



**Araştırma Makalesi / Research Article**

**THE EFFECT OF POLYETHYLENEGLYCOL METHACRYLATE-VINYLSULFONIC ACID GRAFT COPOLYMERS ON CALCIUM OXALATE CRYSTALLIZATION**

**Semra KIRBOĞA\*, Mualla ÖNER**

*Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Esenler-İSTANBUL*

**Geliş/Received: 19.07.2007 Kabul/Accepted: 08.07.2008**

---

**ABSTRACT**

The control of crystal growth and morphology of crystal is considerable importance in industrial crystallization and biomineralization. The formation of scales that is caused by calcium salt which has low solubility in heat exchanger or cooling tower process is lead to serious problems such as pollution, decreasing of heat transfer. In this study, the effects of polymeric additives on the crystallization of calcium oxalate monohydrate have been investigated in aqueous solutions. Vinylsulfonic acid homopolymer and polyethyleneglycol methacrylate-co-vinylsulfonic acid graft copolymers, having different number of sulfonic acid group, have been used as additives. The effect of polymers on the rate of precipitation of calcium oxalate has been determined by recording the decrease of solution conductivity as a function of time. The polymer architecture and acid contents of the polymers were found to be important parameters in inhibition of calcium oxalate crystallization.

**Keywords:** Calcium oxalate crystallization, polymers, inhibitors.

**KALSİYUM OKSALAT KRİSTALİZASYONUNA POLİETİLENGLİKOL METAKRİLAT-VİNİLSÜLFONİK ASİT AŞI KOPOLİMERİNİN ETKİSİ**

**ÖZET**

Kristal büyümesinin kontrolü ve kristal şeklinin değişmesi endüstriyel kristalizasyonda ve biyomineralizasyonda önemli yer tutar. Çözünürlüğü az olan kalsiyum tuzlarının ısı değiştirici, soğutma kulesi gibi cihazlarda neden oldukları kabuk oluşumu, kirlilik, ısı transferinin düşmesi gibi ciddi sorunlara sebep olmaktadır. Bu çalışmada sulu çözeltideki kalsiyum oksalat monohidrat kristal büyümesine polimerik katkı maddelerinin etkileri incelenmiştir. Katkı maddesi olarak vinilsülfonik asit içeriği farklı polietilenglikol metakrilat-vinilsülfonik asit aşı kopolimerleri ve vinilsülfonik asit homopolimeri kullanılmıştır. Polimerlerin kalsiyum oksalat kristalinin büyüme hızına etkisi çözelti iletkenliğinin zamanla değişimi ile belirlenmiştir. Kalsiyum oksalat kristal büyümesini önlemede, polimer yapısının ve polimer içeriğinin etkili parametreler olduğu gözlenmiştir.

**Anahtar Sözcükler:** Kalsiyum oksalat kristalizasyonu, polimerler, inhibitörler.

---

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: e-mail/e-ileti: skirboga@yahoo.com, tel: (212) 383 47 63

## 1. GİRİŞ

En eski ayırma tekniklerinden biri olan kristalizasyon yöntemi sadece maddeleri ayırmak için değil aynı zamanda maddeleri saflaştırmak ve istenen şekilde kristal üretmek için de kullanılan bir tekniktir. Kristalizasyon prosesini etkileyen sıcaklık, aşırı doymunluk oranı, karıştırma gibi birçok faktör yanında özellikle katkı maddelerinin çok güçlü bir etkisi bulunmaktadır [1].

Organik ve inorganik yapıdaki katkı maddeleri kristalizasyon prosesinde önemli rol oynar [2]. Katkı maddelerinden bazıları kristalizasyon büyümesini yavaşlatmakta, bazıları ise hızlandırmaktadır. Katkı maddelerinin küçük miktarı bile çekirdeklenmeyi, kristal büyümesini, kristal ürünlerin şekil ve büyüklüğünü, kabuk bağlama gibi diğer özelliklerini etkileyebilmektedir [3,4].

Sulu aşırı doymun çözeltilerinden çözünebilir tuzların kontrollü kristalizasyonu, kabuk oluşumu ve biyomineralizasyon uygulamalarında rol oynamaktadır [2]. Bazı kristaller ciddi bir kabuk oluşumuna neden olurken bazı kristaller ise çözelti ile kolayca sürüklenebilmektedir. Katkı maddeleri kullanılarak belli bir polimorfik yapıda ürünün bir kristal yapısından diğer bir kristal yapısına geçişi engellenir [5]. Çözünürlüğü az olan tuzların seçimli çöktürülmesinde polimerler substrat olarak kullanılmaktadır [6].

Su içeren proseslerde, buhar kazanlarında, filtrasyonda, yağ ve gaz üretimi gibi birçok endüstriyel su sistemlerinde mineral tortuların varlığı istenmez [7]. Endüstride kristal oluşumu, çökelti veya tortu, enerji tüketiminin artmasına ve üretim süresinde kayıplara yol açarak, evaporasyon (buharlaştırma) prosesinde ısı transfer veriminin düşmesine neden olur. Kalsiyum oksalat monohidrat (COM) birçok şeker fabrikasındaki evaporatörlerde, borularda kabuk oluşturan başlıca bileşiklerden biri olarak bilinmektedir. Meydana gelen bu sert ve yoğun birikintilerin giderilmesi için kullanılan yöntemler pahalı ve yetersizdir [8].

