

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE DOSTU POLİMERLERİN  
KALSİYUM OKSALAT KRİSTALİZASYONUNA ETKİSİ**

**Kimya Mühendisi Yasemin AKAY**

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilimdalında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı: Prof.Dr.Mualla ÖNER (YTÜ)**

**İSTANBUL, 2007**

## İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	v
KISALTMA LİSTESİ .....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ .....	ix
ÖNSÖZ.....	x
ÖZET.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1 GİRİŞ.....	1
2 KRİSTALİZASYON MEKANİZMASI.....	3
2.1 Kristalin Tanımı .....	3
2.2 Doymun Çözelti-Çözünürlük-Aşırı Doymunluk.....	3
2.3 Çekirdeklenme .....	5
2.4 Katkı Maddelerinin Endüstrideki Önemi.....	7
2.4.1 Katkı maddelerinin kristalizasyon prosesine etkisi.....	8
2.4.2 Katkı maddelerinin kristal morfolojisine etkisi .....	8
2.4.3 Kristalizasyon engellenmesi (inhibisyonu).....	9
3 KALSİYUM OKSALAT KRİSTALİZASYONU ve BÖBREK TAŞLARI.....	10
3.1 Böbrek Taşları.....	10
3.2 Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonu.....	10
4 KALSİYUM OKSALAT KRİSTALİZASYONUNA KATKI MADDELERİNİN ETKİSİ.....	12
4.1 Silika ve Şekerin Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonunda Kristal Faz ve Yapısına Etkisi.....	12
4.2 Kalsiyum Oksalat Monohidrat Kristalizasyonunun Sitrat ve Osteopontin Kombinasyonu ile Yavaşlatılması. ....	13
4.3 Kristalizasyon Prosesinde Biyopolimerik Katkı Maddeleri Kullanarak, Kalsiyum Oksalat Kristal Yapısı ve Morfolojisinin Kontrolü.....	14
5 BİTKİSEL KAYNAKLI ÇEVRE DOSTU POLİMER İNÜLİN ve KARBOKSİMETİLİNÜLİN .....	17
5.1 İnülin .....	17
5.1.1 İnülin için fiziksel konsantrasyon prosesi optimizasyonu .....	18
5.1.1.1 Hammadde elde edilmesi.....	18
5.1.1.2 Konsantre inülin çözeltisi elde edilmesi .....	19
5.1.1.3 İnülin çökelme prosesi .....	19
5.1.1.4 Sonuçlar .....	20
5.1.2 Enginardan elde edilen inülinin moleküler özellikleri ve probiyotik etkisi.....	20

5.1.2.1	Enginar inülininin fizikokimyasal özellikleri .....	21
5.1.2.2	Enginar inülininin probiyotik etkisi .....	21
5.1.3	Kalsiyumun inülin tipi fruktanlar tarafından absorblanması .....	22
5.2	Karboksimetilasyon ve Karboksimetilinülin (KMİ) .....	23
5.2.1	Karboksimetilasyon .....	23
5.2.2	Karboksimetilinülin (KMİ) .....	24
5.2.2.1	Karboksimetilinülinin toksikolojik profili .....	26
5.2.2.2	Çevre dostu, suda çözünürlüğü yüksek karboksimetilinülin ve karboksimetilinülin bazı polimerlerin sularda sertlik giderme ve taşlaşmayı önleyici katkı maddesi olarak kullanımı .....	26
5.2.2.3	Kalsiyum karbonat taşlaşmasının önlenmesinde KMİ' nin etkisi .....	27
6	DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	29
6.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar .....	29
6.1.1	Kullanılan kimyasal maddeler .....	29
6.1.2	Kullanılan cihazlar .....	29
6.2	Deneylerin Yapılışı .....	29
6.2.1	Kalsiyum oksalat konsantrasyonunun zamanla değişimi .....	32
7	DENEYSEL SONUÇLAR .....	34
7.1	Reaktan Oranı RO=1 Koşulunda KMİ-15, KMİ-20 ve KMİ-25 Konsantrasyonlarının Kristalizasyon Prosesine Etkisi .....	34
7.1.1	KMİ-15'in kristalizasyon prosesine etkisi .....	34
7.1.2	KMİ-20'nin kristalizasyon prosesine etkisi .....	36
7.1.3	KMİ-25'in kristalizasyon prosesine etkisi .....	38
7.2	Reaktan Oranı RO=0.5 Koşulunda KMİ-15, KMİ-20 ve KMİ-25 Konsantrasyonlarının Kristalizasyon Prosesine Etkisi .....	41
7.2.1	KMİ-15'in kristalizasyon prosesine etkisi .....	41
7.2.2	KMİ-20'nin kristalizasyon prosesine etkisi .....	43
7.2.3	KMİ-25'in kristalizasyon prosesine etkisi .....	45
7.3	Reaktan Oranı RO=2 koşulunda KMİ-15, KMİ-20 ve KMİ-25 Konsantrasyonlarının Kristalizasyon Prosesine Etkisi .....	45
7.3.1	KMİ-15'in kristalizasyon prosesine etkisi .....	46
7.3.2	KMİ-20'nin kristalizasyon prosesine etkisi .....	48
7.3.3	KMİ-25'in kristalizasyon prosesine etkisi .....	50
7.4	RO Değerleri Göz Önüne Alınarak KMİ-15, KMİ-20 ve KMİ-25 Polimerlerinin Karşılaştırılması .....	50
7.5	Kinetik Sonuçların Langmuir Adsorpsiyon Modeline Uydurulması .....	55
7.6	Tarama Elektron Mikroskobu ile Yapılan Analizlerin Sonuçları .....	59
8	SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	65
	KAYNAKLAR .....	66

EKLER.....	69
Ek 1 RO=1 Koşulunda KMİ-15 polimerinin varlığında oluşan kristallerin 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.....	70
Ek 2 RO=0.5 Koşulunda KMİ-15 polimerinin varlığında oluşan kristallerin 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.....	71
Ek 3 RO=2 Koşulunda KMİ-15 polimerinin varlığında oluşan kristallerin 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.....	72
ÖZGEÇMİŞ.....	73

