



Araştırma Makalesi / Research Article
**INVESTIGATION OF EFFECT OF POLYMERS ON CALCIUM OXALATE
CRYSTALLIZATION**

Muhammed Bora AKIN^{*1}, Ayhan BOZKURT², Mualla ÖNER¹

¹*Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Davutpaşa-İSTANBUL*

²*Fatih Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Büyükçekmece-İSTANBUL*

Geliş/Received: 23.05.2006 Kabul/Accepted: 18.06.2007

ABSTRACT

In this study, the effects of additives on the crystallization of calcium oxalate have been investigated in aqueous solutions. Poly(Vinylphosphonic acid-co-4-Vinylimidazole), (Poly(VPA-co-4-VIm)), with different acid contents, Vinylphosphonic acid (VPA) and Ethylene glycol methacrylate phosphate (EGMP) with different N,N-Methylene bis acrylamide (MBA) contents have been synthesized for using as additives. The effect of polymers on the rate of crystallization of calcium oxalate has been determined by recording the change of solution conductivity versus 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, polyelectrolytes, crystallization, additives.

KALSİYUM OKSALAT KRİSTALİZASYONUNA POLİMERLERİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada sulu çözeltideki kalsiyum oksalat kristalizasyonuna polimerik katkı maddelerinin etkileri incelenmiştir. Katkı maddesi olarak kullanılmak üzere Vinilfosfonik asit yüzdeleri farklı Poli(Vinilfosfonik asit-4-Vinylimidazol) (Poli(VPA-co-4-VIm)), N,N-Metilen bis akrilamid (MBA) yüzdeleri farklı Vinilfosfonik asit ve Etilen glikol metakrilat fosfat (EGMP) polimerleri sentezlenmiştir. Polimerlerin kalsiyum oksalat kristalizasyon hızına etkisi çözelti iletkenliğinin zamanla değişimi ile belirlenmiştir. Kalsiyum oksalat kristal büyümesini önlemede, polimer yapısının ve polimer asit içeriğinin etkili parametreler olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Kalsiyum oksalat, polimerler, kristalizasyon, katkı maddeleri.

1. GİRİŞ

Katkı maddeleri, kristalizasyonu etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Bu katkı maddelerinin bazıları kristalizasyonu yavaşlatmakta, bazıları hızlandırmakta, bazıları ise kristalin şeklinin değişmesine neden olmaktadır.

Kristal büyümesinin kontrolü ve kristal şeklinin değiştirilmesi gerek endüstriyel gerekse biyomineralizasyon çalışmalarında önemli bir yer tutmaktadır. Çoğu endüstriyel kristalizasyon uygulamasında kristal şeklinin kontrolü zorunludur. Bu da buharlaştırma veya soğutma hızı, aşırı doygunluk derecesi ve sıcaklık ile kristalizasyon hızının kontrolü, belli bir çözücü seçilmesi,

* Sorumlu Yazar/Corresponding Autor: e-mail/e-ileti: mboraakin@yahoo.com, tel: (212) 449 17 11

çözeltinin pH'sının ayarlanması, şekil değiştirici olarak bir katkı maddesinin eklenmesi ya da çözelti içinde varolan bir katkı maddesinin uzaklaştırılması ile yapılmaktadır. Bazı durumlarda bu metotlardan birkaçı birlikte uygulanabilmektedir [1, 2].

Kalsiyum oksalat birçok şeker fabrikasındaki evaporatörlerde, borularda kabuk oluşturan başlıca elementlerden biri olarak bilinmektedir. Evaporatörlerde yapılan derişiklendirme işlemi esnasında bu bileşenin oluşumu, evaporatörün ısı transfer katsayısını düşürür. Bu meydana gelen sert ve yoğun birikintilerin giderilmesi için kullanılan yöntemler pahalı ve yetersizdir [3].