Makromoleküllerin biyomineralizasyondaki rolü de birçok çalışmaya konu olmuştur. Özellikle, karboksilat grubu taşıyan proteinlerin kalsiyum fosfat, oksalat ve karbonat gibi minerallerin kristal büyüme kinetiğindeki rolü araştırılmış ve aspartik ve glutamik amino asitlerin kristal yüzeyinde proteinin bağlanma prosesinde önemli bir rolü olduğu görülmüştür [9]. Kalsiyum oksalat monohidrat (COM) kristalleri idrar yolu ve böbrek taşlarının ana kaynağı olduğu için biyomineralizasyon çalışmalarında da dikkat çekmektedir. Kalsiyum oksalat insan idrarında aşırı doymun bir şekilde bulunmasına rağmen idrar yolu ve böbrek taşlarının oluşumu idrarda bulunan asit zengin proteinlerin kristallenmeyi engelleyici etkilerinden dolayı seyrek meydana gelir. Buna ek olarak idrarda bulunan proteinler COM'un idrar yolu ve böbrek taşlarına dönüşmeyen kalsiyum oksalat dihidrata (COD) dönüşmesinde önemli rol oynarlar [10].

Bu çalışmada kalsiyum oksalat kristalizasyonuna etkisini incelemek amacıyla katkı maddesi olarak polietilenglikol metakrilat (PEG-MA) ve vinilsülfonik asit (VS) bazlı aşırı kopolimerler ve vinilsülfonik asit homopolimeri kullanılmıştır. Asit gruplarının kalsiyum oksalat kristallenmesini engelleme etkisinden dolayı bu polimerler ile çalışılmıştır.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kristalizasyon Deneyleri

[(PEG-MA)-co-VS] aşırı kopolimerleri ve VS homopolimeri kalsiyum oksalat kristalizasyon deneylerinde katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Farklı konsantrasyondaki kopolimer ve homopolimerin kalsiyum oksalat kristalizasyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu deneysel çalışmada iletkenlik ölçer (Jenway, 4020), bilgisayar, mekanik karıştırıcı (IKA- WERK, RW 20) ve otomatik sıcaklık kontrollü su banyosu kullanılmıştır [11]. Kalsiyum oksalatın biyomimetik sentezi, birçok insanın böbrek taşında birincil mineral bileşen olmasından dolayı önem kazanmaktadır. Bu nedenle kristalizasyon deneyleri 37°C'de sabit tutularak 1000 mL hacimli bir reaksiyon kabında gerçekleştirilmiştir [12]. Kalsiyum oksalatın aşırı doymun çözeltileri başlangıç

konsantrasyonu  $3.5 \times 10^{-4}$  M olacak şekilde eşit hacimli kalsiyum klorür ( $\text{CaCl}_2$ ) ve sodyum oksalat ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) çözeltilerinin karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Polimer etkisinin gözlemlendiği deneylerde aynı yöntem uygulanmış ve polimer çözelti sodyum oksalat çözeltisiyle birlikte reaksiyon kabına ilave edilmiştir. Kopolimer ve homopolimerin kalsiyum oksalat kristalinin büyüme hızına etkisi, çözelti iletkenliğinin zamanla değişimi ile belirlenmiştir. Deney süresince iletkenlik ve sıcaklık değerleri veri toplama programı kullanılarak kaydedilmiştir. İletkenlik değeri 180-90  $\mu\text{S}/\text{cm}$  arasında değişmektedir. Deney esnasında  $\text{CaCl}_2$  ve  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltilerinin karıştırıldığı ilk andan itibaren iletkenlik değerleri kaydedilmeye başlanmış ve iletkenlik değerinin ilk düşmeye başladığı değer gecikme zamanı olarak tanımlanmıştır.

Polimerlerin kalsiyum oksalat kristal morfolojisine etkisini görmek için kristalizasyon deneyleri  $30^\circ\text{C}$ 'de sabit tutularak tekrarlanmıştır.  $30^\circ\text{C}$ 'deki çalışmalarda, kalsiyum oksalatın aşırı doymuş çözeltisi,  $\text{CaCl}_2$ 'ün başlangıç konsantrasyonu  $4 \times 10^{-4}$  M ve  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ün başlangıç konsantrasyonu  $8 \times 10^{-4}$  M olacak şekilde eşit hacimli  $\text{CaCl}_2$  ve  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltilerinin kullanılmasıyla elde edilmiştir. Polimer etkisinin gözlemlendiği deneylerde aynı yöntem uygulanmış ve polimer çözelti sodyum oksalat çözeltisiyle birlikte reaksiyon kabına konmuştur. Reaksiyon sonunda, kalsiyum oksalat çözeltisi vakum altında süzülmüştür [11].