## SİMGE LİSTESİ

$\Delta C$	Konsantrasyon sürücü kuvveti
S	Aşırı doyunluk oranı
$\sigma$	Mutlak veya bağıl aşırı doyunluk
C	Çözelti konsantrasyonu
$C^*$	Belirlenen sıcaklıkta denge doyunluğu
$C_p$	Polimer konsantrasyonu
$\delta_s$	Yüzey gerilimi
RO	Reaktan oranı
$k_0$	Kristalizasyon hızı ( $\mu\text{s}/\text{dak}$ )
k	Katkı maddesi varlığında elde edilen kristalizasyon hızı ( $\mu\text{s}/\text{dak}$ )
$k_{\text{aff}}$	Afinite sabiti
$R_0$	Reaksiyon hızı ( $\text{mg}/\text{Ldak}$ )
R	Katkı maddesi varlığında elde edilen reaksiyon hızı ( $\text{mg}/\text{Ldak}$ )
Y	$\text{mg}/\text{L}$ cinsinden $[\text{Ca}^{+2}]$ konsantrasyonu
X	$\mu\text{s}$ cinsinden iletkenlik

## KISALTIMA LİSTESİ

COM	Kalsiyum oksalat monohidrat
COD	Kalsiyum oksalat dihidrat
COT	Kalsiyum oksalat trihidrat
HDL	Yüksek Yoğunluklu Lipoproteinler (İyi kolesterol)
KMC	Karboksimetilselüloz
KMD	Karboksimetildekstrin
KMI	Karboksimetilinülin
KMS	Karboksimetilsukroz
LDL	Düşük Yoğunluklu Lipoproteinler (Kötü kolesterol)
OPN	Ostreopontin
PEI	Polietilenemin
PMAA	Akrilat-Maleat Kopolimeri
Poly AA	Poliakrilat
Poly D	Poli-L-aspartat
Poly E	Poli-L-glutomat
SEM	Tarama Elektron Mikroskobu
XRD	X-ışını Difraksiyon Spektroskopisi

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Çözünürlük – Süper çözünürlük grafiği (Mullin, 1993).....	3
Şekil 4.1	Poliakrilat (Poly AA), Poli-L-aspartat (Poly D) ve Poli-L-glutamat (Poly E) açık gösterimi (Jung vd, 2005).....	14
Şekil 4.2	Farklı tip ve morfolojiye sahip kalsiyum oksalat kristalleri (Thongboonkerd vd, 2005) .....	16
Şekil 5.1	İnülinin şematik gösterimi .....	17
Şekil 5.4	Karboksimetilasyon işlemi (Bekkum vd, 2003) .....	24
Şekil 5.5	Karboksimetilinülinin şematik gösterimi.(Demadis vd, 2006).....	25
Şekil 6.1	Kristalizasyon deney düzeneği .....	31
Şekil 6.2	[Ca <sup>2+</sup> ] Konsantrasyonu-iletkenlik grafiği .....	33
Şekil 7.1	KMİ-15 için polimer konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi (RO=1) .....	35
Şekil 7.2	KMİ-15 polimer konsantrasyonunun gecikme zamanına etkisi (RO=1).....	35
Şekil 7.3	KMİ-20 için polimer konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi (RO=1) .....	37
Şekil 7.4	KMİ-20 için polimer konsantrasyonunun gecikme zamanına etkisi (RO=1).....	37
Şekil 7.5	KMİ-25 için polimer konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi (RO=1) .....	39
Şekil 7.6	KMİ-25 için polimer konsantrasyonunun gecikme zamanına etkisi (RO=1).....	39
Şekil 7.7	1 mg/L konsantrasyon değerinde, karboksimetilasyon derecesinin kristalizasyona etkisi (RO=1) .....	40
Şekil 7.8	1 mg/L konsantrasyon değerinde, karboksimetilasyon derecesinin gecikme zamanına etkisi (RO=1) .....	41
Şekil 7.9	KMİ-15 için polimer konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi (RO=0.5) .....	42
Şekil 7.10	KMİ-15 için polimer konsantrasyonunun gecikme zamanına etkisi (RO=0.5)..	43
Şekil 7.11	KMİ-20 için polimer konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi (RO=0.5) .....	44
Şekil 7.12	KMİ-20 için polimer konsantrasyonunun gecikme zamanına etkisi (RO=0.5)..	45
Şekil 7.13	KMİ-15 için polimer konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi (RO=2) .....	47
Şekil 7.14	KMİ-15 için polimer konsantrasyonunun gecikme zamanına etkisi (RO=2).....	47
Şekil 7.15	KMİ-20 için polimer konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi (RO=2) .....	49
Şekil 7.16	KMİ-20 için polimer konsantrasyonunun gecikme zamanına etkisi (RO=2).....	49
Şekil 7.17	RO=1 koşulu için üç polimerin konsantrasyonlarının kristalizasyona etkileri.....	52
Şekil 7.18	RO=1 koşulu için üç polimerin konsantrasyonlarının gecikme zamanına etkileri.....	52
Şekil 7.19	Üç farklı RO koşulunda KMİ-15 konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi.....	53
Şekil 7.20	Üç farklı RO koşulunda KMİ-15 konsantrasyonunun gecikme zamanına etkisi.....	53
Şekil 7.21	Sodyum oksalat konsantrasyonu ile reaksiyon hızının değişimi .....	54
Şekil 7.22	Reaktan oranı ile reaksiyon hızının değişimi.....	54
Şekil 7.23	Langmuir adsorpsiyon modeline göre RO=1 koşullarında COM kristalizasyonuna KMİ-20 ve KMİ-25 polimer konsantrasyonlarının etkisi.....	56