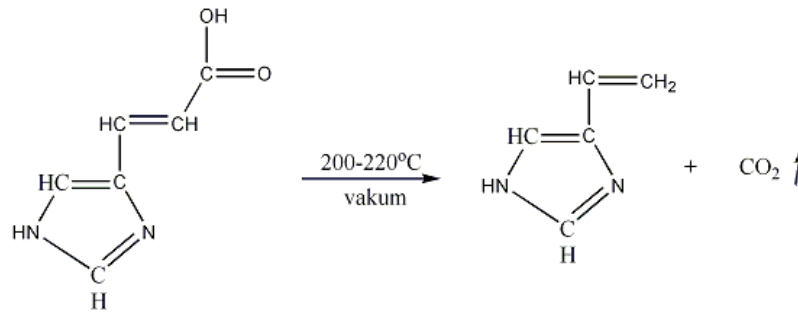
Bunların dışında CaC_2O_4 böbrek taşlarında en yaygın bulunan bileşiktir, gelişmekte olan ülkelerde nüfusun %10'un da görülmektedir. Kalsiyum oksalat geniş pH aralıklarında çözünmezdir. Ayrıca idrardaki konsantrasyonu her zaman doygunluk noktasının üzerindedir. Sonuç olarak kalsiyum oksalat taşlarının tedavisi güç bir süreçtir. Bu alandaki araştırmaların çoğu, bu bileşiklerin kristalizasyonunu geciktiren ya da tamamen önleyen maddeler ile ilgili çalışmaları kapsamaktadır. Bu maddeler inhibitör olarak adlandırılmaktadır [4, 5].

Bu çalışmada Kalsiyum Oksalat kristalizasyonuna polimerlerin etkilerini incelemek amacıyla Vinil fosfonik asit, Etilen glikol metakrilat fosfat ve 4-Vinilimidazol polimer ve kopolimerleri radikal polimerizasyon metodu kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen kopolimer ve çapraz bağlı polimerlerin kalsiyum oksalat kristalizasyonu üzerine geciktirici etkiye sahip oldukları gözlenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. 4-Vinilimidazol Sentezi

4-Vinilimidazol (4-VIm), Urokonik asit (Sigma Aldrich Co.) kullanılarak sentezlenmiştir [6, 7]. Sentez işlemi, bir distilasyon aparatı içinde Urokonik asitin 220°C 'de yüksek vakum altında bozunmasıyla elde edilen 4-VIm'ün tekrar kristallendirilmesiyle gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Urokonik asitten 4-Vinilimidazol monomer sentezi

2.2. Kopolimer Sentezi

Poli(VPA-co-4VIm) kopolimeri, Vinilfosfonik asit (Sigma Aldrich Co.) 4-Vinilimidazol kullanılarak sentezlenmiştir. VPA/4VIm oranları beslemede molce 1/1, 2/1, 4/1 ve 8/1 değiştirilerek farklı kopolimerler elde edilmiştir (Şekil 2.2).

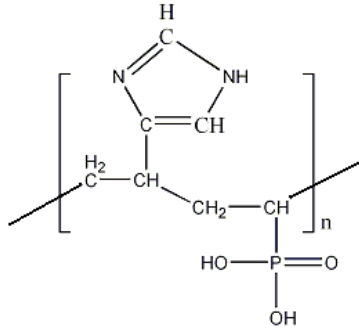
Sentez üç boyunlu balon jolenin yağ banyosu içerisinde yerleştirilmesiyle 80°C 'de gerçekleştirilmiştir. Balona başlatıcı olarak molce %1 Azobisisobütironitril (AIBN) eklenmiş ve sistemden N_2 gazı geçirilerek inert ortam sağlanmıştır. Sentezleme işlemi 18 saat sürdürülmüştür.

Investigation of Effect of Polymers on Calcium ...

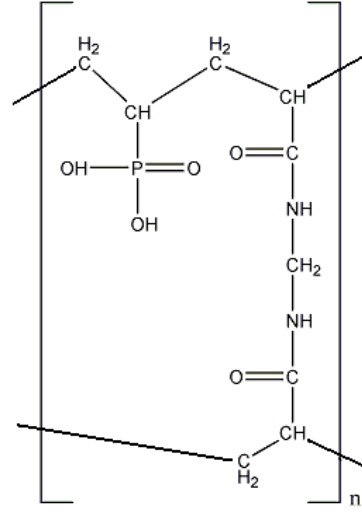
Reaksiyonların sonucunda beyaza dönüşen derişik bir çözelti elde edilmiştir. Süzülerek ayrılmış katı kısım 70°C’de 5 gün boyunca vakum etüvünde kurutulmuştur [8].