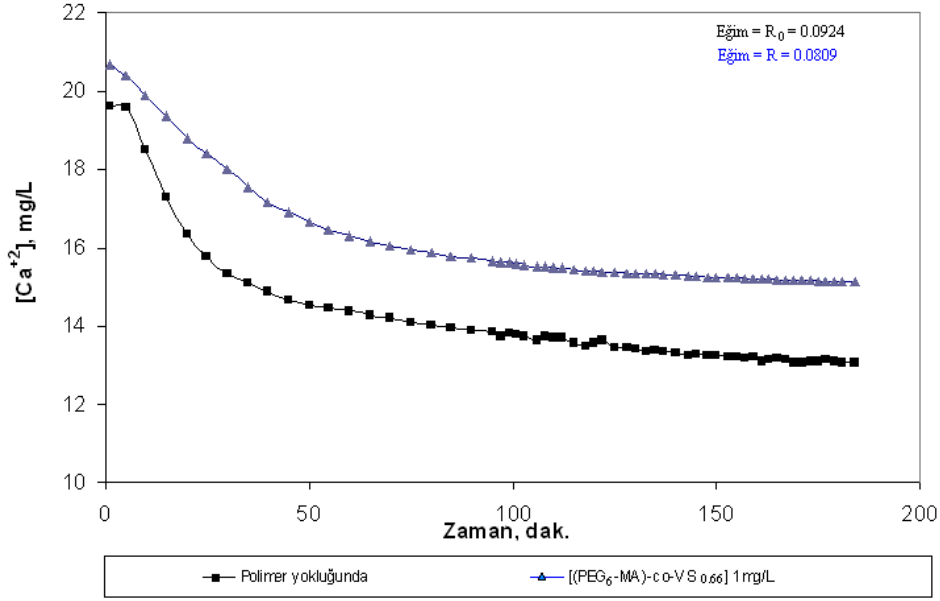
### **2.1.1. Kalsiyum Oksalat Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi**

Kristalizasyon deneyleri hem iletkenlik-zaman hem de kalsiyum konsantrasyon-zaman verilerinden değerlendirilmiştir. Deneyler sırasında belli zaman aralıklarında kristalizasyon çözeltisinden numuneler alınıp süzülmüştür. Atomik Absorpsiyon Cihazında (Perkin Elmer AAnalyst 200)  $\text{Ca}^{+2}$  elementine ait standart kalibrasyon eğrisinden yararlanarak süzüntünün  $[\text{Ca}^{+2}]$  içeriği mg/L cinsinden ölçülmüştür. İletkenlik değerlerine karşı ölçülen konsantrasyon değerleri kullanılarak iletkenlik ile konsantrasyon arasında grafik çizilmiş ve konsantrasyonun iletkenlikle değişimini gösteren doğru denklemi (Denklem 1) elde edilmiştir.

$$Y = 0.117 X + 0.605 \quad (\text{Korelasyon katsayısı} = R^2 = 0.9941) \quad (1)$$

Y ifadesi mg/L cinsinden  $[\text{Ca}^{+2}]$  konsantrasyonunu, X ifadesi ise  $\mu\text{S}/\text{cm}$  cinsinden iletkenliği göstermektedir.

Her bir kristalizasyon reaksiyon çözeltisi için, Denklem 1 kullanılarak iletkenlik değerleri konsantrasyon değerlerine dönüştürülmüş ve konsantrasyon-zaman grafiği çizilmiştir. Verilerin değerlendirilmesinde  $R_0/R$  oranı kullanılmıştır. R ve  $R_0$  sırasıyla; polimer varlığında ve yokluğunda kristalizasyon hızını ifade etmektedir (Şekil 1) [11].



Şekil 1. Konsantrasyon-zaman grafiğinden kristalizasyon hızının elde edilmesi

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. 37°C Sıcaklıkta Gerçekleştirilen Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonu

Makromonomer (PEG-MA) miktarı sabit tutulup VS miktarı değiştirilerek sentezlenen kopolimer ile yapılan kristalizasyon deneylerine ait veriler Çizelge 1'de özetlenmektedir. Polimer etkinliği, polimer yokluğunda elde edilen kristalizasyon hızının ( $R_0$ ), polimer varlığında elde edilen kristalizasyon hızına ( $R$ ) oranına yani  $R_0/R$  oranına bakılarak değerlendirilmiştir.  $R_0/R$  oranı 1'den büyük olan polimerler kalsiyum oksalat kristalizasyonunu önlemede etkilidir.

Sentezlenen [(PEG-MA)-co-VS] aşırı kopolimerinin engelleme etkisi kullanılan polimer miktarı ile doğru orantılı olduğu görülmüştür. Çizelge 1'den görüleceği üzere 50 mg/L P[(PEG<sub>6</sub>-MA)-co-VS<sub>0.21</sub>] kopolimeri kullanıldığı zaman polimer etkinliğini ifade eden  $R_0/R$  oranı sabit kalmaktadır.

Kopolimerdeki vinilsülfonik asit miktarı kristalizasyonu engellemede pozitif etki göstermektedir. [(PEG<sub>6</sub>-MA)-co-VS<sub>0.66</sub>] aşırı kopolimeri ile [(PEG<sub>6</sub>-MA)-co-VS<sub>0.21</sub>] kopolimeri karşılaştırıldığında, aynı konsantrasyon değerleri için, vinilsülfonik asit içeriği yüksek olan [(PEG<sub>6</sub>-MA)-co-VS<sub>0.66</sub>] kopolimeri varlığında gerçekleştirilen deneylerde daha büyük  $R_0/R$  değeri elde edilmiştir. Benzer bir karşılaştırma diğer kopolimer örnekleri için de yapılabilmektedir. Bu da aynı molekül ağırlığına sahip makromonomerle (PEG-MA) sentezlenen vinilsülfonik asit oranı yüksek olan kopolimerlerin kristalizasyonu engellemede daha etkili olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 1.** Kopolimerinin 37<sup>0</sup>C sıcaklıkta kalsiyum oksalat kristalizasyon hızına etkisi