Şekil 7.24	Langmuir adsorpsiyon modeline göre RO=0.5 koşullarında COM kristalizasyonuna KMİ-15 ve KMİ-20 polimer konsantrasyonunun etkisi.....	57
Şekil 7.25	Langmuir adsorpsiyon modeline göre RO=2 koşullarında COM kristalizasyonuna KMİ-15 ve KMİ-20 polimer konsantrasyonlarının etkisi.....	58
Şekil 7.26	RO=1 koşulunda 1 mg/L KMİ-15 varlığında kristal yapısının SEM görüntüsü (3500 büyütme).....	59
Şekil 7.27	RO=1 koşulunda 10 mg/L KMİ-15 varlığında kristal yapısının SEM görüntüsü (3500 büyütme).....	60
Şekil 7.28	RO=0.5 koşulunda 10 mg/L KMİ-15 varlığında kristal yapısının SEM görüntüsü (3500 büyütme) .....	61
Şekil 7.29	RO=0.5 koşulunda 20 mg/L KMİ-15 varlığında kristal yapısının SEM görüntüsü (3500 büyütme).....	62
Şekil 7.30	RO=2 koşulunda 10 mg/L KMİ-15 varlığında kristal yapısının SEM görüntüsü (3500 büyütme).....	63
Şekil 7.31	RO=2 koşulunda 20 mg/L KMİ-15 varlığında kristal yapısının SEM görüntüsü (3500 büyütme).....	64

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 6.1	Atomik absorpsiyonda elde edilen veriler.....	33
Çizelge 7.1	RO=1 koşulunda KMİ-15 varlığında kristalizasyon sonuçları.....	34
Çizelge 7.2	RO=1 koşulunda KMİ-20 varlığında kristalizasyon sonuçları.....	36
Çizelge 7.3	RO=1 koşulunda KMİ-25 varlığında kristalizasyon sonuçları.....	38
Çizelge 7.4	RO=1 koşulunda 1 mg/L konsantrasyon değerinde KMİ-15, KMİ-20 ve KMİ-25 polimerlerinin varlığında kristalizasyon sonuçları.....	40
Çizelge 7.5	RO=0.5 koşulunda KMİ-15 varlığında kristalizasyon sonuçları.....	42
Çizelge 7.6	RO=0.5 koşulunda KMİ-20 varlığında kristalizasyon sonuçları.....	44
Çizelge 7.7	RO=2 koşulunda KMİ-15 varlığında kristalizasyon sonuçları.....	46
Çizelge 7.8	RO=2 koşulunda KMİ-20 varlığında kristalizasyon sonuçları.....	48
Çizelge 7.9	KMİ-15, KMİ-20 ve KMİ-25 varlığında kristalizasyon deneylerinin toplu sonuçları.....	51
Çizelge 7.10	COM kristalizasyonunda RO=1 için hesaplanan afinite sabitleri.....	56
Çizelge 7.11	COM kristalizasyonunda RO=0.5 için hesaplanan afinite sabitleri.....	57
Çizelge 7.12	COM kristalizasyonunda RO=2 için hesaplanan afinite sabitleri.....	58

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması boyunca çalışmalarımı yönlendiren ve yardımlarıyla daima yanımda olan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Mualla ÖNER'e, çalışmalarım sırasında hiç çekinmeden her konuda yardım ve desteklerini aldığım, Yrd.Doc. Dr. Özlem Doğan, Arş. Gör.Dr. Emel Akyol , Arş. Gör. M. Bora Akın ve sevgili arkadaşım Semra Kırboğa'ya, yüksek lisans eğitimimi her zaman destekleyen eşim Serhat Akay'a, bugüne kadar hayatımdaki en büyük destekçim, biricik annem Ayşe Bayram ve tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmama verdikleri desteklerden dolayı, Girit Üniversitesi kristal araştırma laboratuvarından Sayın Dr. Kostas Demadis'e , YTÜ Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü, TÜBİTAK ve DPT'na (YTÜAF, 98-A-07-01-01; B.A.P.K, 22-07-01-01; B.A.P.K, 24-07-01-02, TBAGAY/ 236(101T098); TBAG-AY/250(101T174); 24-DPT-07-04-01) teşekkür ederim.

## ÖZET

Kalsiyum oksalat monohidrat (COM) birçok şeker fabrikasındaki radyatör borularda kabuk oluşturan başlıca elementlerden biri olarak bilinmektedir. Buharlaştırıcılarda yapılan derişiklendirme işlemleri esnasında bu bileşenin oluşumu, buharlaştırıcının ısı transfer katsayısını düşürür. Meydana gelen sert ve yoğun birikintilerin giderilmesi için kullanılan yöntemler pahalı ve yetersizdir. Az çözünen tuzların kristalizasyonu biyolojik sistemlerde de çok önemli bir yer tutmaktadır. İdrar taşı oluşumu insanlık tarafından bilinen en eski hastalıklardan biridir. Kalsiyum oksalat üriner bölgedeki patolojik kristal oluşumunun ana bileşeni oluşturur. Tıp alanında çalışanlar bu bileşenlerin kristalizasyonuna büyük ilgi duymaktadır.

Bu çalışmada sulu çözeltideki kalsiyum oksalat monohidrat ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , COM) kristal büyümesine çevre dostu polimerlerin etkisi incelenmiştir. Katkı maddesi olarak çevre dostu bir polimer olan inülinin karboksimetilasyon işleminden geçmiş ve üç farklı karboksilat grubuna sahip olan türevi, karboksimetilinülin kullanılmıştır. Üç farklı karboksilat grup sayısına sahip olan polimerlerin COM kristalinin büyüme hızına etkisi çözelti iletkenliğinin zamanla değişimi ile belirlenmiştir. Kristalizasyonun önlenmesinde, polimer konsantrasyonu ve karboksilat grup sayısının önemli parametreler olduğu saptanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Kalsiyum oksalat kristalizasyonu, inülin, inhibitörler, polimerler.

## **ABSTRACT**

Calcium oxalate monohydrate (COM) is recognized as major components of scale formed on the radiator tubes in many sugar mill. The formation of these compounds during the concentration of juice reduces the heat transfer coefficient of the evaporator station. The deposits are often found to be compact and hard in nature rendering current cleaning methods either costly and ineffective. The crystallization of sparingly soluble salts is also of primary importance in biological systems. Urolithiasis, the formation of urinary calculi, is one of the oldest documented diseases known to men. Calcium oxalates are the main components of pathological deposits in the urinary tract. The medical community is seeing a renewed interest in the regulation of these species.