2.3. Vinilfosfonik Asit Polimeri Sentezi

VPA’in ağırlıkça %10, %20 ve %30 çapraz bağlayıcı içerdiği polimerler sentezlenmiştir. Çapraz bağlayıcı olarak N, N-Metilen bis akrilamit (Sigma Aldrich Co.) (MBA) kullanıldı. Balon içerisine VPA ve MBA konulmasının ardından DMF çözeltisi eklenmiş ve daha sonra molce %1 AIBN eklenip sistemden N₂ gazı geçirilerek inert ortam sağlanmıştır. Sentez reaksiyon sıcaklığı 85°C’de tutularak 20 saat sürdürülmüştür. Elde edilen polimer (Şekil 2.3) süzülerek 70°C’de 5 gün boyunca etüvde kurutulmuştur [8].



Şekil 2.2. Poli(VPA-co-4VIm)’in kimyasal formülü



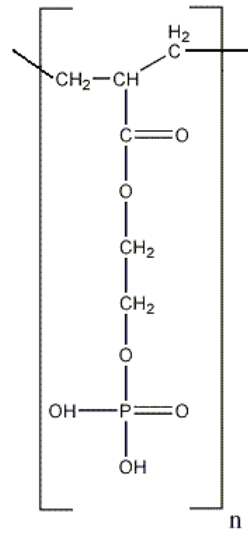
Şekil 2.3. VPA-MBA polimerinin kimyasal formülü

2.4. Etilen Glikol Metakrilat Fosfat Polimeri Sentezi

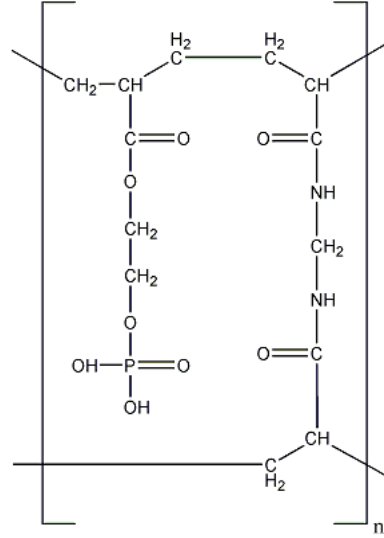
EGMP (Sigma Aldrich Co.) homopolimeri (Şekil 2.4) ve EGMP’in ağırlıkça %5, %10, %20 ve %30 çapraz bağlayıcı içeren polimerleri (Şekil 2.5) sentezlenmiştir. Çapraz bağlayıcı olarak MBA kullanılmıştır.

Homopolimer sentezinde balon içine EGMP monomeri ve DMF eklenmiş ve oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra başlatıcı olarak molce %1 AIBN eklenmiş ve sistemden N₂ gazı geçirilerek inert ortam sağlanmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 85°C’dir. Polimer sentezi 2 saat sürdürülmüştür. Reaksiyon sonrasında dietilelerle çöktürülen polimer süzölmüş ve elde edilen jel 70°C’de 5 gün boyunca vakum etüvünde kurutulmuştur.

EGMP – MBA sentezinde balon içine EGMP ve MBA konulmuş, ardından DMF eklenmiş ve oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra başlatıcı olarak molce %1 AIBN eklenmiş ve sistemden N₂ gazı geçirilerek inert ortam sağlanmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 85°C’dir. Polimer sentezi 4,5 saat sürdürülmüştür. Reaksiyon sonrasında dietilelerle çöktürülen polimer süzölmüş ve elde edilen jel 70°C’de 5 gün boyunca etüvde kurutulmuştur[8].



Şekil 2.4. EGMP homopolimerinin kimyasal formülü.



Şekil 2.5. EGMP – MBA polimeri kimyasal formülü.

2.5. Karakterizasyonlar

FT-IR spektraları Mattson 1000 serisi cihazda 500-4000 ölçüm aralığı kullanılarak 4 cm^{-1} hassasiyetle kaydedilmiştir. Örnekler KBr içerisinde toz haline getirilerek pelletler halinde hazırlanmıştır. Elementel analiz Dortmund Üniversitesi-Kimya Bölümünde-Mainz/ Almanya'da yaptırılmıştır.

