristalinin Oluşum Kinetiği

Sudaki fosfat türlerinin katı hale dönüşümü sayesinde atık sudan fosforun geri kazanımı yapılabilmektedir. Çözelti aşırı doyumluğuna bağlı olmak koşuluyla kalsiyum fosfatlar termodinamik açıdan kararsız olan amorf kalsiyum fosfattan başlayıp, dikalsiyum fosfat dihidrat ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , DCPD), oktakalsiyum fosfat ( $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ , OCP) ve en kararlı mineral fazı olan hidroksiapatiti ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , HAP) oluşturabilir [60-62]. Oluşan bu fazlar, kalsiyum fosfat tuzu oluşumuna ait kinetikler ile suda çözünen bileşiklerin kinetik etkileri tüm etki gösteren parametrelerin kontrol altında tutulduğu deneyler yoluyla modellenir. Bu da, değişen aşırı doyumlukta hızla çözünen geçici fazların belirlenmesine izin veren sabit aşırı doyumluk yöntemiyle gerçekleştirilebilir. Hidroksiapatitin gelişimi, nötral pH'a yakın değerlerde yüzey kontrollü mekanizma yoluyla ilerler. Suda çözünen safsızlıklar, aktif büyüme merkezlerinde adsorplanma yoluyla kristalizasyon prosesini geciktirir. Bunun sonucu olarak da uygun adsorpsiyon prosesinin modellenmesi açısından değişik katkı maddelerinin etkisi değerlendirilebilir [63].

Sulu çözeltilerde, kalsiyum fosfat tuzlarının meydana gelmesi aşırı doyumluğun oluşması sonrasında gerçekleşir. Çözeltinin kalsiyum ve fosfat içeriğinin ve/veya pH'ın artırılmasıyla aşırı doyumluk sağlanabilir. Ayrıca sıcaklığın artırılması da çözeltinin aşırı doyumluğa ulaşmasına önemli derecede katkı sağlayabilir. Çünkü kontrollü olarak çözülebilir kalsiyum fosfat tuzları ters çözünlüğe sahiptir. Aşırı doyumluğun meydana gelmesinden sonra çekirdeklenme meydana gelir. Çekirdekler kritik bir büyüklüğü aştıkları anda büyürler [64].

Çözelti aşırı doyumluğuna bağlı olarak kalsiyum fosfat sistemleri için 4 bölge tanımlanabilir. Bu bölgeler Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 3 Kalsiyum fosfat fazların 37 °C'deki çözünürlük izotermi [64]

Aşırı doymuş çözeltilerden çözünürlüğü az olan toprak alkali metal fosfatların çökmesi ile ilgili bir çok araştırma yapılmıştır. Genellikle yapılan bu araştırmalar başlangıç reaksiyon çözelti karışımını kontrol etmek amacıyla yapılmasına karşın, yapılan deneylerden sonuç almak çok zordur. Bunun sebebi ise çözeltide katı fazların bir miktarda olsa şans eseri çekirdek oluşturduğu yabancı parçaların olabilme ihtimalidir. Durgun ortamdaki iyi karakterize edilmiş aşırı kristalin kristal gelişimi incelenerek bu zorluklardan kaçılabilir. Bu durumdaki çözeltiler günlerce kararlı kalabilir, bu seferde yeni ilave edilen aşırı kristalin gelişmesini incelemek için zamanla konsantrasyonun değişimi izlenmelidir [65].

Termodinamik olarak kararlı hidroksiapatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , HAP) oluşumunun önce yarı kararlı amorf fazın oluşumu üzerinden ilerlediği gözlenmiştir. Öncü amorf kalsiyum fosfatın ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , ACP) yarı kararlılık zamanı aşırı doymuluk derecesi, sıcaklık, pH v.b. gibi çalışma parametrelerine bağlıdır. Ayrıca bazı katkı maddelerinin eklenmesi ACP'nin kararlı hale gelmesini sağlayabilir [60].

Hidroksiapatit için aşırı doymulukta çok düşük büyüme hızı ölçümleri; itici kuvvetin bir fonksiyonu olan lineer oluşum hızının, aynı aşırı doymulukta 5 ile 6,5 arasında değişen pH değerlerinde, 7 ile 8,5 arasında değişen pH değerlerinden farklı olduğunu göstermektedir. Bu pH aralıkları içinde pH değeri yaklaşık 7 olan çözeltide

hidroksiapatitin sıfır yük noktasında olduğu tespit edilmiştir. Yüzey yüklenmesinin kristalizasyon üzerindeki etkisini açıklayabilmek için bu pH değerlerinin üzerindeki ve altındaki hidroksiapatit büyüme kinetiğinde meydana gelen değişimlerin yorumlanabilmesi gerekebilmektedir. Ayrıca büyüme hızının benzer bir şekilde pH'a bağımlılığı dikalsiyum fosfat dihidrat oluşumu içinde belirtilmiştir [66].

Çözeltinin pH'ına ve sudaki kalsiyum ve fosfat konsantrasyonuna bağlı olarak bir kaç faz meydana gelebilmektedir. 100°C'den düşük sıcaklıklarda oluşabilen kalsiyum fosfat fazları çözünürlük derecelerine göre sırasıyla; dikalsiyum fosfat dihidrat ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , DCPD), ortokalsiyum fosfat ( $\text{Ca}_4\text{H}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ , OCP) ve hidroksiapatittir ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , HAP).

Klinik gibi pratik uygulamalarda su (ve vücut sıvısı içindeki diğer bileşenler) ile temas halinde olan kalsiyum fosfat biyoseramikleri, kalsiyum ve fosfat kompozit materyallerin sulu ortamlarda kararlılığını koruyabilmesi açısından önem teşkil etmektedir. Genelde yüksek sıcaklıklarda sinterlenme ile elde edilip; nadiren de su buharının uzaklaştırılması ile elde edilen kalsiyum fosfatlar oda sıcaklığında kararlı yapıda bulunmaktadırlar [63].

Oda sıcaklığında sulu çözeltilerde kararlı olabilen maddelerden biri dikalsiyum fosfat , diğeri ise hidroksiapatittir. Çözeltinin pH'ı ise en kararlı yapıyı belirler. Çözeltinin pH değeri 4,2'den küçük ise dikalsiyum fosfat, büyük ise hidroksiapatit en kararlı fazdır (Şekil 3.2). Termodinamik dengenin karışık bir hal alması bu sebepten dolayıdır. Sadece dikalsiyum fosfat ( $\text{pH} < 4,2$ ) veya hidroksiapatit ( $\text{pH} > 4,2$ ) sulu çözeltilerle temasta bulunabilecektir [67].

Şekil 3.2'ye bakıldığında, istenilen ürün eldesi için sistemin dengede olmasını sağlamanın ne kadar önem gerektiren bir durum olduğu gözükmektedir. Katı fazların karakterlerini belirlemede yararlanılan kinetik faktörler, dengedeki çözünürlük verilerini bilmekten çok daha önemlidir. HAP kristaline kinetik inceleme yapılabilmesi, sadece HAP fazı oluşturan düşük doymuş çözeltilerde ve başka fazlar oluşturabilen doymuş çözeltilerde mümkün olmaktadır.

Reaksiyonun devam etmesi esnasında kristal kafes iyonlarının konsantrasyonunda önemli ölçüde azalma olması, kristalin stokiometresinin bulunmasını zorlaştıran bir etkendir [64].

Doymunluk artırılarak kararlılıkta arttırılmak istenmektedir, ancak bu da çoğu zaman büyük konsantrasyon farkı oluşmasına sebep olmaktadır. Fakat bu olay çökme prosesinin mekanizmasını değişime uğratar. Diğer sorun ise, çökme hızını doğru tespit etme de , pH ve Eh stat yöntemlerinin yeterli olmamasıdır. Az da olsa yüksek doymuş çözeltilerin çöktürülmesi çalışmalarında dalgalanma gözlenir. Bu dalgalanma da, ilk hızı bulmamızı zorlaştırır. Diğer yönden nispeten düşük doymuş çözeltilerde konsantrasyon değişiminin çok az olması, kristalizasyon hızındaki kesin farkları görmemizi çok zorlaştırır [64].

Kristalizasyon prosesindeki ortamda az bulunan safsızlıkların bile prosesi etkilemesi sebebiyle tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek oldukça zordur. Yüksek sabit bileşim yaklaşımının kullanılması ile büyüme hızının ölçülmesinin tekrarlanabilirliği mümkün olabilmektedir. Böylece ilk katı fazın oluşumunun belirlendiği ve reaksiyon kinetiğinin incelendiği kristalizasyon proseslerinde bütün çözelti konsantrasyonlarını sabit tutmak için, kristal büyüme hızının çok geniş bir aşırı doymunluk aralığında çalışılmasına olanak sağlanmaktadır. Bu yöntem özellikle belirli bir aşırı doymunluk aralığında kristal büyüme mekanizmasının incelenmesinde reaksiyonun derecesi çok fazla değiştii için, çok gerekli olmaktadır [68].

### MSMPR KRİSTALİZÖR

Bütün karıştırmalı reaktörlerdeki katı-sıvı karışım akımları karmaşık olması nedeniyle teorik analizleri daha kolay hale getirmek için yeni bir reaktör tipinin tasarlanmasına gerek duyulmuştur. Bu reaktör tipinde MSMPR kristalizörü denilmiştir. MSMPR kimyasal reaksiyon mühendisliğinin ideal olmasını sağlayan CSTR tipi reaktöre benzeyen bir kristalizördür. İyi karıştırmalı sürekli kristalizör, kristalizasyon çalışmalarında büyük paya sahiptir. Aynı zamanda sürekli kararlı halde, kristalizörde meydana gelen prosesin ve kristalizörün performansını analiz etmek için de kullanılabilen en basit kristalizör tipidir. MSMPR reaktöründe kullanılan çözelti tüm şartlar altında (sıcaklık, konsantrasyon, hız, türbülans vb.) iyi karıştırılır. Buharlaştırma, soğutma ve bunlar gibi yöntemlerle aşırı doygunluk sağlanırken, çekirdek oluşmasıyla da kristal meydana getirilir. Kristaller reaktörde kaldıkları sürece farklı farklı boyutlara sahip olabilecekleri için, reaktör içinde bir kristal boyut dağılımı meydana gelmektedir. Katı-sıvı karışım devamlı olarak reaktörden alınır ve alınan bu karışım reaktörde içindeki çözelti ile tam olarak aynı özelliktedir.

#### 4.1 Kristal Boyut Dağılımları (CSD)

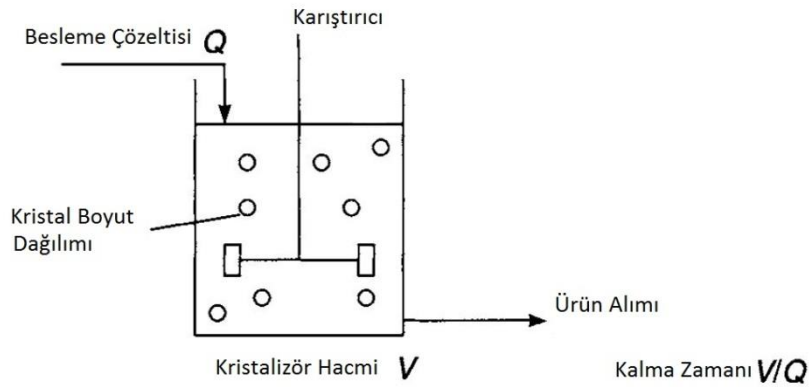
Kristalizörde kalma zamanı ve kristalizasyon kinetiğinin kombinasyonu, MSMPR'daki kristal boyut dağılımı için tahmin edilebilir niteliktedirler. Kristal boyut dağılımı bilinmesi durumunda ise kristalizasyon kinetiğinin belirlenmesi gibi durumlarda geniş kullanım alanına sahip olur. Kinetik belirlenmesi veya performans tahmini için bu değişkenler kullanılsa da, bu üç etken (kalma zamanı, CSD, kinetik) popülasyon



dengesiyle bağlantılı durumdadır. Kristalizasyon kinetiği ve sistemin çözünürlüğü için verilen eşitlikler popülasyon dengesini prensip alıp, kararlı ya da kararsız halde, sürekli ya da kesikli kristalizörlerin performanslarını tahmin etmek amacıyla çözülebilir.

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(nG)}{\partial L} + \frac{n-n_0}{\tau} = B_a - D_a + B_d - D_d + \int_0^{\infty} \delta(L - L_u) dL \quad (4.1)$$

Genel popülasyon denge eşitliklerinin karmaşık olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Bu nedenle genel çözümleri için numerik yöntemlerin kullanılması gerekmektedir. Yine de belirli bazı durumlar için birkaç kullanışlı analitik çözümlerde bulunmaktadır.



Şekil 4. 1 MSMPR tipi kristalizörün çalışma prensibi [38]

#### 4.2 Sayı Yoğunluğu Dengesi

MSMPR tipi reaktörde sayı yoğunluğu teorisinin kullanılabilmesi için bazı kabullerin yapılması gerekmektedir. Bunlar;

- Kristalizör içindeki süspansiyon mükemmel şekilde karışmaktadır.
- Kristalizör hacmi sabit tutulmalıdır.
- Çekilen üründeki kristal boyut dağılımı, kristalizör içindekiyle aynıdır.
- Kristalizördeki kristal kırılması ve aşınması ihmal edilebilecek seviyededir.

Popülasyon yoğunluğu boyut dağılımının gerçek istatistiğidir ve aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır.

$$n = \lim_{\Delta L \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta N}{\Delta L} \right) \quad (4.2)$$

Burada  $\Delta N$ ,  $\Delta L$  boyut aralığındaki kristal sayısıdır.