In this study, the effects of green polymers on crystallization of calcium oxalate monohydrate ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , COM) have been investigated in aqueous solutions. Carboxymethylated inulin or carboxymethylinulin which has a three different number of carboxylate group has been used as additive. The effect of carboxymethylinulin on the rate of precipitation of COM was determined by recording the decrease of solution conductivity as a function of time. It's observed that polymer concentration and number of carboxylate group are important parameters in prevention of crystallisation.

**Keywords:** Calcium oxalate crystallisation, inulin, inhibitors, polymers.

## 1.GİRİŞ

Kristalizasyon, kimya endüstrisinde en eski ayırma tekniklerinden biridir. Bu yöntem sadece maddeleri ayırmak için değil aynı zamanda maddeleri saflaştırmak ve istenen şekilde kristal üretmek için de kullanılan bir tekniktir. Kristalizasyon prosesini etkileyen sıcaklık, aşırı doyumluk, karıştırma gibi birçok faktör yanında özellikle katkı maddelerinin çok güçlü bir etkisi bulunmaktadır (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

Kristalizasyon prosesinde ortamda katkı maddesinin bulunması, kristalizasyonu ve kristal yapısını önemli bir şekilde etkilemektedir. Kullanılan katkı maddelerinden bazıları kristalizasyon prosesini yavaşlatmakta, bazıları ise prosesi hızlandırmaktadır. Katkı maddelerinin küçük miktarı bile çekirdeklenmeyi, kristal büyümeyi, kristal ürünlerin şekil ve büyüklüğünü, kabuk bağlama gibi diğer özelliklerini etkileyebilmektedir (Akyol, 2000).

Kristal yapısının değişmesi endüstriyel kristalizasyonda önemli bir yere sahiptir. Kristal görünümünü ve ürünün akış karakteristiğini bozması, malzemenin işlenmesi ve paketlenmesinde problemler çıkarmasından dolayı bazı kristal türleri endüstride istenmez. Endüstride en çok tercih edilen granüle ve prizmatik kristal tipleridir (Akyol, 2000).

Çoğu endüstriyel kristalizasyon uygulamasında kristal şeklinin kontrolü zorunludur. Bu da buharlaştırma veya soğutma hızı, aşırı doyumluk derecesi ve sıcaklık ile kristalizasyon hızının kontrolü, belli bir çözücü seçilmesi, çözeltinin pH'nın ayarlanması, şekil değiştirici olarak bir katkı maddesinin eklenmesi ya da çözelti içinde varolan bir katkı maddesinin uzaklaştırılması ile yapılmaktadır. Bazen bu metotlardan birkaçı birlikte uygulanabilmektedir (Akyol, 2000).

Endüstriyel alan dışında kalsiyum oksalat kayalarda, toprakta, mikroorganizmalarda, funguslarda, bitkilerde ve hayvanlarda yaygın olarak bulunan tuzlardır. Bitkilerdeki tuzun en yaygın şekli kalsiyum oksalat monohidratıdır. Kalsiyum oksalatın genel fonksiyonu bitkiden bitkiye değişmektedir, fakat genel olarak metabolizmanın son ürünü ya da besin kaynağı olarak kabul edilir (Michel vd, 1999).

Bitkilerin tersine, kalsiyum oksalat hayvanlarda hücre dışında bulunur. 1776 yılında idrar taşlarında ilk olarak kalsiyum oksalat belirlenmiştir. Tüm böbrek taşlarının yaklaşık %70-80'nini kalsiyum oksalat monohidrat, kalsiyum oksalat dihidrat, kalsiyum fosfat ya da bunların bileşimi

oluşturmaktadır. İnsan vücudunda ciddi bir klinik problem olarak, üriner ve böbrek taşlarının oluşmaya başlamasının sebebi kalsiyum oksalat monohidrat yapısıdır.

İnsan vücudunun kendisini koruma sisteminden dolayı, asitçe zengin üriner proteinler yardımı ile taş oluşumu önlenmektedir. Aşırı doygun durumlarda bile kalsiyum oksalat kristalizasyonu yavaşlatılmaktadır. Kristalizasyona rağmen, üriner proteinleri kalsiyum oksalat monohidrat kristallerinin büyümesini ve topaklanmasını önlemektedir ve böbrek taşlarının oluşumunu engellemek için kalsiyum oksalat monohidratları kalsiyum oksalat dihidrat haline dönüştürmektedir (Jung vd, 2005).

Endüstride ise, çökelti veya tortu, enerji tüketiminin artmasına ve üretim süresinde kayıplara yol açarak, evaporasyon (buharlaştırma) prosesinin ısı transfer veriminin düşmesine neden olur. Kalsiyum oksalat monohidrat (COM) 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 (Yu vd, 2004).

Bu çalışmada çevre dostu, doğal bir polimer olan inülinin karboksimetilasyonu ile elde edilmiş ve farklı karboksimetilasyon derecelerindeki karboksimetilinülinin kalsiyum oksalat kristalizasyonuna etkisi incelenmiş ve bu prosesi koşullara göre yavaşlatıcı ve durdurucu etkisi olduğu gözlenmiştir.