2.6. Kristalizasyon Deneyleri

Kristalizasyon deneylerinde, üretilen kopolimer ve polimerlerin kalsiyum oksalat kristalizasyonuna etkisi incelenmiştir. 4-VIm ve VPA esaslı kopolimerlerdeki VPA miktarı değişiminin, EGMP ve VPA polimerlerinin yapısındaki MBA miktarı değişiminin kristalizasyona etkisi aydınlatılmak istenilmiştir. Bu deneysel çalışmada iletkenlik ölçer (Jenway, 4020), bilgisayar, mekanik karıştırıcı (IKA-WERK, RW 20) ve otomatik sıcaklık kontrollü su banyosu kullanılmıştır. Kalsiyum oksalatın çökme hızına polimerlerin etkisi CaCl_2 ve $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ içeren çözeltinin iletkenliğinin zamanla düşüşüne bağlı olarak hesaplanmaktadır. Kristalizasyon deneyleri boyunca sıcaklık 37°C 'da sabit tutulmuştur. Kalsiyum oksalatın aşırı doymuş çözeltileri, başlangıç konsantrasyonu $3.5 \times 10^{-4}\text{ M}$ olacak şekilde eşit hacimli CaCl_2 ve $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltilerinin karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Polimer etkisinin ölçüldüğü deneylerde de aynı yöntem uygulanmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Polimer Karakterizasyonu

Kopolimerlerin FT-IR spektrofotometresi incelendiğinde (Şekil 3.1), $1650 - 1570\text{ cm}^{-1}$ 'de 4-VIm birden fazla tepe noktası göstermiştir. Bu bölgenin nedeni halka gerilim titreşimleridir. Katı

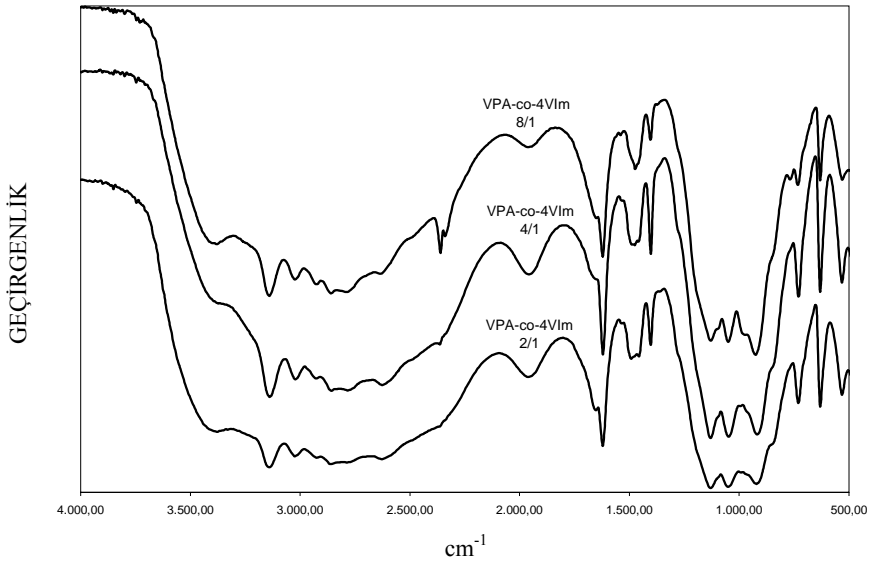
Investigation of Effect of Polymers on Calcium ...

haldeki aril-N-H ve aril-N arasında oluşan hidrojen bağları $2800-2600\text{ cm}^{-1}$ 'de bir bant genişlemesine yol açmıştır. Polimerizasyon sonrası VPA üniteleri 1150 cm^{-1} 'e karşılık gelen P=O gerilimi ve P-O-H grubunun asimetrik gerilme titreşimi dolayısıyla $1040-890\text{ cm}^{-1}$ arasında güçlü bantlar göstermektedirler. Ek olarak $2850-2750$ ve $2560-2300\text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf yoğunluklu geniş bantlar da aynı grubun göstergesidir. Yüksek 4-VIm içeren örneklerde P-O-H'in yoğunluğu 890 cm^{-1} 'e yakın bölgede düşmektedir [7]. EGMP homopolimerinin ve polimerinin FT-IR analiz sonuçlarında MBA'nın yapıya girmiş olduğu görülmektedir (Şekil 3.2). VPA-MBA polimerlerinin FT-IR analiz sonuçlarında yapıların aynı olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 3.3).