Kristal büyüme hızı;

$$G = \frac{dL}{dt} \cong \frac{\Delta L}{\Delta t} \left[ \frac{\text{boyut artışı}}{\text{zaman artışı}} \right] \quad (4.3)$$

ve

$$\Delta N = nG\Delta t \quad (4.4)$$

Kristal sayı yoğunluğu ( $\Delta L$  boyut aralığı üzerinde  $\Delta t$  zamanında);

$$\Delta N_1 V = \Delta N_2 V + \bar{N} Q \Delta t \quad (4.5)$$

$\Delta N$ 'i 4.5 eşitliğinde yerine koyarsak;

$$n_1 G_1 \Delta t V = n_2 G_2 \Delta t V + \bar{n} Q \Delta L \Delta t \quad (4.6)$$

Kristalizördeki bekleme süresi;

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (4.7)$$

ve  $\Delta L \rightarrow 0$ 'a giderken ve  $G_1 = G_2 = G$  kabul edildiğinde sayı yoğunluğu denklemi aşağıdaki gibi verilir.

$$\frac{dn}{dL} + \frac{n}{G\tau} = 0 \quad (4.8)$$

Bu eşitlik Mc-Cabe'nin  $\Delta L$  kanununun geçerli olduğu durumlarda, diğer bir ifadeyle büyüme boyuta bağlı değilse,

$$\tau G \frac{dn}{dL} + n = 0 \quad (4.9)$$

şeklinde ifade edilir. Buradan;

$$n = n^0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) \quad (4.10)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik, kararlı halde çalışan bir kristalizörde sayı dengesi teorisinin genel sonucu olup, yapılan kabullerin geçerliği olduğu durumda, kristal ürünündeki taneciklerin boyutuna bağlı olarak sayı dağılımını veren ifadedir. Eşitlikte;

$n^0$ =sıfır boyutundaki tane yoğunluğu

$i$ =çekirdek hız mertebesi

$g$ =büyüme hız mertebesi olarak tanımlanmaktadır. Denklemden geçen büyüme hızı,  $G$ , aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$n^0 = kG^{\frac{i}{g}-1} \quad (4.11)$$

Sürekli çalışan laboratuvar tipi MSMPR kristalizörü, bekleme süresinin 8-10 katı süreyle çalıştırılır ve içindeki çözelti yatışkın hale geldikten sonra alınan numune filtre edilip, kurutulmasından sonra elek analizi yapılır.

Elek analizinde,  $\Delta L$  iki elek arasındaki uzaklık farkıdır.  $\bar{L}$  olarak, bu iki elek uzaklığının ortalaması alınır. Bir elek fraksiyonu,  $\Delta w$ , süspansiyon yoğunluğu  $M_T$  ise, sayı yoğunluğu,

$$n = \frac{\Delta w M_T}{\Delta L \alpha \rho \bar{L}^3} \quad (4.12)$$

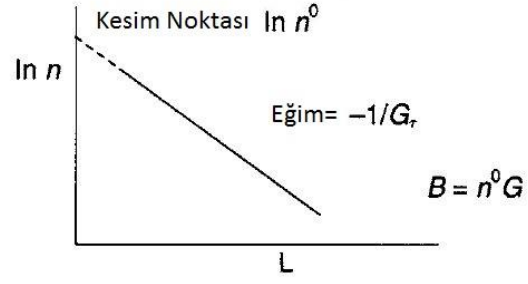
şeklinde ifade edilir. Burada;

$\alpha$  = hacim şekil faktörü

$\rho$  = kristal yoğunludur.

Bulunan değerler  $\ln n - \bar{L}$  grafiğinde çizilirse (Şekil 4.2), eğimi  $-\frac{1}{G\tau}$ , kesim noktası ise  $\ln n^0$  değerini veren bir doğru ortaya çıkar.

Değişik besleme hızları kullanılarak yapılan deneylerde bulunan  $n^0$  ve  $G$  değerleri, (4.11) no'lu eşitliğe göre,  $\ln G - \ln n$  grafiğine yerleştirilirse, elde edilen doğrunun eğimi  $(\frac{l}{g} - 1)$  olacaktır. Bu şekilde kinetik mertebesi hesaplanabilir durumda olacaktır [53].



Şekil 4. 2 Sayı dengesi teorisinin MSMPR tipi reaktörde uygulanması [38]

Literatürde MSMPR ile ilgili bir çok çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda büyüme hızıyla birlikte, bu hıza etki eden pH, karıştırma hızı, kalma süresi, sıcaklık, konsantrasyon, katkı maddeleri ve akış hızı gibi değişkenler incelenmiştir.

### DENEYSEL KISIM

Bu çalışmada, Hidroksiapatit ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HAP) kristalleri, sürekli reaktör (MSMPR – Mixed Solution Mixed Product Removal) kullanılarak üretilmiştir. Yapılan deneylerde katkı maddesinin HAP kristallerinin üretimine etkisi incelenmiştir.

#### 5.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

Sürekli reaktörde yapılan kristalizasyon deneylerinde esnasında, HAP kristallerinin üretiminde potasyum dihidrojen fosfat ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) (Sigma-Aldrich), kalsiyum klorür dihidrat ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Merck) ve potasyum hidroksit (KOH) (J.T. Baker) kullanılmıştır. Katkı maddesi olarak ise lateks polimer (Stiren – Akrilik kopolimeri) (BASF) kullanılmıştır.

#### 5.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Yapılan kristalizasyon deneylerinde ise aşağıdaki cihazlar kullanılmıştır:

- Deiyonize Su Cihazı (TKA Pasifik)
- Manyetik karıştırıcı (Heidolph, MR-Hei Standard)
- Otomatik Kontrollü Sirkülatörlü Su Banyosu (POLYSCIENCE 9106)
- FT-IR Cihazı (Bruker Optics Alpha)
- Peristaltik pompalar yardımıyla titrantların akış hızları ayarlanması (Cole-Parmer Masterflex L/S)
- pH kontrol ünitesi (Eutech Instruments alpha-pH800)

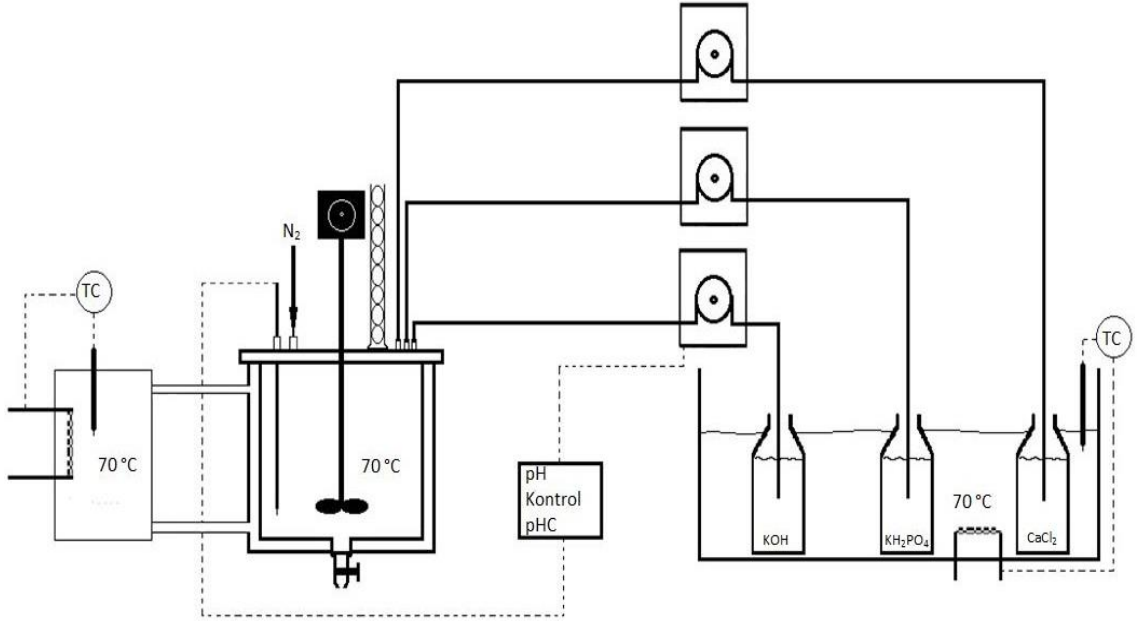
- Vakum etüvü (Binder)
- Kül fırını (Lenton)

### 5.3 Kristalizasyon Deneyleri

#### 5.3.1 MSMPR Tipi Reaktörde Yapılan Deneyler

MSMPR tipi reaktör kullanılarak yapılan deneylere ait deney düzeneği Şekil 5.1’de gösterilmektedir.

MSMPR tipi reaktör ile yapılan kristalizasyon deneylerinde 1000 ml hacimli, çift çeperli ve homojen karışım sağlamak amacıyla tabanı “V” şeklinde olan cam reaktör kullanılmıştır. Su banyosu yardımıyla reaksiyon boyunca reaktörün iç sıcaklığı 70°C ‘de sabit tutulmuştur. Diğer su banyosunun içinde bulunan reaktan çözeltilerinin sıcaklığı da 70°C de tutulup reaktöre beslenmiştir. Yapılan bütün deneylerde karıştırma hızı 600 rpm’dir. Diğer bir su banyosunda tutulan 70°C’deki kalsiyum klorür ve potasyum dihidrojen fosfat çözeltileri peristaltik pompa yardımı ile sürekli olarak eşit hacimde reaktöre beslenmiştir. Potasyum hidroksit çözeltisi ise pH kontrol ünitesine bağlı olarak, çözeltinin pH’ı  $9,2 \pm 0,01$  olacak şekilde diğer bir peristaltik pompa yardımıyla reaktöre beslenmiştir. Reaktörden sürekli bir şekilde azot gazı geçişi yapılarak CO<sub>2</sub>’in uzaklaştırılması sağlanmıştır. Reaktörden ürün alımı kesikli olarak yapılmıştır.



Şekil 5.1: HAP kristallerinin elde edilmesi için kullanılan sürekli (MSMPR) deney düzeneği [38]

Yapılan deneylerde reaktörde kalma süresinin 8 katı süreyle çalışılmış ve bu süre sonunda ürün süspansiyon halde alınmıştır. Kalma süresi belirlenirken besleme çözeltisi debisi olarak kalsiyum klorür, potasyum dihidrojen fosfat ve potasyum hidroksit çözeltilerinin toplam miktarı dikkate alınmış ve (4.7) denklemi kullanılmıştır.

Alınan süspansiyon kristalleri vakum yardımıyla, 0,2 mikronluk membran filtrede süzölmüş ve kristaller ana çözeltisinden ayrılmıştır. Ayrılan kristaller saf su ile yıkanıp yaklaşık olarak 12 saat süre ile 50°C'de vakum altında kurutulmaya bırakılmıştır. Daha sonra elde edilen HAP kristalleri 700°C sıcaklıkta kül fırınında 10°C/dk ısıtma hızıyla 3 saat sinterleme işlemine tabi tutulmuştur.

### 5.3.2 Elde Edilen HAP Kristallerinin Karakterizasyonu

Elde edilen kristallerin karakterizasyonu için; taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier Transform-InfraRed (FT-IR) Spektrometresi ve Spesifik Yüzey Alan Analiz cihazı (BET) kullanılmıştır.

### **5.3.2.1. Yüzey alanı ölçümü (BET)**

Toz halindeki HAP kristallerin spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı, spesifik yüzey analiz cihazı (Costech Sorptometer 1042) ile belirlenmiştir.

### **5.3.2.2 Elektron Tarama Mikroskobu (SEM)**

HAP kristallerinin SEM analizleri, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi – Gebze yerleşkesinde bulunan JEOL marka JSM 6335 F model taramalı elektron mikroskopları (SEM) ile yapılmıştır. TÜBİTAK bünyesinde çalışan SEM cihazı yüksek vakumlu olduğundan özellikle polimer içeren bazı numunelerin SEM fotoğraflarında, yüksek vakum altındaki elektron bombardımanından kaynaklanan bozulmalar belirlenmiştir.

### **5.3.2.3 FT-IR Spektrumları**

Elde edilen kristallerin analizinde, Bruker Alpha P Spektrometre cihazının ATR özelliği kullanılmış ve ortaya çıkan sonuçlar var olan yazılım programı ile grafik hale dönüştürülüp değerlendirilmiştir. Analizlerde 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında, yapılarında var olan fonksiyonel grupların adsorbans değerleri belirlenmiş ve değerlendirme yapılmıştır.



**DENEYSEL SONUÇLAR****6.1 Giriş**

Lateks polimeri, viskoz bir yapıya sahip olduğu için çözelti hazırlama konusunda bazı zorluklar yaşanmıştır. Lateks polimeri,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ya da  $\text{CaCl}_2$  çözeltilerinin içine katıldığında topaklanma olmuş, bu da çözeltinin homojen olmasına engel olmuştur. Bu problem,  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi hazırlanırken, lateks polimerinin çözeltiliye katılmasıyla çözülmüştür. İlk önce lateks polimeri balonjoje içerisinde az miktarda saf su ile seyreltilmiş, balonjoje ultrasonik banyonun içinde iken, üzerine su ile seyreltilmiş  $\text{CaCl}_2$  eklenmiş ve saf su ile gerekli çözelti hacmine getirilmiştir. Reaksiyona giren 120 ml reaktan için (60 ml  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ve 60 ml  $\text{CaCl}_2$ ) lateks polimerinin konsantrasyon değerleri hesaplanmış ve bulunan değerler Çizelge 6.1’de ml olarak verilmiştir.

Çizelge 6.1 HAP sentezinde kullanılan polimer konsantrasyonları miktarı

<b>Lateks polimer konsantrasyonu (mg/L)</b>	<b><math>\text{CaCl}_2</math> çözeltisine katılan lateks polimeri çözeltisi (mL)</b>
<b>200</b>	0,07
<b>1000</b>	0,35
<b>5000</b>	1,765
<b>10000</b>	3,525

## 6.2 MSMPR Tipi Reaktörle Gerçekleştirilen Deneyler

HAP kristallerinin büyümesinin incelendiği deneyler 3 grupta değerlendirilmiş ve her grup farklı reaktan konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir (Çizelge 6.2). Deneylerde kullanılan polimerik katkı maddesinin değişen konsantrasyonları Çizelge 6.3’de verilmiştir.