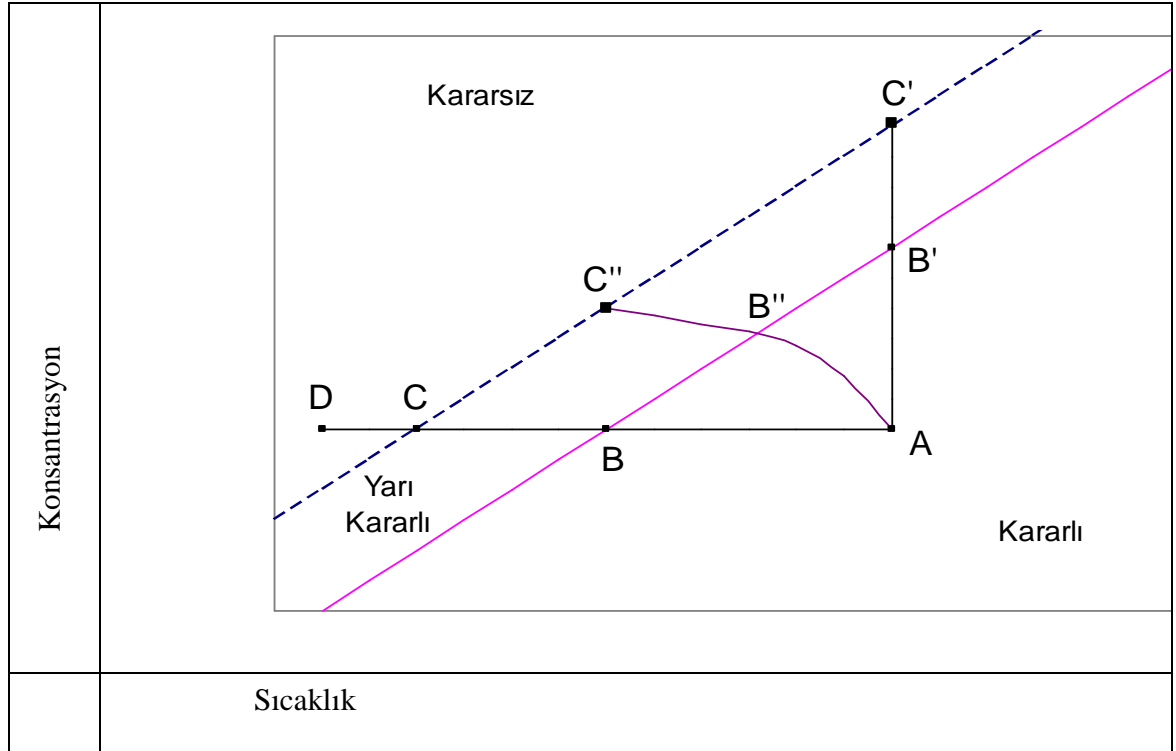
## 2. KRİSTALİZASYON MEKANİZMASI

### 2.1 Kristalin Tanımı

Bir bileşiği oluşturan (+) ve (-) elektrik yüklü taneciklerin uzayda üç boyutlu bir şekilde ve maddenin yapısına bağlı olarak dizilmelerinin meydana getirdiği katı faza kristal adı verilmektedir. Kristallerin büyüklüğü ve şekli, kristallenme ortamına ve kristallenme süresine bağlı olarak değişir. (Çataltaş, 1973).

### 2.2 Doymun Çözelti-Çözünürlük-Aşırı Doymunluk

Belli bir sıcaklıkta katı faz ile termodinamik dengede olan çözeltilere doymun çözelti denir. Çoğunlukla denge doymunluğundan daha fazla katının çözünebildiği çözeltiler hazırlamak mümkündür. Bu tür çözeltiler aşırı doymun çözelti olarak adlandırılır (Mullin, 1993).



Şekil 2.1 Çözünürlük – Süper çözünürlük grafiği (Mullin, 1993)

Bütün kristalizasyon işlemleri için aşırı doyguluk durumu önemli bir gerekliliktir. Kendi kendine çekirdeklenmenin gerçekleştiği veya gerçekleşmediği aşırı doygun çözeltileri sınıflandırmak amacıyla, kararsız (labile) ve yarı kararlı (metastable) terimlerini kullanmıştır (Mullin, 1993).

Aşırı doyguluk ve kendi kendine kristalizasyon arasındaki ilişki grafiksel olarak Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Alttaki devamlı BB' çizgisi çözünürlük eğrisini temsil etmektedir. Üstteki CC' ile gösterilen kırık çizgi ise, kontrolsüz kendi kendine kristalizasyonun gerçekleştiği sıcaklıkları ve konsantrasyonları temsil eden süper çözünürlük eğrisidir (Mullin, 1993).

Süper çözünürlük eğrisi iyi tanımlanmamış olmakla birlikte, süper çözünürlük bölgesi içinde yarı kararlı bölge bulunduğu ile ilgili hiçbir şüphe bulunmamaktadır. Böylelikle diyagram üç bölgeye ayrılmaktadır.

- Kristalizasyonun imkansız olduğu kararlı (doymamış) bölge.
- Çözünürlük ve süper çözünürlük eğrileri arasındaki kendi kendine kristalizasyonun mümkün olmadığı, yarı kararlı (aşırı doyguluk) bölge.
- Kendi kendine kristalizasyonun mümkün olduğu, ama kaçınılmaz olmadığı kararsız veya aşırı doyguluk bölgesi.

Eğer Şekil 2.1'de A noktası ile temsil edilen bir çözelti, herhangi bir çözücü kaybı olmaksızın soğutulursa (ABC çizgisi boyunca), C noktası ile temsil edilen şartlar gerçekleşmedikçe kristalizasyon meydana gelemez. Bu noktada, kristalizasyon kendi kendine olabilir ya da tohumlama, karıştırma veya mekanik şok ile gerçekleştirilebilir. Özellikle sodyumtiyosülfat gibi çözünürlüğü yüksek olan maddeler ile kristalizasyon başlamadan önce D noktasına kadar soğutmak önemli olabilir. Kararsızlık (labile) bölgesine girdikten sonra kristalizasyon eğiliminin artıyor olmasına karşın, çözelti kristallenmeyi engellemek için yüksek derecede viskoz hale gelebilir (Mullin, 1993).

Aşırı doyguluk, çözeltilerde bir kısım çözücüyu buharlaştırarak da elde edilebilir. AB'C' çizgisi sabit sıcaklıkta gerçekleşen böyle bir işlemi temsil etmektedir. Buharlaşmanın gerçekleştiği

yüzey, yığın çözeltilisinden daha yüksek derecede aşırı doymun hale gediğinde süper çözünürlük eğrisinin ötesinde kararsızlık (labile) bölgesine kaymaktadır. Çoğunlukla C' noktasındaki şartlara erişmeden, yüzeyde oluşan kristaller çözeltiliye düşmekte ve çözeltiliyi beslemektedir. Pratikte, soğutma ve buharlaştırma birlikte kullanılmakta ve bu tür bir işlem AB"C" çizgisiyle tanımlanmaktadır (Mullin, 1993).