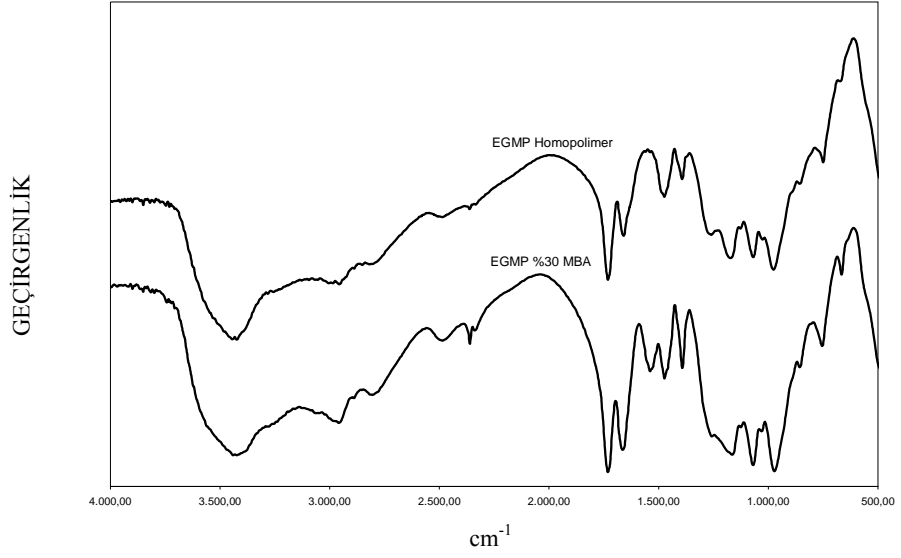
Elementel analiz verilerinden yola çıkılarak polimerin yapısına giren VPA miktarı hesaplanmıştır (Çizelge 3.1). Kopolimer içeriğinin monomer besleme oranına bağlı olduğu gözlenmektedir. VPA %50'den %89'a çıkarıldığında kopolimerin içerdiği VPA miktarının %37'den %64'e değiştiği belirlenmiştir.

Çizelge 3.1. Kopolimerlerdeki besleme ve kompozisyondaki VPA monomeri miktarı

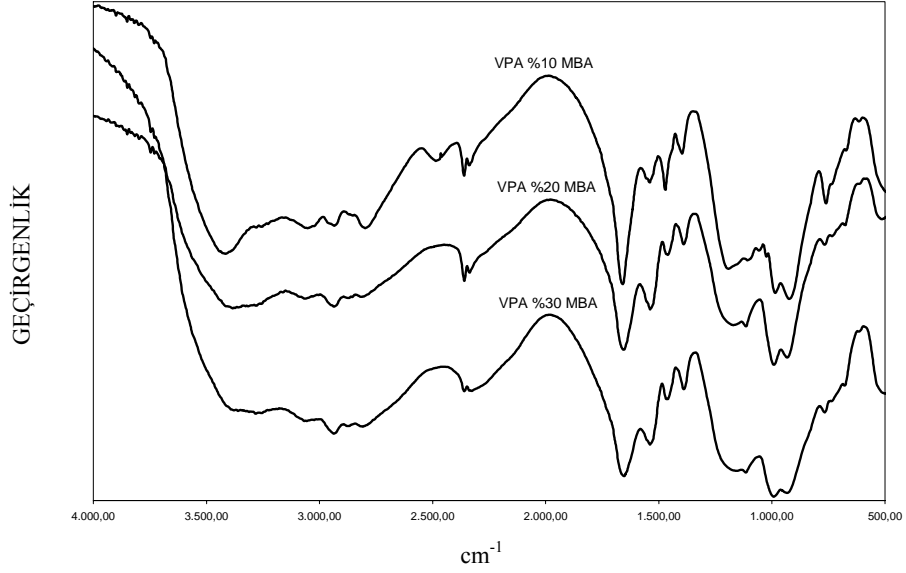
| Örnek | Besleme oranı (mol) VPA/4VIm | Elementel Analiz Verileri | | | VPA (%mol) |
|-------|---------------------------------|---------------------------|------|-------|------------|
| | | %C | %H | %N | |
| 1 | 1/1 | 40.97 | 8.66 | 17.49 | 48 |
| 2 | 2/1 | 37.15 | 7.75 | 12.83 | 53 |
| 3 | 4/1 | 36.50 | 5.95 | 11.40 | 58 |
| 4 | 8/1 | 34.85 | 5.85 | 9.85 | 64 |