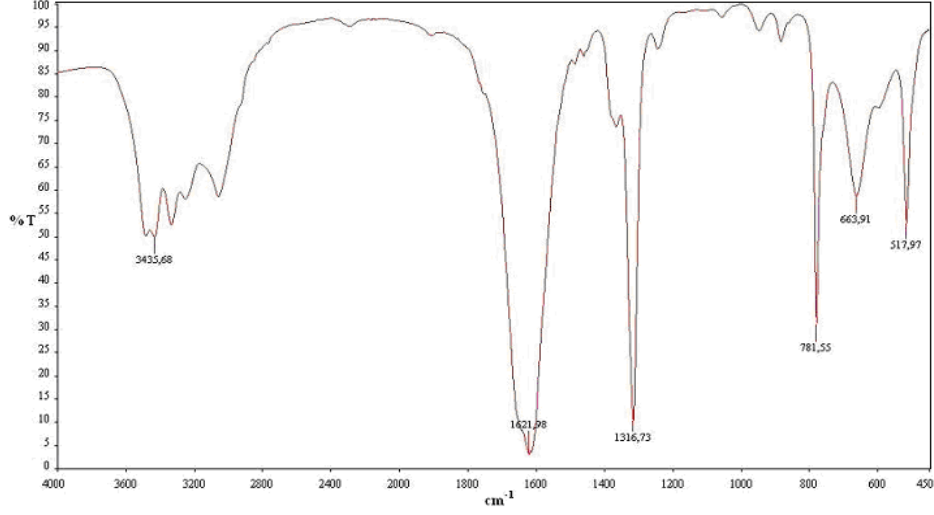
KOPOLİMER	POLİMER MİKTARI					
	1 mg/L	10 mg/L	30 mg/L	50 mg/L	100 mg/L	500 mg/L
	<b>R<sub>0</sub>/R Oranı</b>					
[(PEG <sub>6</sub> -MA)-co-VS <sub>0.05</sub> ]	0.5654	0.8750	-	-	-	1.3069
[(PEG <sub>6</sub> -MA)-co-VS <sub>0.21</sub> ]	0.6686	1.2287	1.7942	3.6522	3.6667	-
[(PEG <sub>6</sub> -MA)-co-VS <sub>0.66</sub> ]	1.1422	3.2650	8.3243	9.0588	-	-
[(PEG <sub>10</sub> -MA)-co-VS <sub>0.06</sub> ]	-	-	-	-	0.9477	1.5426
[(PEG <sub>10</sub> -MA)-co-VS <sub>0.40</sub> ]	0.8750	1.9535	2.8257	3.3118	-	-
[(PEG <sub>10</sub> -MA)-co-VS <sub>0.83</sub> ]	1.9701	2.4063	3.1007	4.1810	-	-

Vinilsülfonik asit homopolimeri varlığında yapılan kristalizasyon deneylerinde gözlenen engelleme etkisi [(PEG-MA)-co-VS] kopolimerinden daha fazladır. Homopolimer kullanılarak yapılan kristalizasyon deneylerine ait veriler Çizelge 2’de verilmiştir. 50 mg/L homopolimer kullanıldığı zaman R<sub>0</sub>/R değeri çok düşük olduğu için kristalizasyonun 450 dakika boyunca engellendiği gözlenmiştir. Homopolimerde kopolimerden farklı olarak gecikme zamanı görülmüştür. Çizelge 2’de verildiği üzere polimer konsantrasyonu ile gecikme zamanı doğru orantılı olarak değişmektedir.

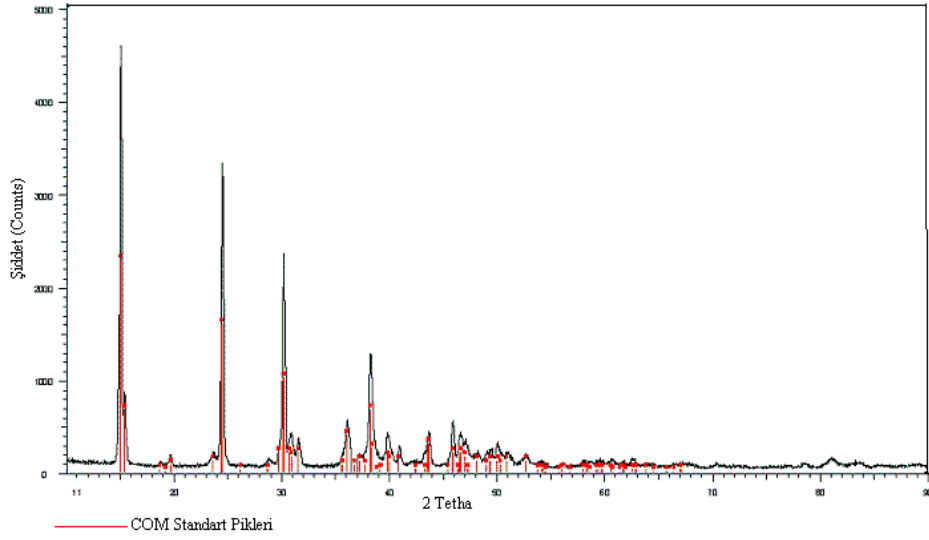
Kopolimerlerin ve homopolimerin kalsiyum oksalat kristal yapısı üzerindeki etkisini görmek için SEM (Elektron Tarama Mikroskopu) analizi yapılmıştır. Kopolimer varlığında ve yokluğunda elde edilen kristaller COM’dan oluşmaktadır. Elde edilen COM kristalleri Şekil 2’de verilen FTIR ve Şekil 3’te verilen XRD analiz sonuçları ile doğrulanmıştır.