Aşırı doymunluk veya aşırı soğutma sistemleri birkaç değişik şekilde ifade edilebilmektedir. Genel tanımlar;

$\Delta C$  konsantrasyon sürücü kuvveti, S aşırı doymunluk oranı ve  $\sigma$  mutlak veya bağıl aşırı doymunluk olarak ifade edildiği zaman, aşağıdaki ifade ortaya çıkmaktadır.

$$\Delta C = C - C^* \quad (2.1)$$

$$S = \frac{C}{C^*} \quad (2.2)$$

$$\sigma = \frac{\Delta C}{C^*} = S - 1 \quad (2.3)$$

C çözeltili konsantrasyonu,  $C^*$  belirlenen sıcaklıkta denge doymunluğudur (Mullin, 1993).

### 2.3 Çekirdeklenme

Aşırı doymun bir çözeltili içinde kristal çekirdeklerin meydana gelmesi olayı çekirdeklenme olarak adlandırılmaktadır (Sarig vd, 1975).

Aşırı doymunluk ya da aşırı soğuma tek başlarına bir sistemin kristalize olabilmesi için yeterli değildir. Kristal oluşumundan önce çözeltilide katı parçacıkların, embriyonun, çekirdek veya tohumların var olması gerekmektedir. Çekirdeklenme kendiliğinden ya da yapay yollarla gerçekleşebilmektedir (Mullin, 1993).

Çekirdeklenme mekanizması, aşırı doymun çözeltideki duruma göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir.

Çekirdeklenme;

#### 1. Birincil Çekirdeklenme

- a) Homojen çekirdeklenme (kendiliğinden oluşur).
- b) Heterojen çekirdeklenme (yabancı parçacıklar tarafından başlatılır).

#### 2. İkincil Çekirdeklenme (kristaller tarafından başlatılır)

- a) Katı fazdan meydana gelen çekirdeklenme.
- b) Katı-sıvı ara fazda meydana gelen çekirdeklenme.
- c) Çarpışma ile kristalin büyümesi.

Bu sınıflandırma için temel kriter, bir katı fazın varlığı ya da yokluğudur. Birincil çekirdeklenme kristalize olmuş madde yokluğunda olurken, ikincil çekirdeklenme kristal varlığına bağlıdır. Heterojen çekirdeklenme, herhangi yabancı bir yüzey tarafından başlatılırken, homojen çekirdeklenme için katı faz istenmez (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

Çekirdeklenmenin indüksiyon zamanının (iki maddenin reaksiyona girmesiyle kristallerin görülmeye başladığı zaman süreci) araştırılması için damlacık tekniği kullanılarak, homojen ve heterojen çekirdeklenme mekanizmaları ayırt edilmiştir. Saf sodyum klorür (NaCl) çözeltileri ile bu mekanizmaların her ikisi de bulunmuştur ve  $Pb^{+2}$  iyonları varlığında indüksiyon zaman ölçümlerinin, homojen çekirdeklenme üzerine hiçbir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Bundan dolayı, safsızlıkların, çekirdeklenmeyi, çekirdeklenen kristallerden çok çözelti üzerinde etkili olduğu sonucuna varılmıştır (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

Homojen çekirdeklenme teorisine göre, çekirdeklenme hızı ara yüzeydeki yüzey gerilimi ( $\delta_s$ ) azaldığında artmaktadır. Yüzey aktif maddeler azaldıklarında, çözeltideki varlıkları çekirdeklenme hızını önemli miktarda arttırmaktadır.

Koordinasyon kompleksi oluşturmaya eğilimli çok aktif inorganik katkı maddeleri, çekirdeklenme hızını düşürürler, ayrıca etkileri daha kuvvetlidir ve kompleks kararlılığı daha yüksektir (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

Heterojen çekirdeklenme, ara faz tabaka mekanizması ile ikincil çekirdeklenme gibi davranabilir. Katı yüzeyde, çok ya da az eğilimli hücreler çözelti yığınları içine akışkanla geri taşınır. Bu hücreler, kritik boyuttaysa hayatta kalır ve yeni çekirdekler oluşturabilir. Yüzey aktif maddeler, heterojen parçaların aktivitesini düşürürler, bu nedenle yarı kararlı bölgelerin genişliği artar. Bu davranış yabancı maddelerin miktarı ve katalitik aktivitesiyle belirlenir (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

İkincil çekirdeklenme ise, bir kristalizör içinde çekirdeklenme neticesinde oluşmuş ve büyümüş kristallerin neden olduğu yeni çekirdeklerin oluşumu olarak tanımlanmaktadır (Sarig vd, 1975). Büyüyen kristal yapılarında katkı maddeleri kolaylıkla yer alabilirler ve bu yapılar kirlilik konsantrasyonunun artmasında etkili olabilirler. Çözelti yığınlarındaki çekirdeklenme, yüksek konsantrasyonlardaki katkı maddelerinin varlığından dolayı engellenebilir. Kristal ağındaki, katkı maddelerinin yüzeye yakın yerlerdeki konsantrasyonları azaltılarak çekirdeklenmenin orta tabakada kendiliğinden oluşması sağlanabilir (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

## 2.4 Katkı Maddelerinin Endüstrideki Önemi

Çöken kristallerin şekil, boyut ve kararlılığının önemli olduğu bütün proseslerde katkı maddeleri olumlu bir etkiye sahiptir. Bu prosesler;

- Filtrasyon ve yıkama işlemlerinde kristal boyutu ve şekli önemlidir.
- Pasta ve çamurların kullanımında yararlanır. Bu tip proseslerde pasta ve çamurun kendine özgü akış özellikleri kristal şekli ve boyutunun fonksiyonlarıdır.
- Öğütme, tabletleme ve paketleme prosesleri. Bu proseslerdeki ekonomiklik ve kolaylık partikülün boyutu ve şekline bağlıdır.
- Kimyasal tesislerde kabuk oluşumunda yararlanır. Katkı maddelerinin kullanımıyla kristalin büyüme ve çekirdeklenme hızı önemli miktarda azaltılabilir.
- Depolama işleminde ürünlerin dayanıklılığını artırmak için katkı maddeleri kullanılabilir.

- Polimorfik maddelerin bazı fazlarının yalıtımında kullanılmaktadır. Bu yöntemle özellikle boyar madde ve ilaç endüstrisinde başvurulmaktadır. Bu alanlardaki pek çok ürün birden fazla katkı maddeye sahiptir. Katkı maddeleri kullanılarak bu polimorfik yapıdaki ürünün bir kristal yapıdan diğer kristal yapıya geçişi engellenir. Örnek olarak kalsiyum oksalatı verebiliriz (Davey, 1982).