Çizelge 6.2 MSMPR deneylerinde kullanılan reaktan konsantrasyonları

Deney Grubu	Reaktan konsantrasyonları (mol/L)		
	CaCl <sub>2</sub>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	KOH
AS	0,5	0,3	0,1
BS	0,25	0,15	0,05
CS	0,125	0,075	0,025

**S: Sinterli**

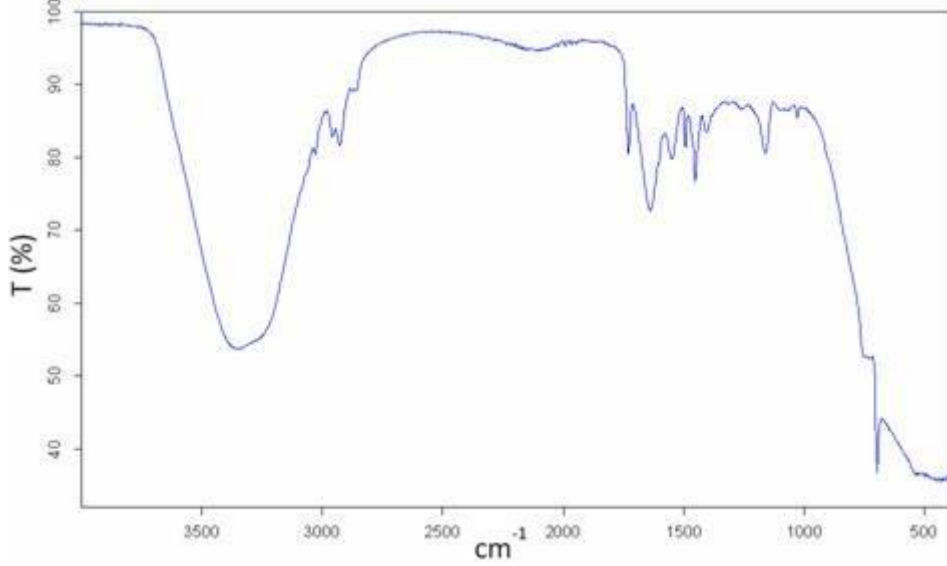
Çizelge 6.3 Farklı polimer konsantrasyonlarında yapılan deneyler

HAP kristalleri	Polimer konsantrasyonları (mg/L)
AS-200	200
AS-1000	1000
AS-5000	5000
AS-10000	10000
BS-200	200
BS-1000	1000
BS-5000	5000
BS-10000	10000
CS-200	200
CS-1000	1000
CS-5000	5000
CS-10000	10000

#### 6.2.1 A Grubunda Gerçekleştirilen Deneylerde Üretilen Kristallerin Karakterizasyonu

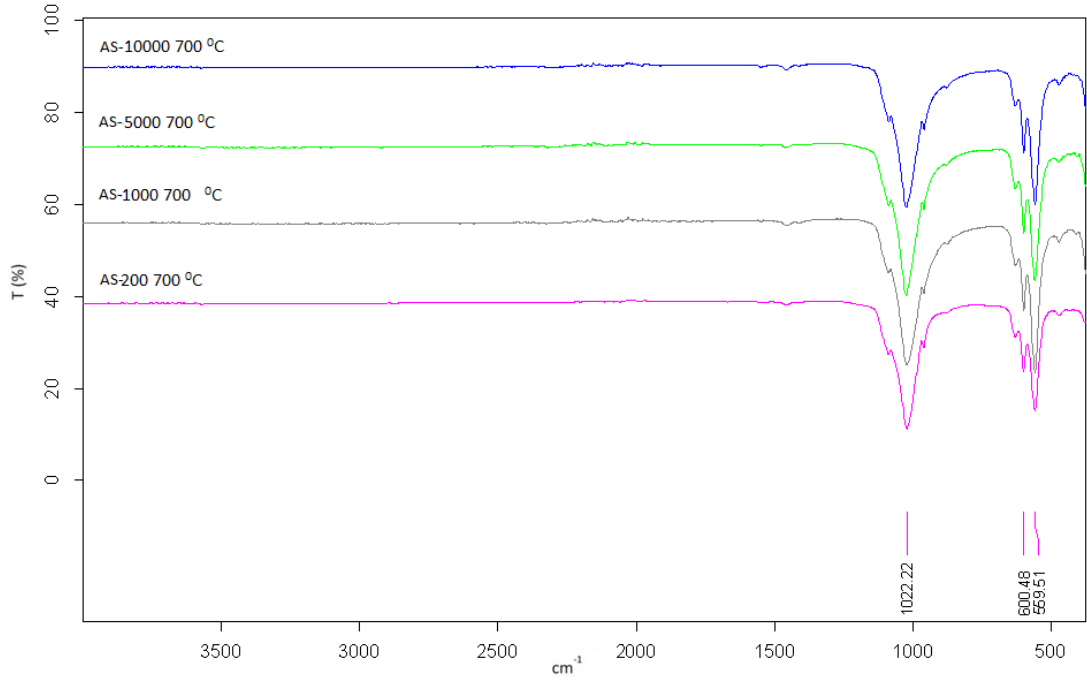
0,5 M CaCl<sub>2</sub>; 0,3 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ve 0,1 M KOH konsantrasyonlarındaki çözeltilerle gerçekleştirilen deneylerde, polimerik katkı maddesi konsantrasyonunun HAP kristal büyümesine etkisi incelenmiştir.

Şekil 6.1’de çalışmada kullanılan lateks polimerinin FT-IR spektrumları yer almaktadır. Lateks polimerinin spektrumu incelendiğinde, polimere ait 700, 1450, 1490 ve 3020  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki pikler fenil grubundan; 1730  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki pikler ise C=O grubundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.1 Lateks polimeri FT-IR Spektrumu

Şekil 6.2’de MSMPR tipi reaktörde 200 mg/L, 1000 mg/L, 5000 mg/L ve 10000 mg/L lateks polimeri varlığında üretilmiş numunelerin 700°C’de 3 saat boyunca sinterlendikten sonra FT-IR spektrumları verilmiştir. Lateks polimerine ait 700, 1730 ve 3020  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki piklerin yok olduğu görülmektedir. 3500  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki zayıf pikler HAP kristallerindeki O-H grubunu göstermektedir. 1400  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki küçük titreşimler  $\text{CO}_3^{2-}$  gruplarının varlığını gösterir. Bu durumda ortamda var olan  $\text{CO}_2^{2-}$ ’nin tam olarak uzaklaştırılmadığını göstermektedir. Sinterleme yapılmasından sonra ise polimerin yapıdan uzaklaştığı görülmektedir. Spektrumda var olan pikler, elde edilen maddenin HAP kristalleri olduğunu doğrulamaktadır [69, 70, 71, 72, 73, 74].

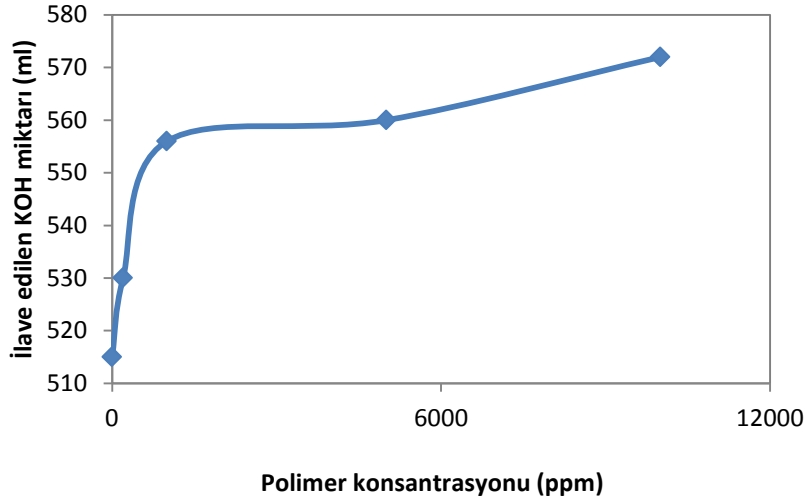


Şekil 6.2 A grubu için farklı polimer konsantrasyonlarında yapılan deneylerin FT-IR Spektrumları

MSMPR tipi reaktörde yapılan deneylerde harcanan potasyum hidroksitin (KOH) miktarına ait değerler Çizelge 6.4 ve Şekil 6.3'te verilmiştir. Çizelge 6.4 ve Şekil 6.3'te görüldüğü gibi, lateks polimer konsantrasyonu arttıkça harcanan KOH miktarı da artmıştır.

Çizelge 6.4 A grubunda gerçekleştirilen deneylerde harcanan KOH miktarları

Polimer Konsantrasyonu (mg/L)	Kristalizasyon deneyinde harcanan KOH miktarı (mL)
SAF HAP	515
AS-200	530
AS-1000	556
AS-5000	560
AS-10000	572



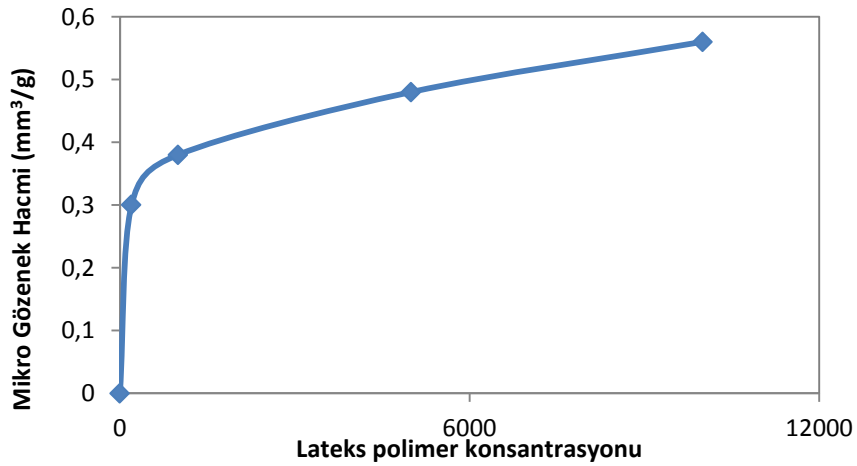
Şekil 6.3 Polimer konsantrasyonunun KOH harcanmasına etkisi

Çizelge 6.5'te elde edilen ve 700<sup>0</sup>C'de sinterlenen HAP kristallerinin artan polimer konsantrasyonları ile değişen spesifik yüzey alanları ve mikro gözenek hacmi analiz sonuçları verilmiştir. Sinterleme sonrası polimerin uzaklaştırılmasıyla mikro gözenek hacmi oluşmuştur. Katkısız HAP'ta sinterleme sonucu mikro gözenek görülmemiştir. 700<sup>0</sup>C'de sinterlenen maddelerin polimer konsantrasyonu artışıyla mikro gözenek hacimlerinin doğru orantılı olarak arttığı gözükmemektedir. Spesifik yüzey alan değerlerinin 5000 mg/L polimer konsantrasyonuna kadar artış gösterdiği, 5000 mg/L'den daha yüksek konsantrasyon değerlerinde ise artan konsantrasyonla bir miktar azaldığı görülmüştür.

Çizelge 6.5 Farklı polimer konsantrasyonlarında üretilen HAP kristallerinin Spesifik Yüzey Alanı ( $m^2/gr$ ) ve Mikro Gözenek Hacmi ( $mm^3/gr$ )

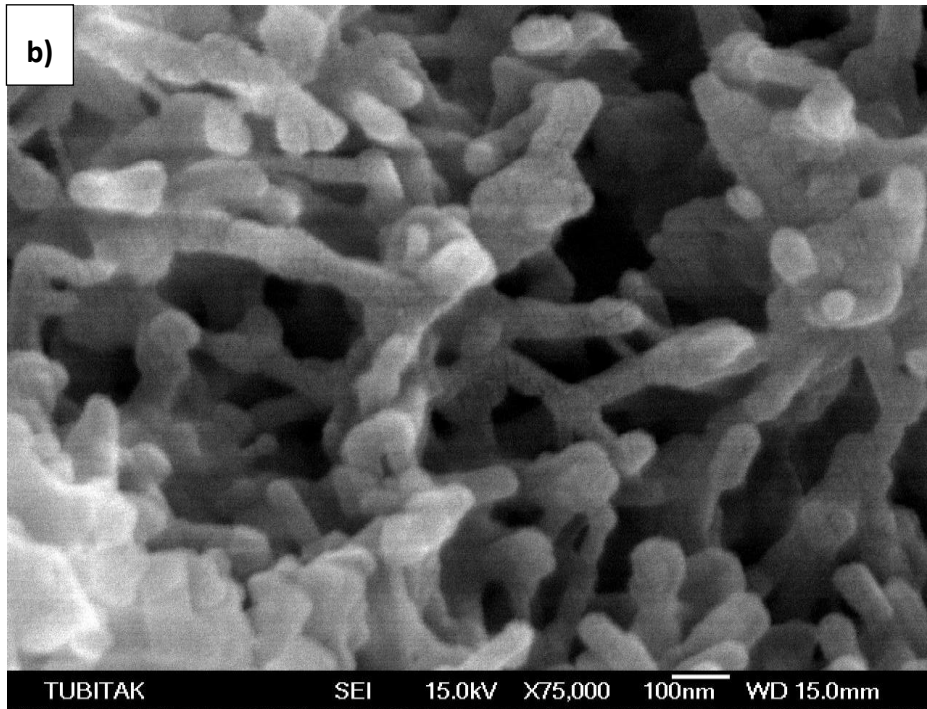
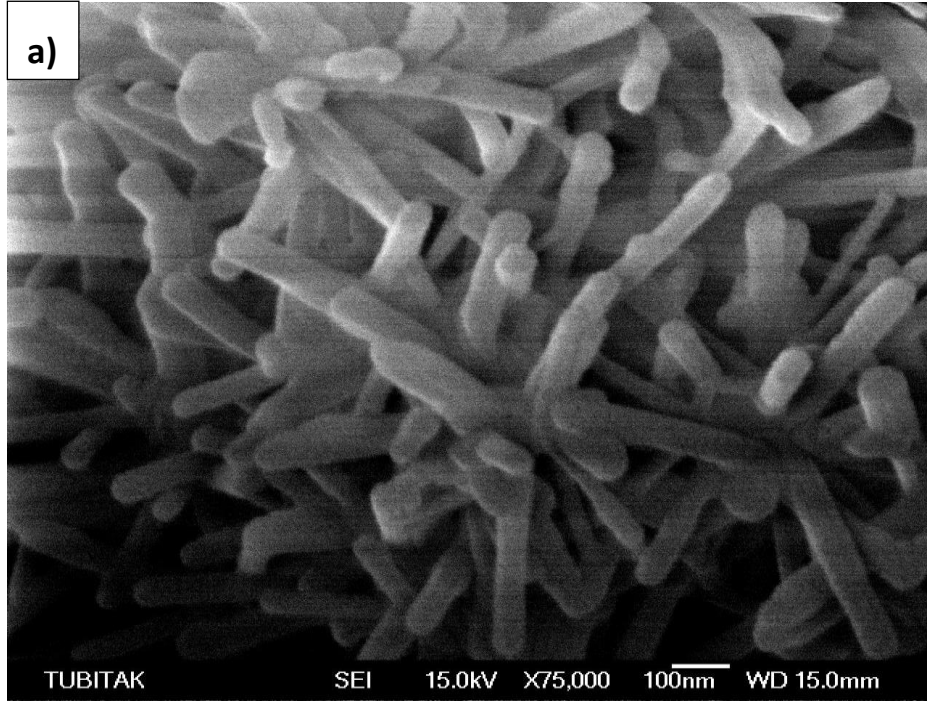
Lateks Polimer katkısı (mg/L)	700°C'de sinterlenmiş	
	Spesifik yüzey alanı ( $m^2/g$ )	Mikro gözenek hacmi ( $mm^3/g$ )
Saf HAP	7,10	-
AS-200	8,24	0,30
AS-1000	11,25	0,38
AS-5000	10,63	0,48
AS-10000	10,5	0,56

Artan polimer konsantrasyonu ile değişen mikro gözenek hacminin değişimi Şekil 6.4'te gösterilmiştir. Polimer katkısız üretilen HAP kristallerinde sinterleme sonucu mikro gözenek hacmi görülmezken, polimer katkı maddesi konsantrasyonu artışıyla gözenek hacmi de artmıştır.