**Çizelge 2.** Vinilsülfonik asit homopolimerinin kalsiyum oksalat kristalizasyonuna etkisi (37<sup>0</sup>C)

Polimer Konsantrasyonu	1 mg/L	5 mg/L	10 mg/L	20 mg/L	50 mg/L
Gecikme Zamanı, dak	34 dak	80 dak	103 dak	160 dak	> 450 dak
R <sub>0</sub> /R Oranı	7.57	10.50	13.79	18.48	61.60



Şekil 2. Katkı maddesi varlığında elde edilen kristallerin FTIR sonucu

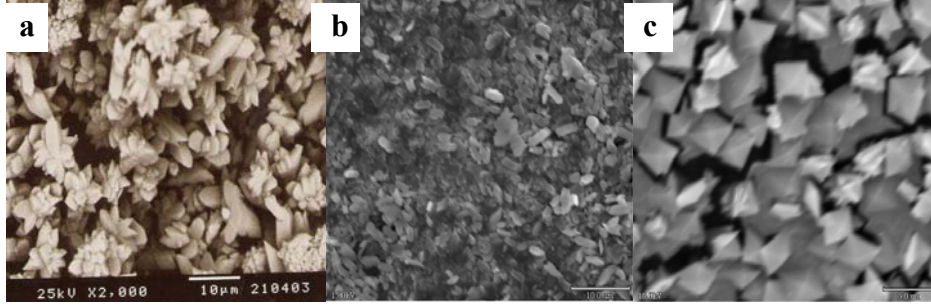


Şekil 3. COM kristallerine ait XRD diyagramı

Şekil 2’de görüldüğü üzere 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$  bant aralığında su moleküllerindeki O-H geriliminden kaynaklanan 5 zayıf pik bulunmaktadır. 950  $\text{cm}^{-1}$  ve 885  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pikler sudan kaynaklanan tipik COM pikleridir [8,13]. 1622  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pik H-O-H grubundan, 665  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pik ise  $\text{H}_2\text{O}$  molekülünden kaynaklanırken, 518  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pik O-C-O gerilimini temsil etmektedir. Şekil 3’teki XRD analizinden görüldüğü üzere elde edilen kristaller, 20-0231 JCPDS kodlu “Whewellite” isimli kalsiyum oksalat monohidratın (COM) pikleriyle bire bir uyumludur.

Katkı maddesi varlığında ve yokluğunda elde edilen kristallere ait SEM görüntüleri Şekil 4’te verilmektedir. Polimer yokluğunda ve kopolimer varlığında elde edilen kristaller

monoklinik yapıdaki COM, COM ikizleri ve topaklanmış COM'dan oluşmaktadır. Katkı maddesi olarak ilave edilen kopolimer kalsiyum oksalat kristal yapısını değiştirmemektedir. Katkı maddesi olarak VS homopolimeri kullanıldığında ise oluşan kristal yapılar COM'dan COD'a dönüşmüştür.



**Şekil 4.** Katkı maddesi varlığında ve yokluğunda kristal yapının SEM görüntüsü  
a) Polimer yokluğunda kristal yapının SEM görüntüsü (2000 büyütme)  
b) [(PEG<sub>6</sub>-MA)-co-VS<sub>0.21</sub>] varlığında kristal yapının SEM görüntüsü (2000 büyütme)  
c) Vinilsülfonik asit homopolimeri varlığında kristal yapının SEM görüntüsü (3500 büyütme)

### 3.2. 30<sup>0</sup>C Sıcaklıkta Gerçekleştirilen Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonu

Vinilsülfonik asit içeriği farklı olarak sentezlenen kopolimer ve VS homopolimeri varlığında gerçekleştirilen kristalizasyon deneylerine ait veriler Çizelge 3'te özetlenmektedir. Polimer etkinliği kristalizasyon hız oranları (R<sub>0</sub>/R) değerine bakılarak değerlendirilmiştir.

**Çizelge 3.** Polimerlerin 30 °C sıcaklıkta kalsiyum oksalat kristalizasyon hızına etkisi

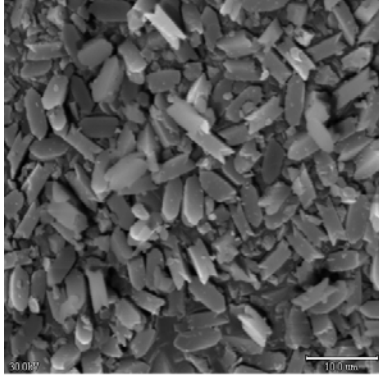
POLİMER	POLİMER MİKTARI		
	1 mg/L	5 mg/L	10 mg/L
	<b>R<sub>0</sub>/R Oranı</b>		
[(PEG <sub>6</sub> -MA)-co-VS <sub>0.21</sub> ]	0.9737	-	-
[(PEG <sub>10</sub> -MA)-co-VS <sub>0.40</sub> ]	0.8627	1.0432	-
[(PEG <sub>10</sub> -MA)-co-VS <sub>0.83</sub> ]	-	1.0998	1.2113
VS Homopolimeri	2.1270	2.6976	3.1966

Çizelge 3'ten görüleceği üzere katkı maddesi olarak kullanılan [(PEG-MA)-co-VS] aşırı kopolimerlerinin ve VS homopolimerinin kristalizasyonu engelleme etkisi polimer konsantrasyonu ile arttığı gözlenmiştir. Vinilsülfonik asit homopolimeri sülfonik asit gruplarından dolayı negatif yüklüdür. Bunun sonucu olarak pozitif yüklü Ca<sup>+2</sup> iyonu negatif yüklü polianyonu çekerek polimer yüzeye adsorplanmasına neden olur [7,14].