Şekil 3.1. Vinilfosfonik asit 4-Vinilimidazol kopolimerinin FT-IR spektrofotometre grafikleri



Şekil 3.2. Etilen glikol metakrilat fosfat (EGMP) homopolimer ve çapraz bağlayıcı N,N-Metilen bis akrilamit (MBA) kullanılmış örneklerinin FT-IR spektrofotometre grafikleri



Şekil 3.3. Vinilfosfonik asit (VPA) N,N-Metilen bis akrilamit (MBA) FTIR spektrofotometre grafikleri

3.2. Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonu

VPA'nin değişik oranlarda MBA çapraz bağlayıcısı içeren polimerleri, EGMP'nin değişik oranlarda MBA çapraz bağlayıcısı içeren polimerleri ve farklı VPA/4-VIm oranlarında sentezlenmiş Poli(VPA-co-4-VIm) kopolimerleri varlığında kristalizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylere ait veriler Çizelge 3.2'de özetlenmektedir. Polimer etkinliği k_0/k değerlerine bakılarak değerlendirilmiştir. k_0/k oranı kalsiyum oksalat kristalizasyon hızının (k_0), polimer kullanıldığı zaman ele geçen kristalizasyon hızına (k) oranı olarak alınmıştır. k_0/k oranı kalsiyum oksalat çözeltisinin değerinden büyük olan polimerler kalsiyum oksalat kristalizasyonunu önlemede etkili olan polimerlerdir.

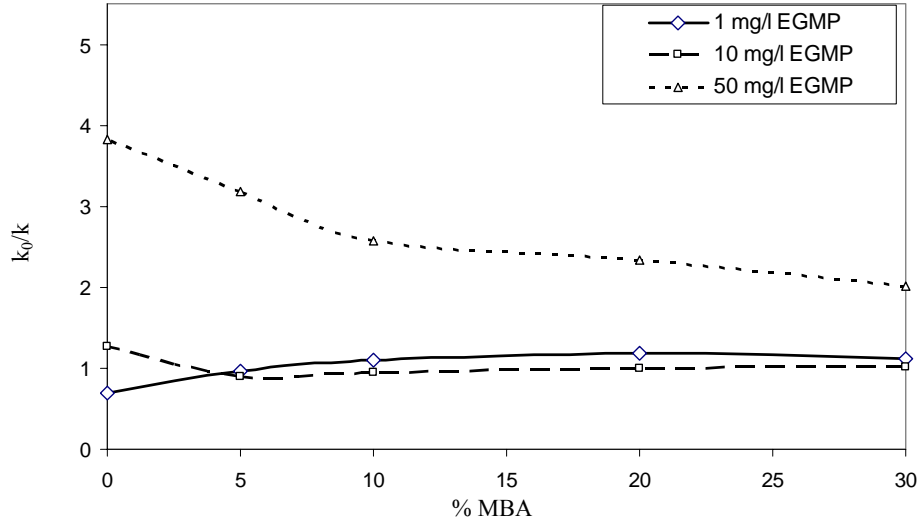
Sentezlenen EGMP polimerinin engelleme etkisi 50 mg/l uygulandığında net bir şekilde gözlenmiş olup aynı zamanda bu polimerinin çapraz bağlayıcı MBA içeriği artışı ile kristalizasyonu engelleme etkisinin azaldığı görülmüştür (Şekil 3.4). 1 mg/l ve 10 mg/l EGMP konsantrasyonlarında herhangi bir engelleyici etki gözlenmemiştir.