Şekil 6.4 Polimer konsantrasyonunun mikro gözenek hacmine etkisi

Şekil 6.5'te AS-200 ve AS-10000 numunelerine ait SEM fotoğrafları verilmiştir. Bu iki SEM görüntüsü karşılaştırıldığında polimer miktarı arttıkça kristal boyutlardaki azalmanın olduğu görülmektedir.



Şekil 6.5 MSMPR tipi reaktörde elde edilen HAP kristallerinin SEM görüntüsü  
a) AS-200 ve b) AS-10000



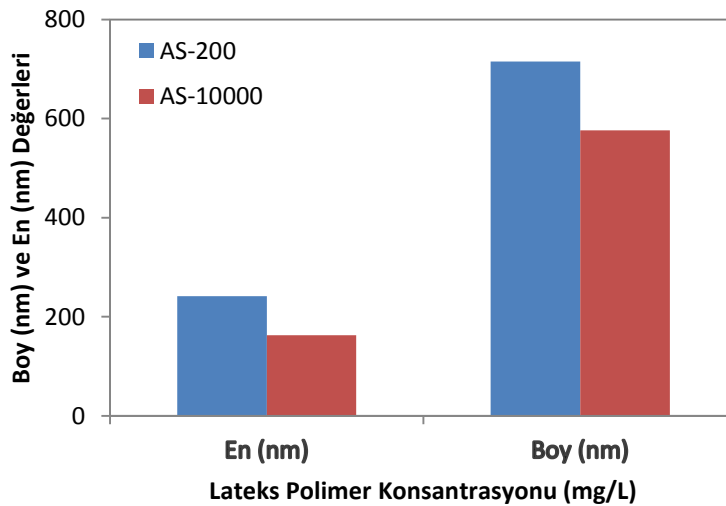
SEM fotoğraflarından yararlanılarak AS-200 ve AS-10000 numunelerinin boyut analizi yapılmıştır. Çizelge 6.6’ da bu numunelerin en ve boy değerleri ile standart sapmaları yer almaktadır. Çizelge 6.6’dan görüldüğü gibi AS-200 numunesinin en ve boy değerleri AS-10000 numunesinin en ve boy değerlerinden daha büyüktür. Polimer varlığında yapılan üretim, HAP kristallerinin boyutlarında azalmaya neden olmuştur.

Çizelge 6.6 Polimer konsantrasyonunun kristal boyuta etkisi

Numune	En (W) ( $\pm$ SD) (nm)	Boy (L) ( $\pm$ SD) (nm)
AS-200	241,60( $\pm$ 64,1)	715,09( $\pm$ 128,05)
AS-10000	162,43( $\pm$ 31,67)	576,03( $\pm$ 77,05)

**SD: Standart sapma değeri**

Şekil 6.6’ya bakıldığında artan polimer konsantrasyonu ile üretilen HAP kristallerindeki boy ve en değerlerinin azaldığı görülmektedir.

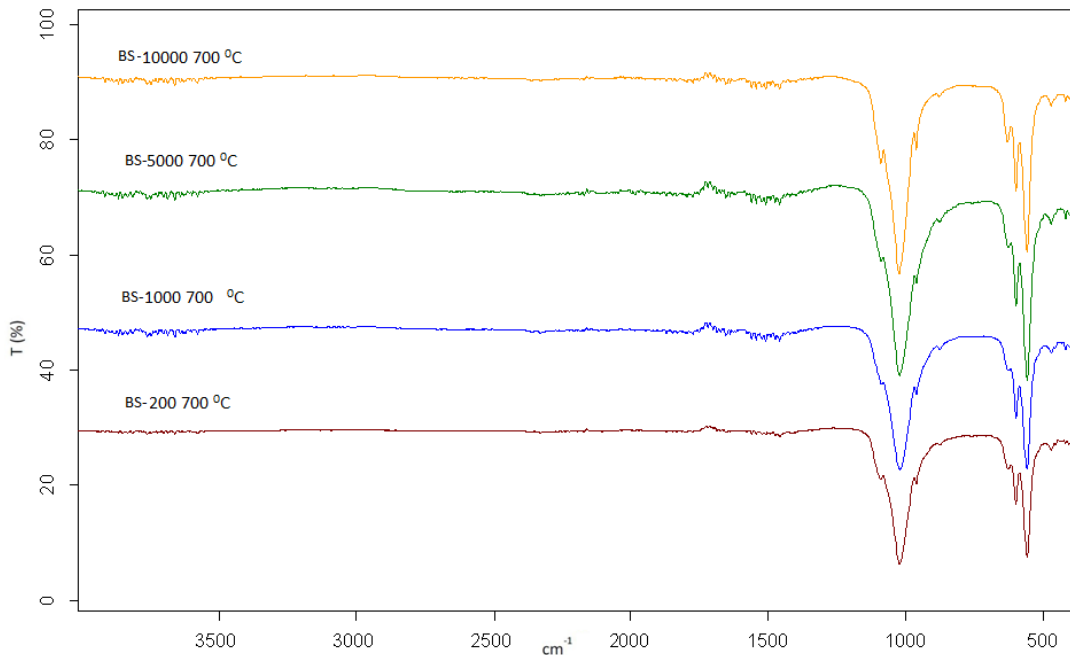


Şekil 6.6 Polimer konsantrasyonunun üretilen HAP kristalinin boy ve en değerlerine etkisi

## 6.2.2 B Grubunda Gerçekleştirilen Deneylerde Üretilen Kristallerin Karakterizasyonu

0,25 M  $\text{CaCl}_2$ ; 0,15 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ve 0,05 M KOH konsantrasyonlarındaki çözeltilerle gerçekleştirilen deneylerde, polimerik katkı maddesi konsantrasyonunun HAP kristal büyümesine etkisi incelenmiştir.

Şekil 6.7'de MSMPR tipi reaktörde 200 mg/L, 1000 mg/L, 5000 mg/L ve 10000 mg/L lateks polimeri varlığında üretilmiş numunelerin  $700^\circ\text{C}$ 'de 3 saat boyunca sinterlendikten sonra FT-IR spektrumları verilmiştir. Lateks polimerine ait 700 ve 3020  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki piklerin yok olduğu görülmektedir. 3500  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki zayıf pikler HAP kristallerindeki O-H grubunu göstermektedir. 1400  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki küçük titreşimler  $\text{CO}_3^{2-}$  gruplarının varlığını gösterir. Bu durumda ortamda var olan  $\text{CO}_2^{-2}$ 'nin tam olarak uzaklaştırılmadığını göstermektedir. Sinterleme yapılmasından sonra ise polimerin yapıdan uzaklaştığı görülmektedir. Spektrumda var olan pikler, elde edilen maddenin HAP kristalleri olduğunu doğrulamaktadır [69, 70, 71, 72, 73, 74 ].



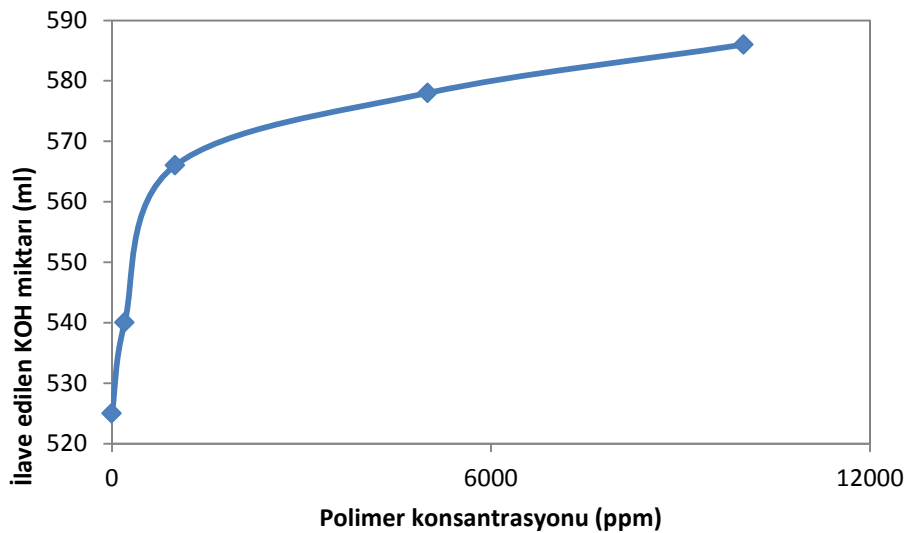
Şekil 6.7 B- grubu için farklı polimer konsantrasyonlarında yapılan deneylerin FT-IR Spektrumları

MSMPR tipi reaktörde yapılan deneylerde harcanan potasyum hidroksitin (KOH) miktarına ait değerler Çizelge 6.7 ve Şekil 6.8'de verilmiştir. Çizelge 6.7 ve Şekil 6.8'de

görüldüğü gibi, lateks polimer konsantrasyonu arttıkça harcanan KOH miktarı da artmıştır.

Çizelge 6.7 B- grubunda gerçekleştirilen deneylerde harcanan KOH miktarı

Polimer Konsantrasyonu (mg/L)	Kristalizasyon deneyinde harcanan KOH miktarı (mL)
SAF HAP	525
BS-200	540
BS-1000	566
BS-5000	578
BS-10000	586



Şekil 6.8 Polimer konsantrasyonunun KOH harcanmasına etkisi

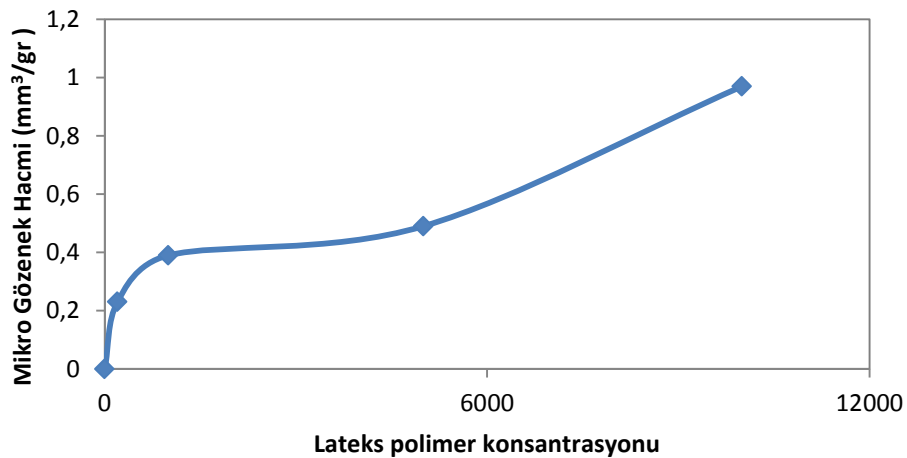
Çizelge 6.8'de elde edilen ve 700°C'de sinterlenen HAP kristallerinin artan polimer konsantrasyonları ile değişen spesifik yüzey alanları ve mikro gözenek hacmi analiz sonuçları verilmiştir. Sinterleme sonrası polimerin uzaklaştırılmasıyla mikro gözenek hacmi oluşmuştur. Katkısız HAP'ta sinterleme sonucu mikro gözenek görülmemiştir. 700°C'de sinterlenen maddelerin polimer konsantrasyonu artışıyla mikro gözenek hacimlerinin doğru orantılı olarak arttığı gözükmemektedir. Spesifik yüzey alan

değerlerinin 5000 mg/L polimer konsantrasyonuna kadar artış gösterdiği, 5000 mg/L'den daha yüksek konsantrasyon değerlerinde ise artan konsantrasyonla bir miktar azaldığı görülmüştür.