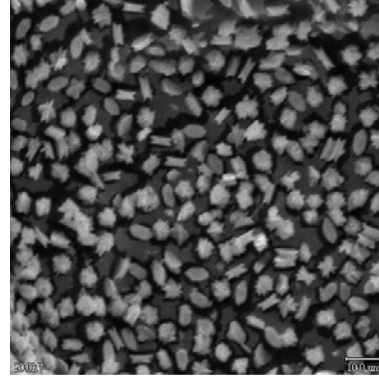
30 °C koşullarında polimer varlığında ve yokluğunda elde edilen kristallere ait SEM görüntüleri Şekil 5-6'da verilmektedir. Polimer yokluğunda elde edilen kristallere ait SEM görüntüsü Şekil 5a'da, 5 mg/L [(PEG<sub>6</sub>-MA)-co-VS<sub>0.21</sub>] aşırı kopolimeri varlığında elde edilen kristallere ait SEM görüntüsü Şekil 5b'de yer almaktadır. Kopolimer varlığında ve yokluğunda elde edilen kristal yapı monoklinik COM ve COM ikizlerini içermektedir. Şekil 5b'den görüleceği gibi kopolimer ilavesi ile polimer yokluğunda elde edilen kristal yapıdan farklı olarak topaklanmış (aglomere) COM da yapıda yer almaktadır. Polimer yokluğunda elde edilen kristallerin SEM görüntüleri incelenerek, monoklinik yapıda oluşan kalsiyum oksalat monohidrat

kristalinin ortalama boyu 6.75  $\mu\text{m}$  ve eni 3.21  $\mu\text{m}$ , COM ikizlerin ise ortalama boyu 5.19  $\mu\text{m}$  ve eni 2.68  $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. 5 mg/L [(PEG<sub>6</sub>-MA)-co-VS<sub>0.21</sub>] aşısı kopolimeri varlığında ise monoklinik şekilli COM kristallerinin ortalama boyu 6.38  $\mu\text{m}$  ve eni 3.15  $\mu\text{m}$ , COM ikizlerin ise ortalama boyu 4.91  $\mu\text{m}$  ve eni 2.48  $\mu\text{m}$  olarak bulunmuştur. Benzer şekilde 5 mg/L polimer konsantrasyonunda katkı maddesi olarak [(PEG<sub>10</sub>-MA)-co-VS<sub>0.40</sub>] ve vinilsülfonik asit oranı yüksek olan [(PEG<sub>10</sub>-MA)-co-VS<sub>0.83</sub>] aşısı kopolimer kullanıldığında elde edilen kristaller de yoğun olarak monoklinik COM, COM ikizleri ve topaklanmış (aglomere) COM içermektedir [11].

[(PEG-MA)-co-VS] aşısı kopolimer varlığında ve yokluğunda elde edilen kristaller kalsiyum oksalat monohidrattır. Katkı maddesi olarak eklenen aşısı kopolimerlerinin varlığı kalsiyum oksalat kristal büyüklüğünü çok değiştirmemektedir. Polimer yokluğunda ve varlığında elde edilen kalsiyum oksalat kristallerinin büyüklüğü toplu halde Çizelge 4'te verilmektedir.



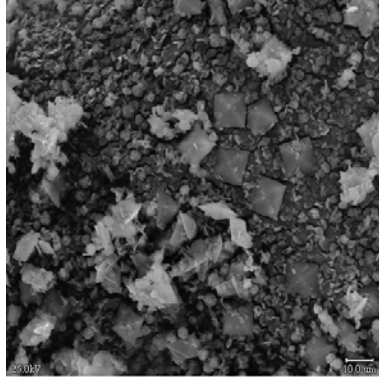
**Şekil 5a.** Polimer yokluğunda kristal yapının SEM görüntüsü (2000 büyütme)



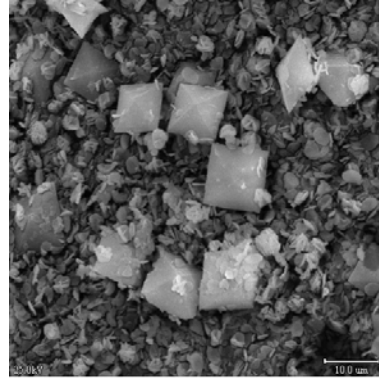
**Şekil 5b.** 5 mg/L P[(PEG<sub>6</sub>-MA)-co-VS<sub>0.21</sub>] komopolimeri varlığında kristal yapının SEM görüntüsü (1000 büyütme)