VPA polimeri varlığında yapılan kristalizasyon deneylerinde de bu polimerin kristalizasyonu engellediği gözlenmiştir. Daha önce EGMP polimerinde de gözlendiği gibi bu polimerde bulunan çapraz bağlayıcı MBA içeriğinin artışı engelleme etkisinin azalmasına neden olmaktadır. Gözlenen engelleme etkisi EGMP polimerinden daha fazladır. 1 mg/l polimerin kullanıldığı kristalizasyon deneyleri sonucunda ağırlıkça %10 ve ağırlıkça %20 çapraz bağlayıcı MBA içeren polimerlerin kristalizasyonu 480 dakika engellediği tespit edilmiştir. Çapraz bağlayıcı ağırlıkça %30 kullanıldığında engelleme etkisi azalmakta ve kristalizasyon meydana gelmektedir (Şekil 3.5). Kristalizasyon deneylerinde 10 mg/l ve üzeri miktarlarda kullanılan VPA polimerlerinin kristalizasyonu 480 dakika durdurduğu gözlenmiştir.

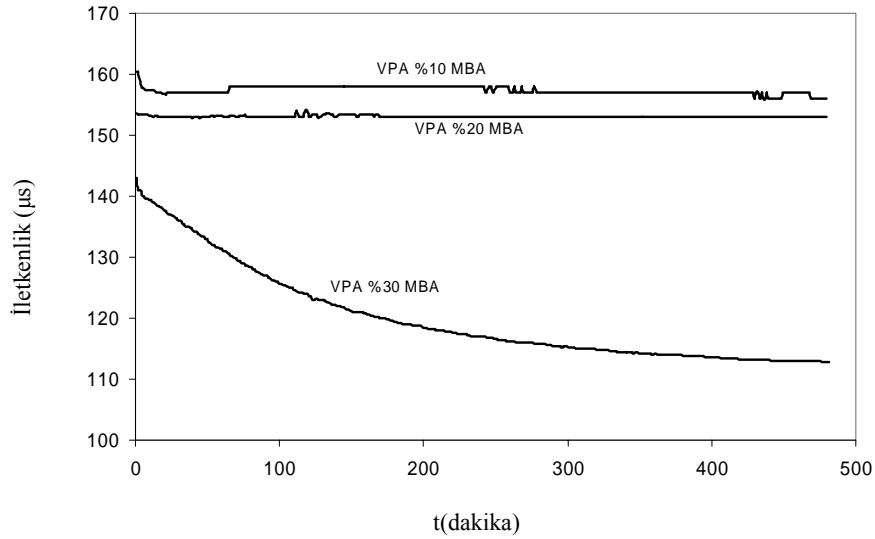
VPA-co-4VIm kopolimerinin kristalizasyonu yavaşlatma etkisinin VPA/4VIm oranına bağlı olduğu yapılan deneylerle ispatlanmıştır. VPA miktarının artışı kristalizasyonun yavaşlama etkisini arttırmaktadır. Bu etki polimer miktarının 1 mg/l'den 10mg/l'ye çıkmasıyla çok net bir şekilde gözlenmektedir (Şekil 3.6).

Çizelge 3.2. İncelenen polimerlerin 37°C sıcaklıkta ve 3.5×10^{-4} M konsantrasyonda kalsiyum oksalat kristalizasyon hızına etkisi

| Kullanılan Katkı | k_0/k (1 mg/l) | k_0/k (10 mg/l) | k_0/k (50 mg/l) |
|------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| EGMP Homopolimer | 0.69 | 1.40 | 3.83 |
| EGMP %5 MBA | 0.96 | 0.90 | 3.18 |
| EGMP %10 MBA | 1.10 | 0.94 | 2.58 |
| EGMP %20 MBA | 1.18 | 0.99 | 2.34 |
| EGMP %30 MBA | 0.92 | 0.97 | 2.01 |
| VPA %10 MBA | $t_d > 480$ dakika | - | - |
| VPA %20 MBA | $t_d > 480$ dakika | - | - |
| VPA %30 MBA | 10.74 | - | - |
| VPA-co-4VIm 1/1 | 0.67 | 1.58 | - |
| VPA-co-4VIm 2/1 | 1.01 | 1.58 | - |
| VPA-co-4VIm 4/1 | 1.10 | 3.51 | - |
| VPA-co-4VIm 8/1 | 1.26 | 10.10 | - |



Şekil 3.4. EGMP polimerlerinde kullanılan çapraz bağlayıcının kristalizasyona etkisi