Çizelge 6.8: Farklı polimer konsantrasyonlarında üretilen HAP kristallerinin Spesifik Yüzey Alanı (m<sup>2</sup>/gr) ve Mikro Gözenek Hacmi (mm<sup>3</sup>/gr)

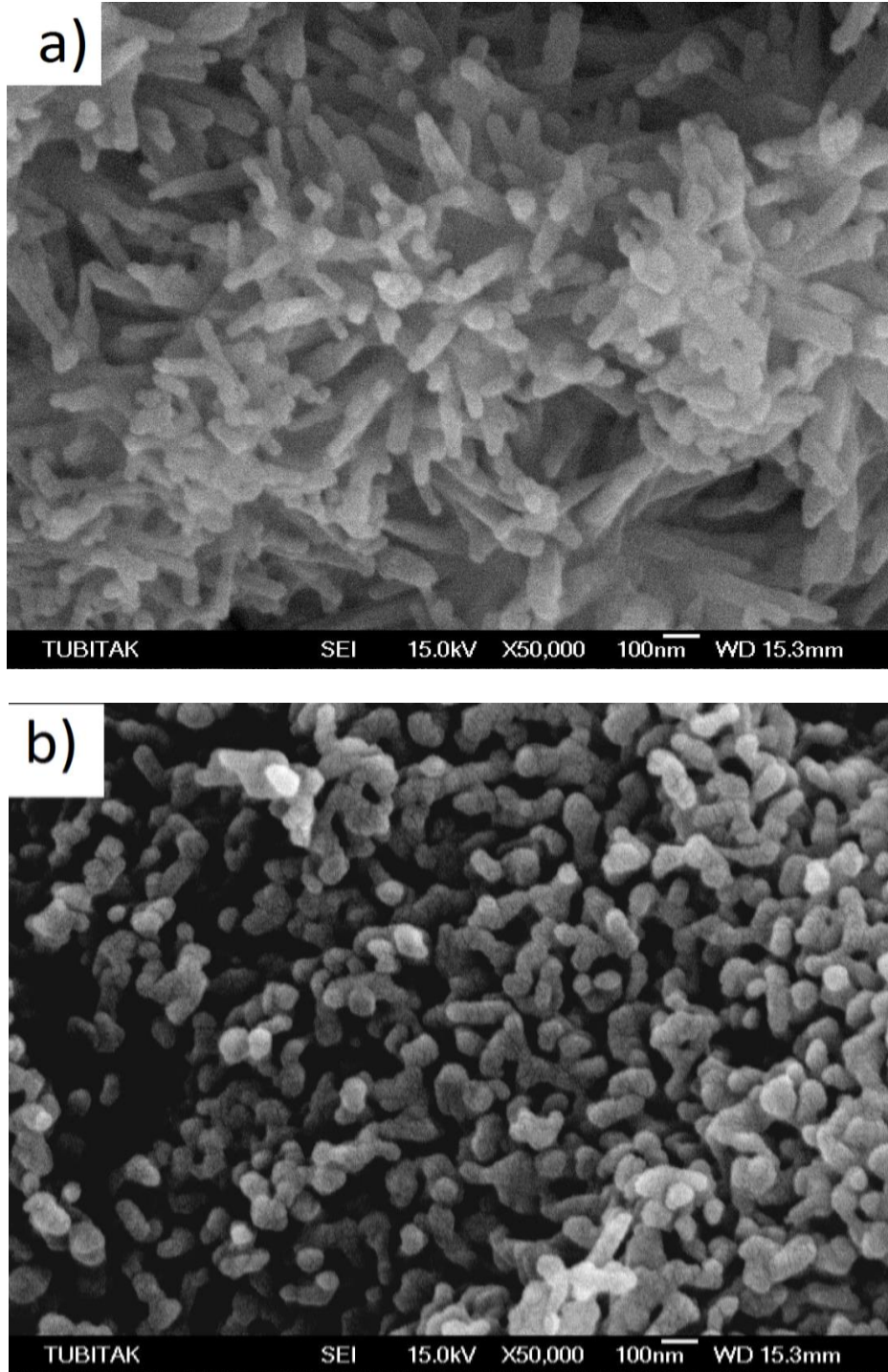
Lateks Polimer katkısı (mg/L)	700°C'de sinterlenmiş	
	Spesifik yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	Mikro gözenek hacmi (mm <sup>3</sup> /g)
Saf HAP	5,20	-
BS-200	6,30	0,23
BS-1000	10,94	0,32
BS-5000	9,60	0,44
BS-10000	9,47	0,51

Artan polimer konsantrasyonu ile mikro gözenek hacminin değişimi Şekil 6.9'da gösterilmiştir. Polimer katkısız üretilen HAP kristallerinde sinterleme sonucu mikro gözenek hacmi görülmezken, polimer katkı maddesi konsantrasyonu artışıyla gözenek hacmi de artmıştır.



Şekil 6.9 Polimer konsantrasyonunun mikro gözenek hacmine etkisi

Şekil 6.10'da BS-200 ve BS-10000 numunelerine ait SEM görüntüsü verilmiştir. Bu iki SEM görüntüsü karşılaştırıldığında polimer miktarı arttıkça kristal boyutlardaki azalmanın olduğu belli olmaktadır.



Şekil 6.10 MSMPR tipi reaktörde elde edilen HAP kristallerinin SEM görüntüsü

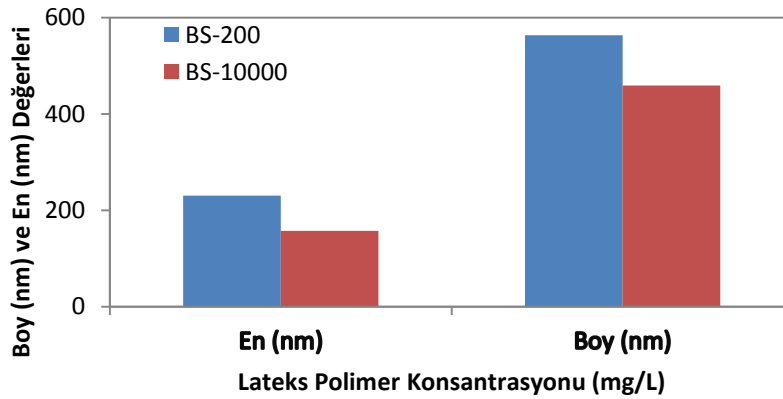
a) BS-200 ve b) BS-10000

SEM fotoğraflarından yararlanılarak BS-200 ve BS-10000 numunelerinin boyut analizi yapılmıştır. Çizelge 6.9’de bu numunelerin en ve boy değerleri ile standart sapmaları yer almaktadır. Çizelge 6.9’dan görüldüğü gibi BS-200 numunesinin en ve boy değerleri BS-10000 numunesinin en ve boy değerlerinden daha büyüktür. Polimer varlığında yapılan üretim, HAP kristallerinin boyutlarında azalmaya neden olmuştur.

Çizelge 6.9 : Polimer konsantrasyonunun kristal boyuta etkisi

Numune	En (W) ( $\pm$ SD) (nm)	Boy (L) ( $\pm$ SD) (nm)
<b>BS-200</b>	230,46( $\pm$ 95,23)	563,20( $\pm$ 102,66)
<b>BS-10000</b>	157,10( $\pm$ 32,58)	459,15( $\pm$ 62,24)

Şekil 6.11’e bakıldığında artan polimer konsantrasyonu ile üretilen HAP kristallerindeki boy ve en değerlerinin azaldığı görülmektedir.

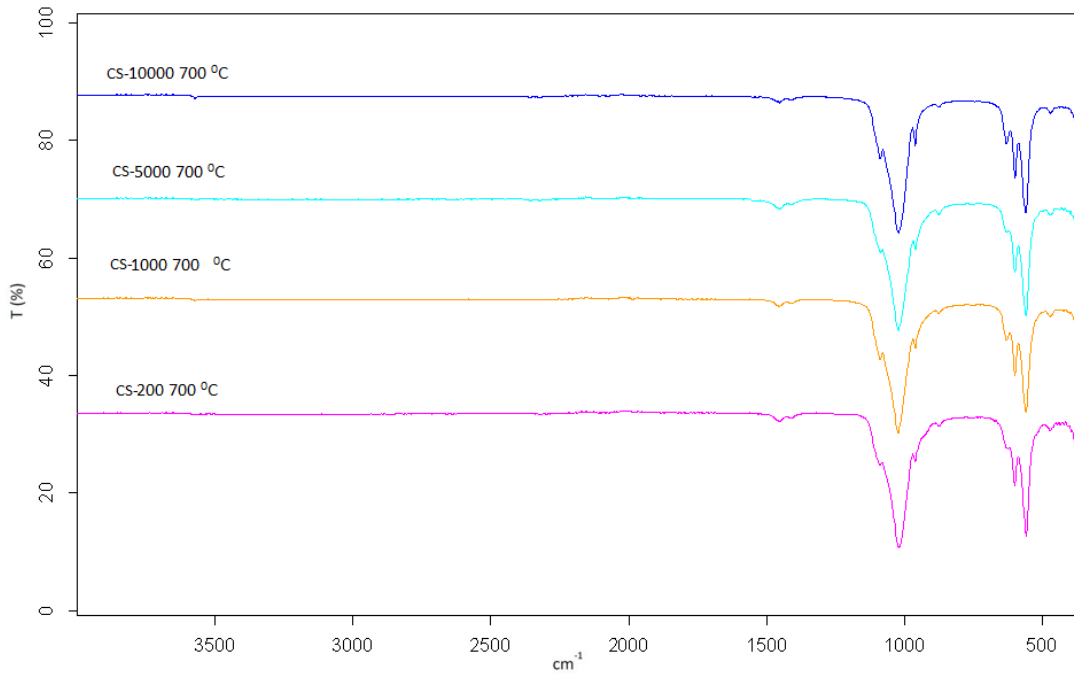


Şekil 6.11 Polimer konsantrasyonunun üretilen HAP kristalinin boy ve en değerlerine etkisi

### 6.2.3 C Grubunda Gerçekleştirilen Deneylerde Üretilen Kristallerin Karakterizasyonu

0,125 M CaCl<sub>2</sub>; 0,075 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ve 0,025 M KOH konsantrasyonlarındaki çözeltilerle gerçekleştirilen deneylerde, polimerik katkı maddesi konsantrasyonunun HAP kristal büyümesine etkisi incelenmiştir.

Şekil 6.12’de MSMPR tipi reaktörde 200 mg/L, 1000 mg/L, 5000 mg/L ve 10000 mg/L lateks polimeri varlığında üretilmiş numunelerin 700°C’de 3 saat boyunca sinterlendikten sonra FT-IR spektrumları verilmiştir. Lateks polimerine ait 700, 1730 ve 3020 cm<sup>-1</sup> civarındaki piklerin yok olduğu görülmektedir. 3500 cm<sup>-1</sup> civarındaki zayıf pikler HAP kristallerindeki O-H grubunu göstermektedir. 1400 cm<sup>-1</sup> civarındaki küçük titreşimler CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> gruplarının varlığını gösterir. Bu durumda ortamda var olan CO<sub>2</sub><sup>-2</sup>’nin tam olarak uzaklaştırılmadığını göstermektedir. Sinterleme yapılmasından sonra ise polimerin yapıdan uzaklaştığı görülmektedir. Spektrumda var olan pikler, elde edilen maddenin HAP kristalleri olduğunu doğrulamaktadır [69, 70, 71, 72, 73, 74 ].

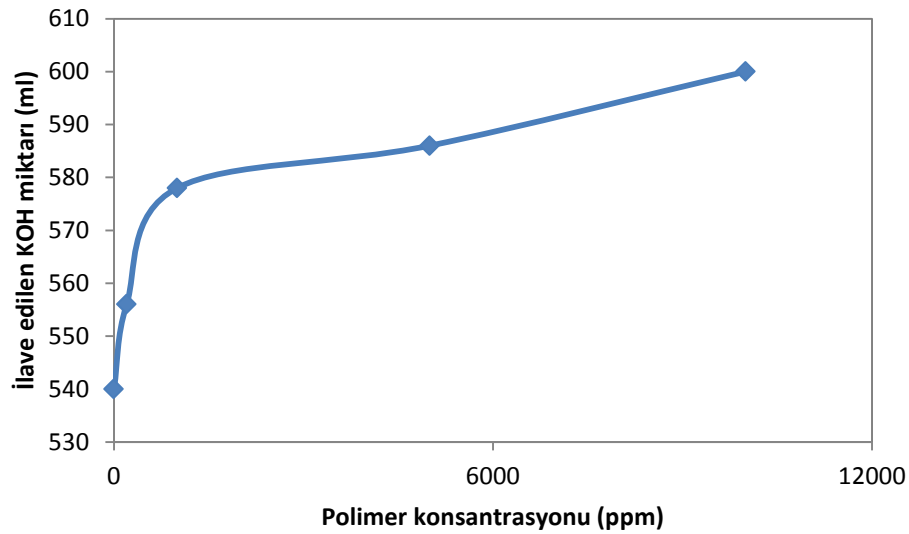


Şekil 6.12 CS- grubu için farklı polimer konsantrasyonlarında yapılan deneylerin FT-IR Spektrumları

MSMPR tipi reaktörde yapılan deneylerde harcanan potasyum hidroksitinin (KOH) miktarına ait değerler Çizelge 6.10 ve Şekil 6.13'te verilmiştir. Çizelge 6.10 ve Şekil 6.13'te görüldüğü gibi, lateks polimer konsantrasyonu arttıkça harcanan KOH miktarı da artmıştır.