İyi bir geciktirici olan vinilsülfonik asit homopolimeri varlığında kalsiyum oksalat kristal şeklinin kalsiyum oksalat monohidrattan (COM), kalsiyum oksalat dihidrata (COD) değiştiği Şekil 6'da görülmektedir. Kristal yapıda COD'un yanı sıra elipsoid ve topaklanmış (aglomere) COM da bulunmaktadır. Kristal yapının COM ve COD'dan oluştuğunu Şekil 7'de verilen XRD analizi ile doğrulanmaktadır. XRD analizine göre elde edilen kristal yapı %50 COD'dan oluşmaktadır. 1 mg/L ve 5 mg/L vinilsülfonik asit homopolimer varlığında elde edilen kristallerin SEM görüntüleri karşılaştırılarak homopolimer konsantrasyonundaki değişimle kristaldeki boyut değişimi incelenmiştir. 1 mg/L vinilsülfonik asit homopolimeri varlığında COD kristallerinin ortalama boyu 13.98  $\mu\text{m}$  ve eni 13.75  $\mu\text{m}$  iken polimer konsantrasyonu 5 mg/L'ye çıkarıldığında COD kristallerinin ortalama boyunun ve eninin değişmediği görülmüştür [11]. Benzer şekilde COM kristallerinin ortalama boyunun ve eninin değişmediği tespit edilmiştir. Katkı maddesi olarak VS homopolimeri kullanıldığında kristal yapı COM'dan COD'a değişirken, Çizelgeden de görüleceği üzere kullanılan polimer miktarının COM ve COD kristal büyüklüğünü çok değiştirmedeği gözlenmiştir.

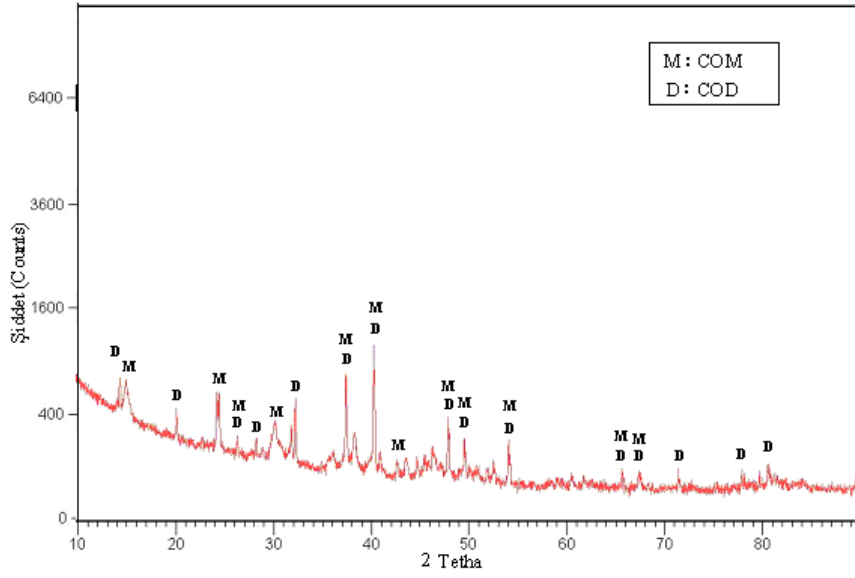




**Şekil 6a.** 1 mg/L VS homopolimeri varlığında kristal yapının SEM görüntüsü (750 büyütme)


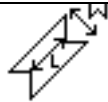


**Şekil 6b.** 5 mg/L VS homopolimeri varlığında kristal yapının SEM görüntüsü (1500 büyütme)



**Şekil 7.** Vinilsülfonik asit homopolimeri varlığında kristal yapının XRD görüntüsü

Çizelge 4. Kopolimerlerin kalsiyum oksalat kristal büyüklüğü üzerindeki etkisi

Deney Koşulları: 30 °C Başlangıç konsantrasyonları [CaCl <sub>2</sub> ] : 4 X 10 <sup>-4</sup> M [Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ] : 8 X 10 <sup>-4</sup> M		 Monoklinik Şekli COM Kristali		 COM İkizleri (twins)	
Kullanılan Polimer	Polimer Miktarı	Ortalama Boy (L)	Ortalama En (W)	Ortalama Boy (L)	Ortalama En (W)
Polimersiz	-	6.75 µm	3.21 µm	5.19 µm	2.68 µm
[(PEG <sub>6</sub> -MA)-co-VS <sub>0,21</sub> ]	5 mg/L	6.38 µm	3.15 µm	4.91 µm	2.48 µm
[(PEG <sub>10</sub> -MA)-co-VS <sub>0,40</sub> ]	5 mg/L	4.40 µm	2.31 µm	3.17 µm	1.57 µm
[(PEG <sub>10</sub> -MA)-co-VS <sub>0,83</sub> ]	5 mg/L	4.35 µm	2.29 µm	3.17 µm	1.47 µm

#### 4. SONUÇ

Kalsiyum oksalat kristalizasyonunda katkı maddelerinin etkisinin incelenmesi böbrek taşı ve kabuk oluşumu açısından oldukça önemlidir. Katkı maddeleri kristalizasyon hızını aşağıdaki şekilde etkilemektedir.