#### **2.4.1 Katkı maddelerinin kristalizasyon prosesine etkisi**

Kristalizasyon sistemine katkı maddelerinin eklenmesi, çekirdeklenme, kristal büyümesi ve kristal yapısındaki yabancı iyonları etkiler. Kristalizasyon proseslerinde katkı maddeleri 3 kimyasal ana gruba ayrılmaktadır. Bunlar:

- a) Organik fosfat esterleri
- b) Fosfonatlar
- c) Polielektrolitler

Kimi katkı maddeleri büyümeyi yavaşlatıp hatta tamamen durdururken, kimi katkı maddeleri de kristal büyümesini tetikler.

#### **2.4.2 Katkı maddelerinin kristal morfolojisine etkisi**

Genel olarak bir yüzeydeki kristal büyüme oranı, iç moleküler bağlar, süperdoygunluk, sıcaklık, katkı maddesi-çözelti konsantrasyonu gibi faktörlerce kontrol edilir. Kristalin şekli, kendi büyüme oranına, sıcaklık ve doygunluğa bağlıdır. Dolayısıyla sıcaklığı ve doygunluğu değiştirmek kristal şeklini önemli ölçüde etkiler. Kristal boyutu değişimi deney şartları değiştirilerek kontrol edilebilir. Doygunluk seviyesinin artışı ile kristal boyutu çok daha büyük olacaktır.

Yabancı katyonların varlığı inorganik tuzların kristal yapısını değiştirir, kalsiyum tuzlarının kristal latisinde  $\text{Cd}^{+2}$  iyonları  $\text{Ca}^{+2}$  iyonları yerine geçer ve benzer olarak magnezyum tuzlarının latisinde  $\text{Ca}^{+2}$  iyonları  $\text{Mg}^{+2}$  iyonlarının yerine geçer. Krom ve Demir gibi trivalent katyonlar morfolojiyi amonyum ve potasyumdihidrojenfosfatlar kadar etkilerler.  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  gibi kompleks

katyonlar ise 1 mg/L'den düşük konsantrasyonlarda bile sodyum klorür için küçük kübik kristaller yerine sert dendritler oluşturacak biçimde morfolojiyi etkilemektedirler.

### **2.4.3 Kristalizasyon engellenmesi (inhibisyonu)**

Kristalizasyon engelleyicileri (inhibitörleri), endüstrideki istenmeyen kristalizasyon proseslerini önler yada büyük ölçüde azaltır. En temel kristalizasyon engellenmesi ilk olarak 1950 yılında ortaya atıldı. Deneysel çalışmalar sonrası kristalizasyon engellenmesinin gerekliliği sonucuna varıldı. Engelleyicilerin en temel iki önemli etkisi; istenmeyen kristallerin çökmelerini engellemek veya yok etmek ve bu çöken kristallerin morfolojisini değiştirmektir. Çalışmalarda engelleyicilerin kristal oluşumunu durdurucu yada yavaşlatıcı etkisi olduğu saptanmıştır. Engelleyiciler varlığında oluşabilecek kristal çekirdeği çözeltide kararlı olamayacak kadar küçüktür. Çekirdeklenme büyümesi engellendiği için olası kararlı olmayan kristaller kararlı hale geçemez ve çözünürler. Böylelikle makroskobik yapıda kristal oluşumu gözlenemez ve kristal çökmesi durdurulmuş olur.

Çoğu ticari engelleyiciler ise; organik kimyasallar, başlıca polikarboksilatlar, fosfonatlar ve çözünebilir kalsit, alçıtaşı ve barit gibi minerallerdir (Cody,1991).

### 3. KALSİYUM OKSALAT KRİSTALİZASYONU ve BÖBREK TAŞLARI

#### 3.1 Böbrek Taşları

Henüz tamamen anlayamamış bazı sebeplerle normal idrarın içeriğinde bulunan özellikle ürik asit ve kalsiyum gibi maddeler kristalleşerek böbrek içinde taş olarak adlandırılan yapıları oluştururlar. Düzgün yuvarlak, sivri, asimetrik vs. çeşitli şekillerde olabilirler. Çoğu taş sarı-kahverengi renklindedir. Ancak kimyasal bileşimine göre bronz rengi, altuni veya siyah renkli taşlar da olabilir. Küçük olan taşlar herhangi bir belirti vermeden veya çok az bir rahatsızlıkla dışarı atılabilirken daha büyük olan taşlar çok şiddetli ağrılara sebep olabilirler. Bazen de idrar geçişini önleyebilen tehlikeli tıkanıklıklar oluşturabilirler.

Şimdiye kadar ölçülen en ağır böbrek taşı 1,36 kg'dır. En küçük böbrek taşları ise mikroskobik ölçekte olup 0,1 mg ağırlığından daha hafiftirler. Bir ilginç not ise tarihten günümüze gelmektedir. Napoleon Bonaparte'ın yeğeni Luis Bonaparte, Franco-Prusya savaşını kısmen ya da tamamen böbrek taşı oluşumu sonucu böbrek fonksiyonlarının zayıflaması yüzünden kaybetmiştir

#### 3.2 Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonu

Kalsiyum oksalat ( $\text{Ca}_2\text{O}_4$ ), bitkilerde, hayvanlarda, kayalarda, toprakta bulunan bir tuzdur.  $\text{Ca}_2\text{O}_4$  idrarın normal bileşenlerindedir. Kalsiyum oksalatın üç hidrat şekli bilinmektedir; monohidrat ( $\text{Ca}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , COM), dihidrat ( $\text{Ca}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , COD) ve trihidrat ( $\text{Ca}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , COT).

Yapılan çalışmalarda bir çok kristal sistemde kristal oluşumu ve büyümesi incelenmiştir. Çözeltideki kristal büyümesi çoğunlukla, süperdoygunluk, pH, sıcaklık, iyonik oran gibi faktörlere bağlıdır. Büyüme oranı gerçek parçacık boyutundan etkilenir. Küçük molekül ve çözücülerin kristal büyümesine etkisi baryum-sülfat modelli sistemlerde bilinmektedir. Örneğin, difosfonotlar spesifik noktalarda kristal büyümesini yavaşlatıcı yönde oldukça büyük bir etkiye sahiptir.