Çizelge 6.10: C- grubunda gerçekleştirilen deneylerde harcanan KOH miktarı

Polimer Konsantrasyonu (mg/L)	Kristalizasyon deneyinde harcanan KOH miktarı (mL)
SAF HAP	540
CS-200	556
CS-1000	578
CS-5000	586
CS-10000	600



Şekil 6.13 Polimer konsantrasyonunun KOH harcanmasına etkisi

Çizelge 6.11'de elde edilen ve 700°C'de sinterlenen HAP kristallerinin artan polimer konsantrasyonları ile değişen spesifik yüzey alanları ve mikro gözenek hacmi analiz sonuçları verilmiştir. Sinterleme sonrası polimerin uzaklaştırılmasıyla mikro gözenek hacmi oluşmuştur. Katkısız HAP'ta sinterleme sonucu mikro gözenek görülmemiştir. 700°C'de sinterlenen maddelerin polimer konsantrasyonu artışıyla mikro gözenek

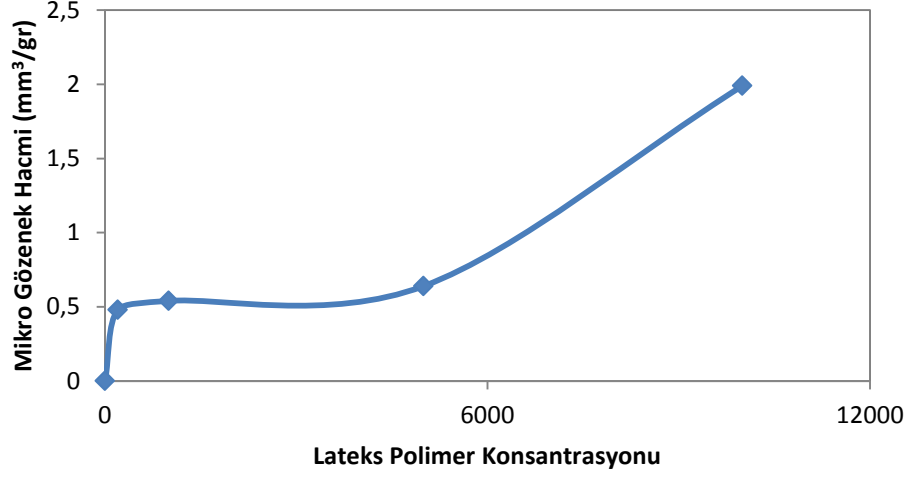


hacimlerinin doğru orantılı olarak arttığı gözükmemektedir. Spesifik yüzey alan değerlerinin 5000 mg/L polimer konsantrasyonuna kadar artış gösterdiği, 5000 mg/L'den daha yüksek konsantrasyon değerlerinde ise artan konsantrasyonla bir miktar azaldığı görülmüştür.

Çizelge 6.11 Farklı polimer konsantrasyonlarında üretilen HAP kristallerinin Spesifik Yüzey Alanı (m<sup>2</sup>/gr) ve Mikro Gözenek Hacmi (mm<sup>3</sup>/gr)

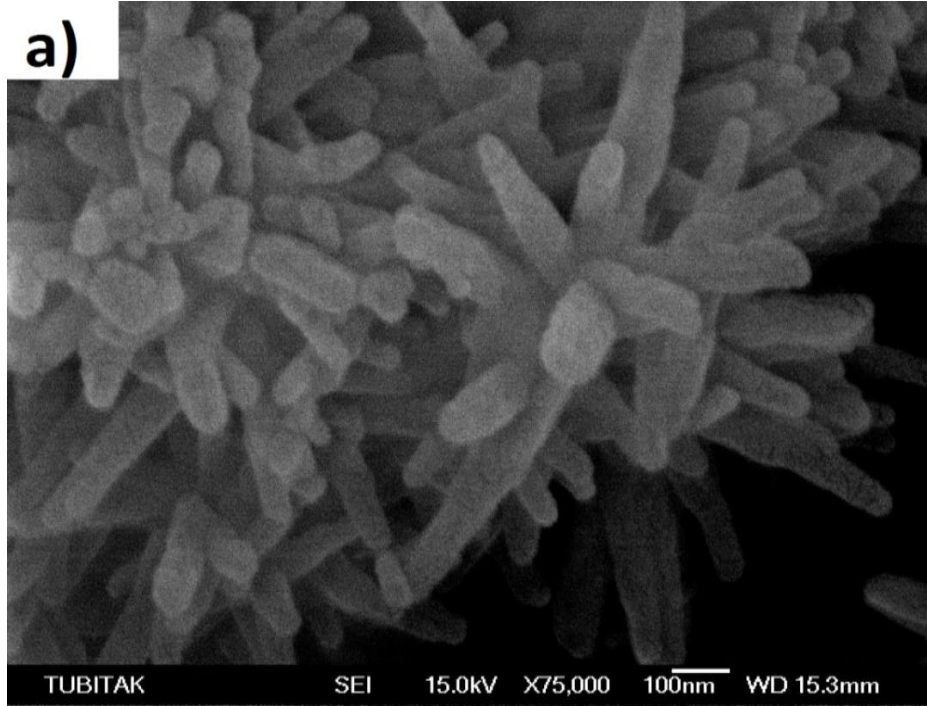
Lateks Polimer katkısı (mg/L)	700°C'de sinterlenmiş	
	Spesifik yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	Mikro gözenek hacmi (mm <sup>3</sup> /g)
Saf HAP	4,20	--
CS-200	4,35	0,20
CS-1000	10,34	0,28
CS-5000	9,13	0,38
CS-10000	8,89	0,46

Artan polimer konsantrasyonu ile mikro gözenek hacminin değişimi Şekil 6.14'te gösterilmiştir. Polimer katkısız üretilen HAP kristallerinde sinterleme sonucu mikro gözenek hacmi görülmezken, polimer katkı maddesi konsantrasyonu artışıyla gözenek hacmi de artmıştır.



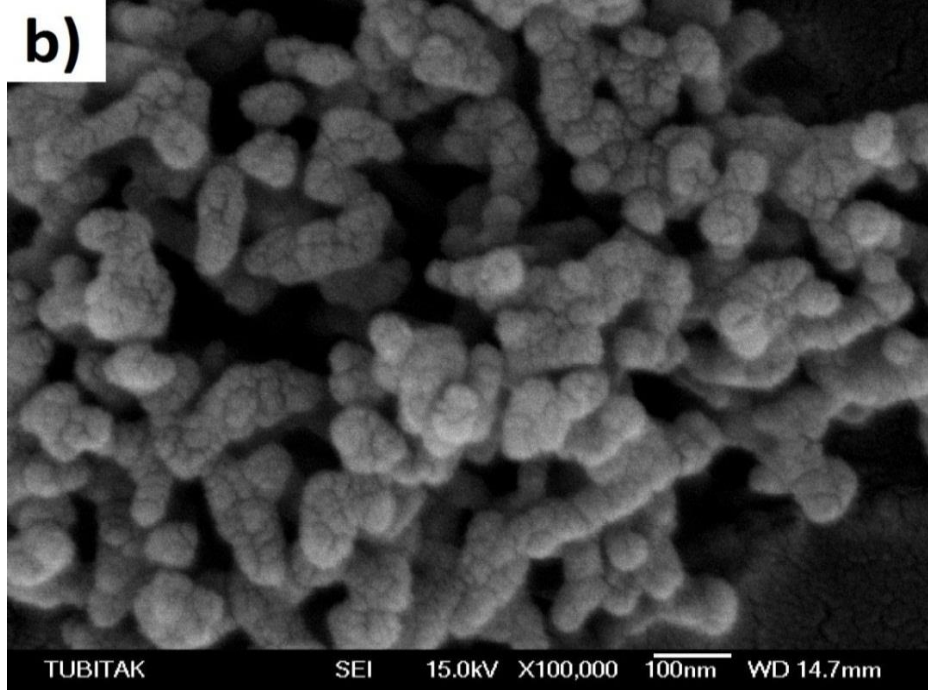
Şekil 6.14 Polimer konsantrasyonunun mikro gözenek hacmine etkisi

Şekil 6.15 ve Şekil 6.16'da CS-200 ve CS-10000 numunelerine ait SEM görüntüsü verilmiştir. Bu iki SEM görüntüsü karşılaştırıldığında polimer miktarı arttıkça kristal boyutlardaki azalmanın olduğu belli olmaktadır.



Şekil 6.15 MSMPR tipi reaktörde elde edilen HAP kristalinin SEM görüntüsü

a) CS-200



Şekil 6.16 MSMPR tipi reaktörde elde edilen HAP kristalinin SEM görüntüsü

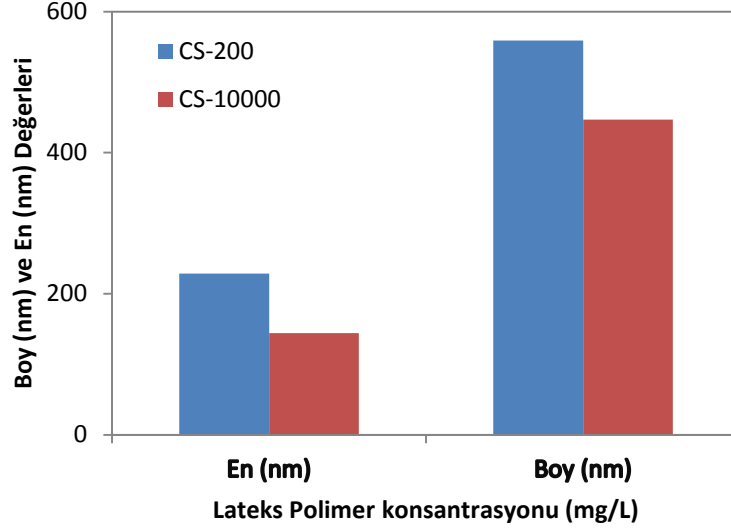
b) CS-10000

SEM fotoğraflarından yararlanılarak CS-200 ve CS-10000 numunelerinin boyut analizi yapılmıştır. Çizelge 6.12’ de bu numunelerin en ve boy değerleri ile standart sapmaları yer almaktadır. Çizelge 6.12’den görüldüğü gibi CS-200 numunesinin en ve boy değerleri CS-10000 numunesinin en ve boy değerlerinden daha büyüktür. Polimer varlığında yapılan üretim, HAP kristallerinin boyutlarında azalmaya neden olmuştur.

Çizelge 6.12 : Polimer konsantrasyonunun kristal boyuta etkisi

Numune	En (W) ( $\pm$ SD) (nm)	Boy (L) ( $\pm$ SD) (nm)
CS-200	228,58( $\pm$ 56,52)	558,72 ( $\pm$ 107,66)
CS-10000	144,06( $\pm$ 24,09)	446,63 ( $\pm$ 104,5)

Şekil 6.17'ye bakıldığında artan polimer konsantrasyonu ile üretilen HAP kristallerindeki boy ve en değerlerinin azaldığı görülmektedir.

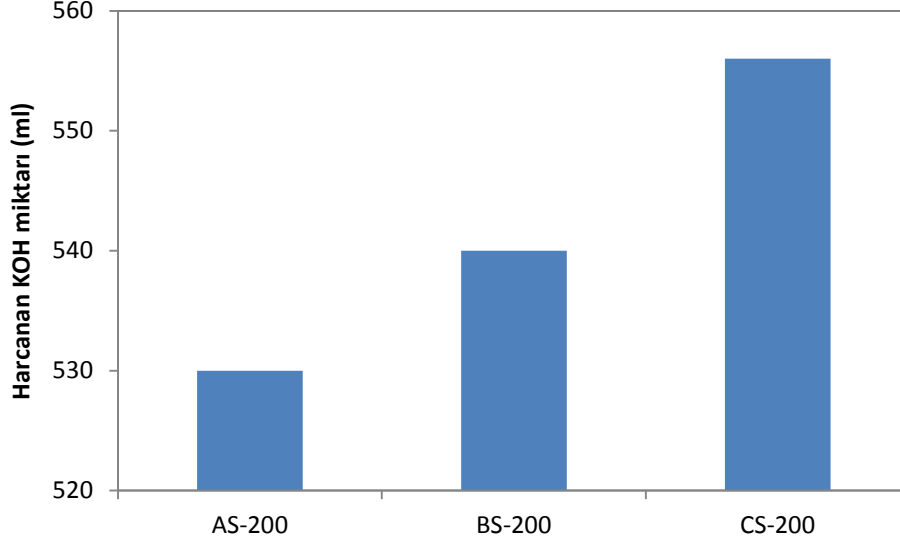


Şekil 6.17 Polimer konsantrasyonunun üretilen HAP kristalinin boy ve en değerlerine etkisi

### 6.3 Yapılan Deneylelerin Birbirleriyle Karşılaştırılması

#### 6.3.1. 200 mg/L Polimer Varlığında Üretilen HAP Kristallerinin Sonuçlarının Karşılaştırılması

Şekil 6.18'de farklı reaktan konsantrasyonlarında, 200 mg/L lateks polimeri katkı üretilen HAP kristallerinin üretimi esnasında harcanan KOH miktarı gösterilmektedir. Şekil 6.18'e bakıldığında çözelti konsantrasyonları oranı azaldıkça harcanan KOH miktarının arttığı görülmektedir.

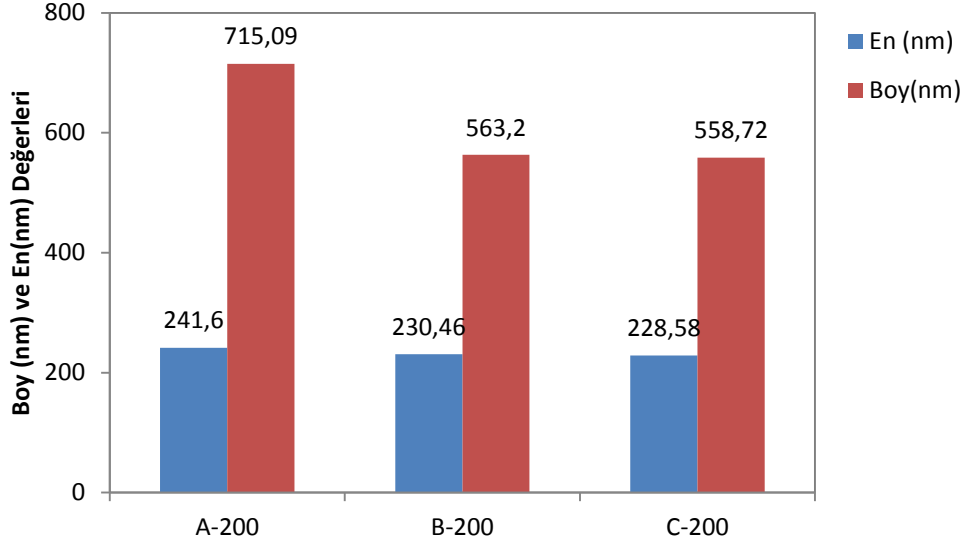


Şekil 6.18 Reaktan konsantrasyonunun harcanan KOH miktarına etkisi

Çizelge 6.13'te 200 mg/L lateks polimeri katkılı üretilen HAP kristallerinin en ve boy değerleri ile standart sapma değerleri görülmektedir. Çizelge 6.13 ve Şekil 6.19'dan da görüldüğü gibi reaktanların konsantrasyon miktarı azaldıkça HAP kristallerinin boy ve en miktarında da azalma olmuştur.