1. Kristal ağdaki iyonların biri ile kompleks yapı oluşturup aşırı doygunluğu azaltır.
2. Eğer katkı maddesinin konsantrasyonu yüksek ise aşırı doymun çözeltisinin iyonik kuvvetini değiştirir.
3. Büyüyen kristallerle ortak çökme (co-precipitating) meydana gelir ve sonuçta belirli miktarda engelleyici (inhibitör) içeren kristaller oluşur.
4. Kristal yüzeylerine adsorplanırlar ve aktif büyüme bölgelerinin bloklanması ile kristalizasyon engellenir [15].

Bu çalışmada kullanılan polimer konsantrasyonunun kalsiyum iyon konsantrasyonuna göre çok az miktarda olması nedeniyle, kalsiyum iyonu ile polimerin kompleks oluşturma olasılığının düşük olduğu ve yine polimerin bu konsantrasyonda çözeltinin iyonik gücünü değiştirmeyeceği düşünülmektedir [3]. Kristalizasyonun engellenmesi polimerin aktif kristal bölgelere adsorplanması ile gerçekleşmektedir.

Kalsiyum oksalat kristalizasyonunu önlemek için yapılan bu çalışma sonucunda vinilsülfonik asit homopolimerinin kristalizasyon önlemede [(PEG-MA)-co-VS] aşırı kopolimerlerinden daha etkili olduğu bulunmuştur. Kalsiyum oksalat kristalizasyonunda engelleyici olarak kullanılan [(PEG-MA)-co-VS] aşırı kopolimerlerinde vinilsülfonik asit grubu arttıkça kristalizasyonu önlemede etkinlikleri artmaktadır. Kopolimer ve homopolimer konsantrasyonu arttıkça polimerin önleyici olarak etkisi artmaktadır. Aynı makromonomerle (PEG-MA) sentezlenen kopolimer serisi için kopolimerin molekül ağırlığı azaldıkça kristalizasyonu engellemede daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Polimer varlığında ve yokluğunda elde edilen kalsiyum oksalat kristallerinin mikroskopik incelemeleri sonucunda VS homopolimerinin kristalin morfolojisini değiştirdiği, buna karşın [(PEG-MA)-co-VS] kopolimerinin kristal morfolojisine etki yapmadığı gözlenmiştir. 30°C sıcaklıkta [(PEG-MA)-co-VS] aşırı kopolimerleri ve VS homopolimeri varlığı kalsiyum oksalat kristal büyüklüğünü çok değiştirmemektedir.

**KAYNAKLAR**

- [1] Nyvlt J. and Ulrich J., *Admixtures in Crystallization*, Weinheim-New York, 1995.
- [2] Öner M., Doğan Ö. ve Öner G., “The Influence of Polyelectrolytes Architecture on Calcium Sulfate Dihydrate Growth Reterdation”, *Journal of Crystal Growth*, 186:427-437, 1998.
- [3] Akyol E., “Polimerik Katkı Maddelerinin Kalsiyum Sülfat Kristalizasyonuna Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2000.
- [4] Sayan, P., Polielektrolitlerin Borik Asit Kristalizasyonu Üzerine Etkisi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 1995 .
- [5] Liu, S.T. and Nancallos, G.H., “The Crystal Growth and Dissolution of Barium Sulfate in the Presence of Additives”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 52:582-592, 1975.
- [6] Spanos N. and Koutsoukos P.G., “Hydroxyapatite Precipitation on a Carboxylated Vinyl Chloride-Vinyl Acetate Copolymer”, *Journal of Materials Science*, 36:573-578, 2001.
- [7] Doğan Ö., Akyol E. ve Öner M., “Polyelectrolytes Inhibition Effect on Crystallization of Gypsum”, *Crystal Research and Technology*, 39:1108-1114, 2004.
- [8] Yu H., Sheikholeslami R. and Doherty W.O.S., “The Effects of Silica and Sugar on the Crystallographic and Morphological Properties of Calcium Oxalate”, *Journal of Crystal Growth*, 265:592-603, 2004.
- [9] Tsortos A. and Nancollas G.H., “The Role of Polycarboxylic Acids in Calcium Phosphate Mineralization”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 250:159-167, 2002.
- [10] Jung T., Kim W.S. and Choi C.K., “Biom mineralization of Calcium Oxalate for Controlling Crystal Structure and Morphology”, *Materials Science and Engineering, C* 24:31-33, 2004.
- [11] Kırboğa, S., “Polietilenglikol Metakrilat ve Vinilsülfonik Asit Koolimerinin Kalsiyum Okzalate Kristalizasyonu Üzerindeki Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [12] Akyol E., Doğan Ö. ve Öner M., “Biyomineralizasyona Model Olarak Hidroksiapatit ve Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonunun İncelenmesi” *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 3:11-17, 2005.
- [13] Babic-Ivancic, V., Füredi-Milhofer, B., Purgaric, B. et all., “Precipitation of Calcium Oxalates from High Ionic Strength Solutions 3. The Influence of Reactant Concentrations on the Properties of the Precipitates”, *Journal of Crystal Growth*, 71:655-663, 1985.
- [14] Akyol E., Bozkurt A. ve Öner M., “The Effect of Polyelectrolytes on the Inhibition and Aggregation of Calcium Oxalate Crystallization”, *Polymer for Advanced Technologis*, 17(1):58-65, 2006.
- [15] Tomazic B.B., Sheehan M.E. and Nancollas G.H., “Influence of Natural and Synthetic Inhibitors on the Crystallization of Calcium Oxalate Hydrates”, *World Journal of Urology*, 10:216-225, 1992.