Şekil 3.5. 1 mg/l konsantrasyon değerinde VPA-MBA polimerlerinin kalsiyum oksalat kristalizasyonuna etkisi

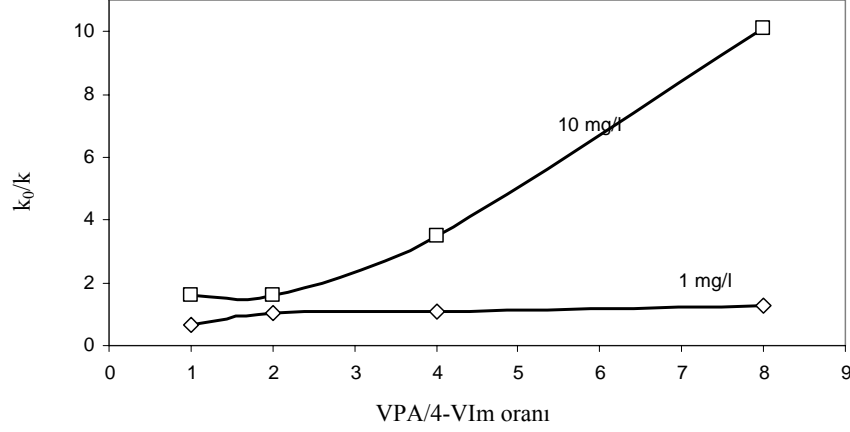
4. SONUÇ

Elde edilen VPA homopolimerinin kalsiyum oksalat kristalizasyonunu durdurmada son derece etkili olduğu gözlenmiştir. Bu durum sentezlenmiş olan Poli(VPA-co-4-VIm) kopolimerinde VPA oranı arttıkça kristalizasyon hızının düşmesiyle desteklenmektedir. Bu sonuçlar bize Kalsiyum Oksalat kristalizasyonunun engellenmesinde fosfonik asit grubunun etkili olduğunu

Investigation of Effect of Polymers on Calcium ...

göstermektedir. EGMP çapraz bağlı polimerleri, Poli(VPA-co-4-VIm) kopolimerine göre daha az engelleme etkisi göstermektedir. Çapraz bağ oranı EGMP polimerlerinde arttıkça kristalizasyonu engelleme etkisi azalmaktadır.

Bu çalışma suda çözünmeyen polimerlerin kristalizasyonu engelleyebileceğini ve yapıdaki fosfonik asit grubunun engelleme etkisini arttırdığını göstermektedir.



Şekil 3.6. VPA-co-4VIm kopolimerinin kristalizasyona etkisi

KAYNAKLAR

- [1] Öner M., Calvert P., "Effect of Architecture of Acrylic Polyelectrolytes on Inhibition of Oxalate Crystallization", Materials Science & Engineering C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems, C.2, 93-102, 1994.
- [2] Öner M., Norwig J., Meyer W.H., et al., "Control of ZnO Crystallization by a PEO-b-PMAA Diblock Copolymer", Chem. Mate., 10(2), 460-463, 1998.
- [3] Doğan Ö., Akyol E., Öner, M., "Polyelectrolytes Inhibition Effect on Crystallization of Gypsum", Crystal Research and Tecnology, 39 (12), 1108-1114, 2004.
- [4] Bouropoulos C., Vagenas N., Klepetsanis P., et al., "Growth of Calcium Oxalate Monohydrate on Uric Acid Crystals at Sustained Supersaturation", Cryst. Res. Technol., 39 (8), 699-704, 2004.
- [5] Jung T., Kim W.S., Choi C.K., "Crystal Structure and Morphology Control of Calcium Oxalate Using Biopolymeric Additives in Crystallization", Journal of Crystal Growth, Issues 1-2, 154-162, 2005.
- [6] Overberger, C.G., Vorchheimer, N., "Imidazole-containing polymers. Synthesis and polymerization of the monomer 4(5)-vinylimidazole", J. Am. Chem. Soc., 951, 1963.
- [7] Bozkurt, A, Meyer, W. H., Gutmann, J., Wegner, G., "Proton Conducting Copolymers on the Basis of Vinylphosphonic Acid and 4-Vinylimidazole", Solid State Ionics, 169-176, 2003.
- [8] Akın, M.B., "Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonun Polielektrolitlerle Kontrolü", Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.