Çizelge 6.13 : Reaktan konsantrasyonunun HAP kristallerinin boyutuna etkisi

Numune	Boy (L) ( $\pm$ SD) (nm)	En (W) ( $\pm$ SD) (nm)
<b>AS-200</b>	241,60( $\pm$ 64,1)	715,09( $\pm$ 128,05)
<b>BS-200</b>	230,46( $\pm$ 95,23)	563,20( $\pm$ 102,66)
<b>CS-200</b>	228,58( $\pm$ 56,52)	558,72( $\pm$ 107,66)

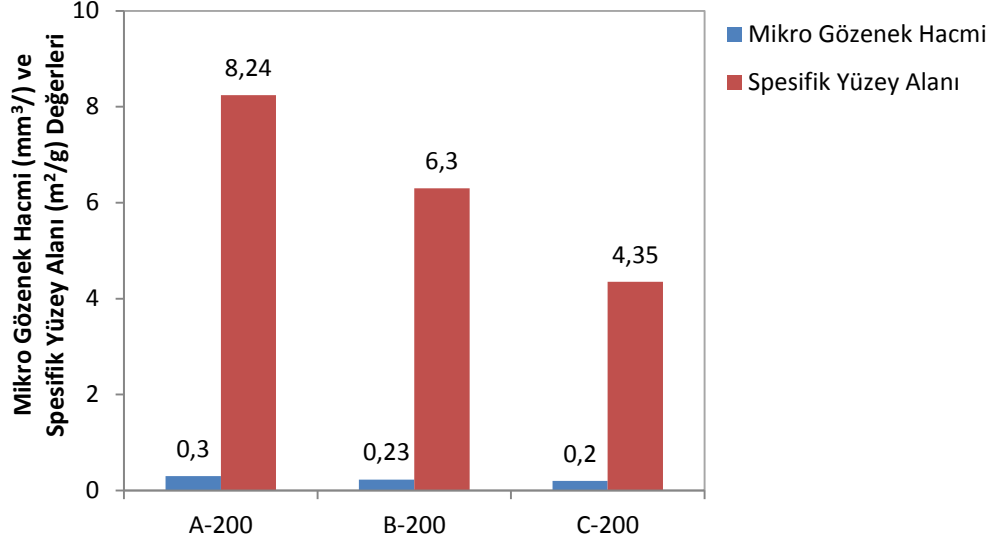


Şekil 6.19 Reaktan konsantrasyonunun HAP kristallerinin boyutuna etkisi

Çizelge 6.14 ve Şekil 6.20’de 200 mg/L lateks polimeri katkılı üretilen HAP kristallerinin mikro gözenek hacimleri ve spesifik yüzey alan değerleri verilmiştir. Çizelge 6.14 ve Şekil 6.20’de görüldüğü gibi reaktanların konsantrasyon miktarı azaldıkça üretilen HAP kristallerinin spesifik yüzey alanı ve mikro gözenek hacminde de azalma olmuştur.

Çizelge 6.14 Reaktan konsantrasyonunun HAP kristallerinin spesifik yüzey alanı ve mikro gözenek hacmine etkisi

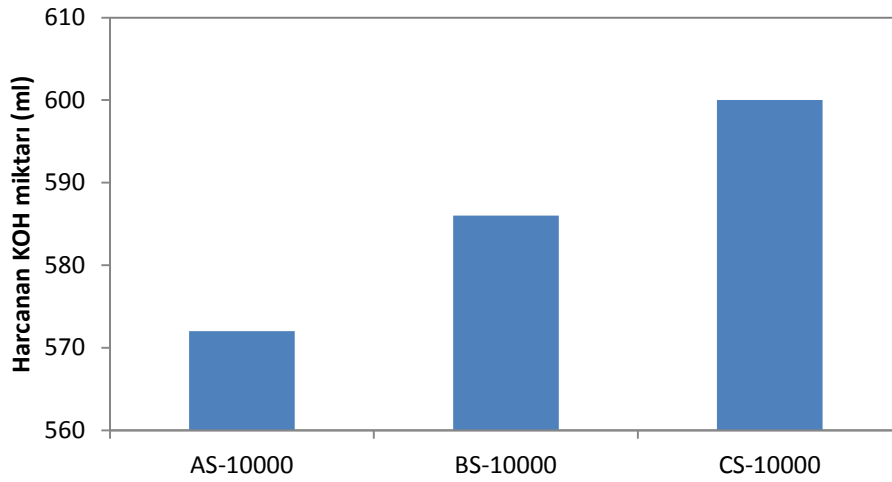
Polimer konsantrasyonu (mg/L)	700°C’de sinterlenmiş	
	Spesifik yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	Mikro gözenek hacmi (mm <sup>3</sup> /g)
AS-200	8,24	0,30
BS-200	6,30	0,23
CS-200	4,35	0,20



Şekil 6.20 Reaktan konsantrasyonunun HAP kristallerinin spesifik yüzey alanına ve mikro gözenek hacmine etkisi

### 6.3.2. 10000 mg/L Polimer Varlığında Üretilen HAP kristallerinin Sonuçlarının Karşılaştırılması

Şekil 6.21’de farklı reaktan konsantrasyonlarında, 10000 mg/L lateks polimeri katkılı üretilen HAP kristallerinin üretimi esnasında harcanan KOH miktarı gösterilmektedir. Şekil 6.21 incelendiğinde çözelti konsantrasyonları oranı azaldıkça harcanan KOH miktarının arttığı görülmektedir.

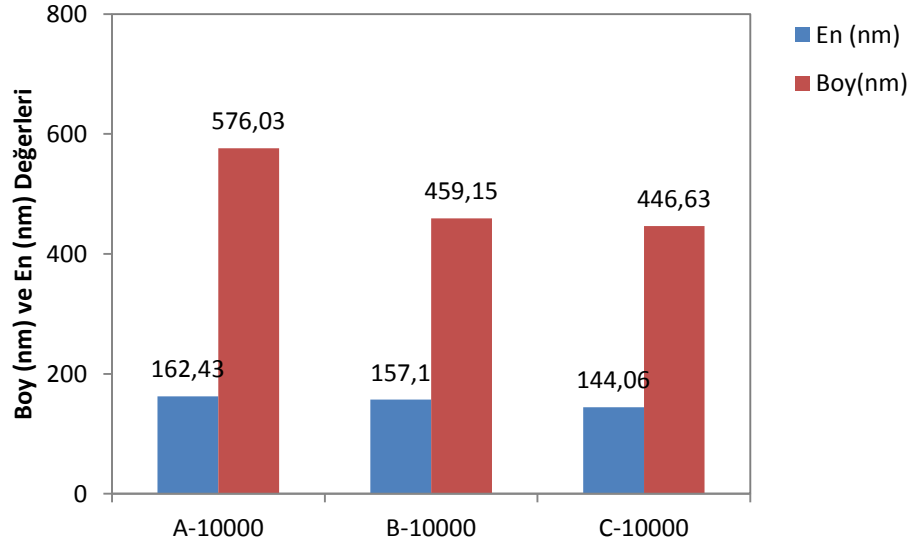


Şekil 6.21 Reaktan konsantrasyonunun harcanan KOH miktarına etkisi

Çizelge 6.15'e 10000 mg/L lateks polimeri katkıli üretilen HAP kristallerinin en ve boy değerleri ile standart sapma değerleri görölmektedir. Çizelge 6.15 ve Şekil 6.22'den de göröldüğü gibi reaktanların konsantrasyonları oranı azaldıkça HAP kristallerinin boy ve en miktarında da azalma olmuştur.

Çizelge 6.15 : Reaktan konsantrasyonunun HAP kristallerinin boyutuna etkisi

Numune	En (W) ( $\pm$ SD) (nm)	Boy (L) ( $\pm$ SD) (nm)
AS-10000	162,43( $\pm$ 31,67)	576,03( $\pm$ 77,05)
BS-10000	157,10( $\pm$ 32,58)	459,15( $\pm$ 62,24)
CS-10000	144,06( $\pm$ 24,09)	446,63( $\pm$ 104,5)



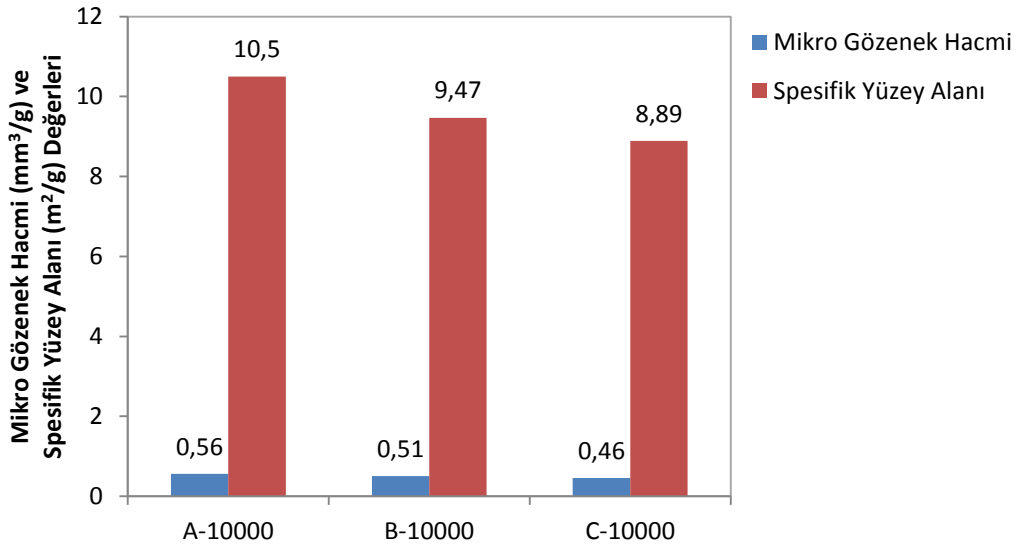
Şekil 6.22 Reaktan konsantrasyonunun HAP kristallerinin boyutuna etkisi

Çizelge 6.16 ve Şekil 6.23'te 200 mg/L lateks polimeri katkıli üretilen HAP kristallerinin mikro gözenek hacimleri ve spesifik yüzey alan değerleri verilmiştir. Çizelge 6.16 ve Şekil 6.23'te göröldüğü gibi reaktanların konsantrasyon miktarı azaldıkça üretilen HAP kristallerinin spesifik yüzey alanı ve mikro gözenek hacminde de azalma olmuştur.



Çizelge 6.16: Reaktan konsantrasyonunun HAP kristallerinin spesifik yüzey alanı ve mikro gözenek hacmine etkisi

Polimer konsantrasyonu (mg/L)	700°C'de sinterlenmiş	
	Spesifik yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	Mikro gözenek hacmi (mm <sup>3</sup> /g)
AS-10000	10,5	0,56
BS-10000	9,47	0,51
CS-10000	8,89	0,46



Şekil 6.23 Reaktan konsantrasyonunun HAP kristallerinin spesifik yüzey alanına ve mikro gözenek hacmine etkisi

### SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, sürekli reaktörde (MSMPR – Mixed Solution Mixed Product Removal) hidroksiapatit ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HAP) üretimine reaktan konsantrasyonları ve katkı maddesi olarak kullanılan lateks polimer konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Elde edilen HAP kristallerinin kristalizasyonu için FT-IR, BET ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

FT-IR analizleri sonucunda elde edilen kristallerin HAP kristallerine ait karakteristik pikleriyle benzer olduğu görülmüştür. Lateks polimer katkılı kristallerde, spektrumda polimer maddesine ait pikin bulunduğu ve sinterleme işleminden sonra ise bu pikin kaybolduğu görülmüştür.

Sinterleme sonucunda yapılan BET analizlerinde, polimerik katkı maddesinin 5000 mg/L'ye kadar konsantrasyonun artışı ile kristallerin spesifik yüzey alanları artmıştır. 5000 mg/L'den daha yüksek konsantrasyonlarda ise artan konsantrasyon ile spesifik yüzey alanı bir miktar azalmıştır. Polimerik katkı maddesi konsantrasyonunun artışı ile kristallerin mikro gözenek hacimleri artmıştır. Reaktan konsantrasyonlarının azalması ile kristallerin spesifik yüzey alan ve mikro gözenek hacim değerlerinde azalma olmuştur.

SEM fotoğrafları incelendiğinde elde edilen HAP kristallerinin nano boyutta olduğu tespit edilmiştir. SEM fotoğraflarından yararlanılarak yapılan boyut analizinde polimer katkı maddesi ilavesi ile birlikte HAP'ın en ve boy değerlerinde azalma olduğu

görülmüştür. Ayrıca reaktant başlangıç konsantrasyonlarının azalması ile birlikte de en ve boy değerlerinde de azalma olmuştur.

Harcanan KOH miktarı ise, katkı maddesi olarak kullanılan polimer konsantrasyonunun artışı ile artmıştır. Ayrıca reaktant başlangıç konsantrasyonlarının azalması ile de artış göstermiştir.

Sonuç olarak MSMPR tipi reaktörde HAP kristali üretmenin uygun bir yöntem olabileceği söylenebilir.

## KAYNAKLAR

- 
- [1] Afshar A., Ghorbani M., Ehsani N., Saeri M.R. ve Sorrell C.C., (2003) "Some important factors in the wet precipitation process of hydroxyapatite", *Materials&Desing*, 24: 197-202.
  - [2] Wang, P., Li, C., Gong, H., Jiang, X., Wang, H. ve Li, K., (2010). "Effects of synthesis cinditions on the morphology of hydroxyapatite nanoparticles produced by wet chemical process", *Power Technology*, 203: 315-321
  - [3] Vanquez, C. G., Barba, P. C. ve Munguia, N., (2005). "Stoichiometric hydroxyapatite obtained by precipitation and sol gel processes", *Revista Mexicana de Fisicana*, 51(3): 284-293
  - [4] Mueller, B., Zacharias, M. ve Rezwani, K., (2010). "Bovine Serum Albumin and Lysozyme Adsorption on Calcium Phosphate Particles", *Advanced Engineering Materials*, 12: B53-B61.
  - [5] Saiz E., Gremillard L., Menendez G., Miranda P., Gryn K. ve Tomsia A. P., (2006). "Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds", *Materials Science and Engineering*, 27: 546-550.
  - [6] Chai F., Hornez J., Blanchemain N., Neut C., Descamps M. ve Hildebrand H. F., (2007), Antibacterial activation of hydroxyapatite (HA) with controlled porosity by different antibiotics, *Biomolecular Engineering*, 24:510-514.
  - [7] Pradeesh T.S., Sunny M.C., Varma H. K. ve Ramesh P., (2005), Preparation of microstructured hydroxyapatite microspheres using oil in water emulsions, *Bull. Mater. Sci.*, 28:383-390.
  - [8] Cosijns A., Vervaet C., Luyten J. ve Mullens S., vd., (2007), Porous hydroxyapatite tablets as carriers for low-doses drugs, *European Journal of Pharmaceutics and Biomacuetics and Biopharmaceutics*, 67:498-506.
  - [9] Matsumoto T., Okazaki M., Inoue M., Yamaguchi S., Kusunose T., Toyonaga T., Hamada Y. ve Takahashi J., (2004), Hydroxyapatite particles as a controlled release carrier of protein, *Biomateials*, 25:3807-3812.
  - [10] Uysal U., Oner M., Yetiz E. ve Ay E., (2011), Ibuprofen release from porous hydroxyapatite tablets , *Ceramics International*, 37: 2117-2125.

- [11] Kim Y. H., Song H., Ri D. H., Kim S. R., Kim H. J. ve Moon J. H., (2005), Preparation of porous Si-incorporated hydroxyapatite, *Current Applied Physics*, 5: 538-541.
- [12] Kikuchi M., Ikoma T., Itoh S., Matsumoto H.N., Koyama Y., Takakuda K., Shinomiya K. ve Tanaka J., (2004), Biomimetic synthesis of bone-like nanocomposites using the self-organization mechanism of hydroxyapatite and collagen, *Composites Science and Technology*, 64: 819-825.
- [13] LeGeros, R.Z., Kerebel, L.M. ve Silverstone, L., (1980). "Comparative properties of fluoridated and nonfluoridated and nonfluoridated biological apatites", *Journal of Dental Research A*: 59, 523.
- [14] Blumenthal, N.C., Betts, F. ve Posner, A.S., (1981), "Formation and structure of calcium-deficient hydroxyapatite", *Calc. İf. Tissue Int.*, 33: 111-117
- [15] Zhang, H., Wang, Y., Yan, Y. ve Li, S., (2003). "Precipitation of biocompatible hydroxyapatite whiskers from moderately acid solution", *Ceramics International*, 29: 1-3.
- [16] İpekoğlu M., Gren Ő., İpek M., GmŐpala S. ve AltıntaŐ S., (2004) Hidroksiapatit üretiminde farklı yöntemlerin karşılaştırılması, *Biyomut*.
- [17] Bogdanovciene I., Beganskiene A., Tonsuaadu K., Glaser J., Meyer H. ve Kareiva A., (2006), Calcium hydroxyapatite,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  ceramics prepared by aqueous sol-gel processing, *Materials Research Bulletin*, 41: 1754-162.
- [18] Lopez-Macipe A., Rodriguez-Clemente R., Hidalgo-Lopez A. ve Arita I., (1998). "Wet chemical synthesis of hydroxyapatite particles from nonstoichiometric solutions", *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 6: 21-26.
- [19] Hammari, L. E., Merroun, H., Coradin, T., Cassaignon, S., Laghzizil, A. ve Saoiabi, A., (2007) "Mesoporous Hydroxyapatites Prepared in Ethanol-Water Media: Structure and Surface Properties", *Materials Chemistry and Physics*, 104: 448-453
- [20] Gomez-Morales J., Torrent-Burgues J., Boix T., Fraile J. ve Rodriguez-Clemente R., (2001), Precipitation of stoichiometric hydroxyapatite by a continuous method, *Crystal Research and Technology*, 36:15-26.
- [21] Dejeu V. R., Reka B., CormoŐ A. -M., Sara B. E. ve Agachi P. -Ő., (2010). "Growth rate of hydroxyapatite crystals obtained by precipitation", *Studia Universitatis BabeŐ-Bolyai - Chemia*, 2: 179-188.
- [22] Tadic D., Peters F. ve Epple M., (2002). "Continuous synthesis of amorphous carbonated apatites", *Biomaterials*, 23: 2553-2559.
- [23] Jones A.G., (2002), *Crystallization Process Systems*, Butterworth Heinemann, London
- [24] Mullin, J., (2001), *Crystallization*, 4th Ed., Butterworth Heinemann.

- [25] Tamman, G., (1925) States of Aggregation, (Translated by MEHL, R. F.), Van Nostrand, New York.
- [26] Turnbull, D. ve Fischer, J.C., (1949), Rate of Nucleation in Condensed Systems, J. Chemical Physics, 17:71-73.
- [27] Volmer, M. ve Schultz, W., (1931), Kondensation an Kristalen. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 156:1-22.
- [28] Myerson, A.S. ve Ginde, R., (1993), Crystals, Crystal Growth and Nucleation, in Handbook of Ind. Cryst., 33-63.
- [29] Gibbs, J.W., (1948), Collected Works, Thermodynamics, Yale University Press., Vol. I, New Haven.
- [30] Sayan, P., (1995), Polielektrolitlerin Borik Asit Kristalizasyonu Üzerine Etkisi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [31] Volmer, M., (1939), Kinetic der Phasenbildung, Steinkopff, Leipzig.
- [32] Kossel, W., (1934), Zur Energetik von Oberflächenvorgängen. Annalen der Physik, 21:457-480.
- [33] Koutsoukos, P.G., (1980), Kinetics of Precipitation of Hydroxyapatite from Aqueous Solutions, Doktora Tezi, State University of New York.
- [34] Noyes, A.A. ve Whitney, W.R., (1897), Rate of Solution of Solid Substances in Their Own Solution, J.American Chemical Society, 19:930-934.
- [35] Nernst, W., (1904), Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in Heterogen Systemen, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 47:52-55.
- [36] Berthoud, A., (1912), Theorie de la Formation des Faces d'un Crystal, J.de Chimique Physique, 10:624-635.
- [37] Valetton, J.J.P., (1924), Wachstum und Auflösung der Kristalle, Zeitschrift für Kristallographie, 59:483.
- [38] Uysal, U., (2012), "Nano ve Mikro Boyutta Hidroksiapatit Üretimine Proses Parametrelerinin Etkisinin İncelenmesi", Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [39] Lowenstam H.A. ve Weiner S., (1989), On biomineralization. Oxford: Oxford University Press.
- [40] LeGeros R.Z., (1991), Calcium phosphates in oral biology and medicine. In: Myers HM,editor. Monographs in oral science. Basel, Karger.
- [41] LeGeros R.Z., (1994), Biological and synthetic apatites. In: Brown PW, Constantz B,editors. Hydroxyapatite and related materials. Boca Raton: CRC Press, 3-28.
- [42] Elliot J.C., (1994), Structure,chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates Studies in inorganic chemistry,vol. 18. Amsterdam, Elsevier.

- [43] Weiner S. ve Wagner H.D., (1998), The material bone: structure-mechanical function relations. *Annu Rev Mater Sci*, 28:271–98.
- [44] Miyateke, S., Hara, Y., Maeda, K., Akamine, A., Eto, M., Yamada, K. ve Aono, M., (1989), "Hydroxyapatite Implant For Human Periodontal Osseous Defects", *Journal of The Japanese Society of Periodontology*, 31: 318-326.
- [45] Murugan R. ve Ramakrishna S., (2005). "Development of nanocomposites for bone grafting", *Composite Science and Technology*, 65:2385-2406.
- [46] Jones, F.H., (2001). "Teeth and Bones: Application of Surface Science to Dental Materials and Related Biomaterials", *Surface Science Reports*, 42: 75-205.
- [47] Pasinli, A. ve Aksoy, R. S., (2010). "Yapay Kemik Uygulamaları İçin Hidroksiapatit", *Biyoteknoloji Elektronik Dergisi*, 1: 41-51
- [48] Bauer, J.S., Link, T.M., Burghardt, A., Henning, T.D., Mueller, D., Majumdar, S. ve Prevrhal, S., (2007). "Analysis of Trabecular Bone Structure with Multidetector Spiral Computed Tomography in A Simulated Soft-Tissue Environment", *Calcified Tissue International*, 80: 366-373
- [49] Finoli, A., Mckeel, D., Gerlach, J. ve Netteleship, I., (2009). "Phase Transformation Behavior of Hydroxyapatite Foams Subject to Heat Treatment", *Materials Science and Technology (MS&T'09) Conference Symposium: Next Generation Biomaterials*, Pittsburgh, PA, 5: 1-5.
- [50] Hench, L.L ve Wilson, J. (1993). *An Introduction to Bioceramics*, World Scientific Publishing Co., Singapore, 65-73.
- [51] Yeong, K.C.B., Wang, J. ve Ng, S.C., (2001). "Mechanochemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from CaO and CaHPO<sub>4</sub>", *Biomaterials*, 22: 2705-2712.
- [52] Cengiz, B., Gokce, Y., Yildiz, N., Aktas, Z. ve Calimli, A., (2008). "Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanoparticles", *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 322: 29-33.
- [53] Wei, M., Ruys, A. J., Milthorpe, M. K. ve Sorrell, C. C., (2005). "precipitation of Hydroxyapatite Nanoparticles: Effects of Precipitation Method on Electrophoretic Deposition", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 16: 319-324.
- [54] Kim H. W., Koh Y. H., Li L. H. ve Leec S. & Kim H.E., (2004a), Hydroxyapatite coating on titanium substrate with titania buffer layer processed by sol-gel method. *Biomaterials* 25:2533-2538
- [55] Eserci, D., (2007). "Alümina, Zirkonya ve Alümina-Zirkonya Kompozit Malzeme Üretimi, Karakterizasyonu ve etkin Difüzyon Sabitinin Bulunması", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [56] Wang, F., Li, M., Lu, Y. ve Qi, Y., (2005). "A simple sol-gel technique for preparing hydroxyapatite nanopowders", *Materials Letters*, 59: 916-919.

- [57] Nayak, A. K., (2010). "Hydroxyapatite synthesis methodologies: An overview", International Journal of ChemTech Research, 2(2): 903-907.
- [58] Shirkhazadeh M., (1998). "Direct formation of nanophase hydroxyapatite cathodically polarised electrodes", J Mater Sci Mater Med, 9:67-72.
- [59] Cengiz, B., (2007). "Hidroksiapatit nanoparçacıklarının sentezi", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniv. Fen Bilimler Enst., Ankara.
- [60] Amjad, Z., (1990). "Influence of Polyelectrolytes on the Precipitation of Amorphous Calcium Phosphate", Colloids and Surfaces, 48: 95-106.
- [61] Klepetsanis, P.G., Koutsoukos, P.G., ve Amjad, Z., (2000). "Calcium Carbonate and Calcium Phosphate Scale Formation and Inhibition at Elevated Temperature, Advances in Crystal Growth Inhibition Technologies", Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 139-149.
- [62] Liu, Y. ve Nancollas, G.H., (1997), "Crystallization and Colloidal Stability of Calcium Phosphate Phases", J. Phys. Chem. B., 101:3464-3468.
- [63] Doğan Ö., (2005). "Nano boyutlu hidroksiapatit kristalizasyonunun polielektrolitlerle kontrolü", Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [64] Koutsoukos, P.G., Current Knowledge of Calcium Phosphate Chemistry and in Particular Solid Surface-Water Interface Interactions, <http://www.nhm.ac.uk/research-curation/research/projects/phosphate-recovery/Nordwijkerhout/Koutsoukos.pdf> 20 Aralık 2012.
- [65] Koutsoukos, P.G., Amjad, Z., Tomson, M.B. ve Nancollas, G.H., (1980). "Crystallization of Calcium Phosphates". A Constant Composition Study, J. of the American Chemical Society, 102(5):1553-1557.
- [66] Ito, A. ve Onuma, K., (2003). "Growth of Hydroxyapatite Crystals", Crystal Growth Technology, William Andrew Publishing, 525-553.
- [67] Groot, K. De, Klein, C.P.A.T., Wolke, J.G.C. ve Blicke-Hogervorst, J.M.A. De, (1990). "Chemistry of Calcium Phosphate Bioceramics", CRC Handbook of Bioactive Ceramics, Vol. II, CRC Pres, Boston.
- [68] Dalas, E., Kallitsis, J.K. ve Koutsoukos, P.G., (1991). "Crystallization of Hydroxyapatite on Polymers", Lagmuir, 7(8):1822-1826.
- [69] Koutsopoulos, S., (2002). "Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods", Wiley Periodicals, Inc. 600-612.
- [70] Yoruç, A. B. H. ve Koca, Y., (2009). "Double step stirring: A novel method for precipitation of nano-sized hydroxyapatite powder", Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 4(1): 73-81.



- [71] Eslami, H., Solati-Hashjin, M. ve Tahriri, M., (2008). "Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanocrystals via Chemical Precipitation Technique", Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences, 4(2): 127-134
- [72] Luo, P. ve Nieh, T. G., (1996). "Preparing hydroxyapatite powders with controlled morphology", Biomaterials, 17: 1959-1964.
- [73] Oner, M. ve Doğan, Ö., (2005). "Inhibitory effect of polyelectrolytes on crystallization kinetics of hydroxyapatite", Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 50: 39-51.
- [74] Pezzatini, S., Solito, R., Morbidelli, L., Lamponi, S., Boanni, E., Bigi, A. ve Ziche, M., (2005). "The effect of hydroxyapatite nanocrystals on microvascular endothelial cell viability and functions", J. Biomed. Mater. Res. A., 76A, 656-663.

## ÖZGEÇMİŞ

---

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** :BÜLENT ERAYKUTLU  
**Doğum Tarihi ve Yeri** :14.01.1987  
**Yabancı Dili** :İngilizce, Almanca  
**E-posta** :bulent\_eray@hotmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Müh.	İstanbul Üniversitesi	2010
Lise	Fen Bilimleri	Bahçelievler Anadolu Lisesi	2005