Kalsiyum oksalat çözelti şartlarının etkisinin kristal büyümesine etkisini incelemek için oldukça kullanışlı bir kristal modelidir. İlk olarak, kalsiyum oksalatın farklı çözünürlüklere sahip üç ayrı hidrat yapısı bulunmaktadır ve bu özelliği onu çekirdeklenme ve büyüme prosesleri için oldukça önemli kılar. İkinci olarak da kalsiyum oksalat böbrek taşlarında oldukça çok rastlanan bir mineraldir, bundan ötürü ürologistler tarafından da oldukça geniş çalışma alanları oluşturmaktadır. İdrar; çeşitli iyonik türleri, makromolekülleri, kristalleri içinde barındıran karmaşık bir yapıdır. İnsan idrarındaki potansiyel kristal büyümesini ve taş şekillenmesini etkiler. Farklı çalışma koşulları kalsiyum oksalat morfolojisini etkiler. Kalsiyum oksalatın diğer iyon türlerinden bir farkıda özel yük dağılımı yada konformasyonu çözelti şartlarına bağlıdır (Thongboonkerd vd, 2006).

#### **4. KALSİYUM OKSALAT KRİSTALİZASYONUNA KATKI MADDELERİNİN ETKİSİ**

##### **4.1 Silika ve Şekerin Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonunda Kristal Faz ve Yapısına Etkisi**

Yu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, silika ve şekerin kalsiyum oksalat yapısının kristalografik ve morfolojik özelliklerine etkisi XRD ve SEM gibi enstrümental yöntemler yardımı ile tespit edilmiştir. Kristalizasyon ortamına  $\text{SiO}_2$  veya şeker eklenmesi ile beraber kalsiyum oksalat monohidrat (COM) sistemi kalsiyum oksalat dihidrat (COD) ve kalsiyum oksalat trihidrat (COT) yapısına dönüşmektedir. Kalsiyum oksalat monohidrat kristal boyutu ve özelliği  $\text{SiO}_2$  veya şekerin konsantrasyonuna bağlıdır. Yapılan çalışmada görülmüştür ki; süperdoygun kalsiyum oksalat mono-di-tri hidratları şeklinde çökelmeler göstermiştir. COD ve COT gibi çözünebilirliği daha fazla olan yapılar COM formundan gelmektedir. Termodinamik olarak kararlı olmayan fazlar, reaksiyon başlangıç seviyesinde hızla ortaya çıkar ve bununla beraber faz değişimine uğrayarak sona erer. Bu faz değişimi organik ve inorganik polimerik makromoleküller varlığında, bu yapıların çözeltideki katı-sıvı arayüzeyine adsorpsiyonu ile gerçekleşmektedir. Bu olay, COT ve COD gibi yarıkararlı fazların bozulma oranını COM yapısındaki çekirdeklenme ve kristal büyümesi kadar iyi etkiler.

Araştırmacılar farklı polimerik moleküllerin adsorpsiyon kapasitesini üç hidrat durumunda da incelemişler ve bulgularına göre ; kalsiyum oksalat mono hidrat, kalsiyum oksalat tri hidrata göre 3 kat daha fazla adsorplama kapasitesine sahiptir ve kalsiyum oksalat di hidrata göre ise 10 ila 15 kat daha fazla adsorplama gücüne sahiptir. COM formundan COD yapısına geçiş  $\text{CaO}_x$ -organik katkı maddeli kristalizasyon sisteminde, iyonik yapının değişmesinden ileri gelmektedir.

COD kristallerinin yüzey yük yoğunluğu azalan elektrostatik etkileşimler nedeni ile COD kristallerinin düşen adsorpsiyon yeteneği hidrasyon yüzeyinin yüksek derecesi ile korunabilir. COD ve COT oluşumu şeker ve silika molekülleri sayesinde artmaktadır. Bu oluşum COD ve COT kristal yüzeylerindeki COT/COD'un kristal yüzeylerinde atomlar arası uzaklık ve  $\text{SiO}_2$ /sakroz moleküllerinin aktif fonksiyonel grupları arasındaki belirli geometrik ilişki ile açıklanmaktadır (Yu vd, 2005).

Su ve şeker çözeltilerinde meydana gelen COD ve COM kristallerinin başlıca modifikasyonu, belirli kristal yüzeylerdeki  $\text{SiO}_2$ /sakroz molekülleri ve kalsiyum oksalat kafesinin uyumluluğu için kafes yapısına bağlıdır (Yu vd, 2005).

XRD ve SEM analizleri  $\text{CaOx}$  yapısının morfolojik ve kristalografik özelliklerini değişik şartlarda göstermiştir. Kalsiyum oksalat çökelti sisteminde faz bileşimi ve morfolojisi şeker ve silika çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonuna oldukça bağlıdır. Ortamdaki silika ve şeker varlığı COM yapısından COD ve COT'a yönelik faz değişimlerine yol açmıştır (Yu vd, 2005).

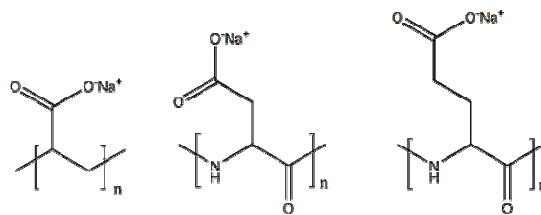
#### **4.2 Kalsiyum Oksalat Monohidrat Kristalizasyonunun Sitrat ve Osteopontin Kombinasyonu ile Yavaşlatılması**

Etkili COM kristalizasyon engelleyicileri dizaynları özellikle böbrek taşı oluşumu önlenmesi bakımından oldukça önem taşır. Yavaşlatıcı moleküller idrarda organik anyonlar, sitrat, osteopontin (OPN) , aspartik asit gibi zengin proteinler şeklinde bulunur. Moleküler taş analizleri sonucunda, yüzey mikroskopisinin moleküler model ile birleştirilmesi sonucu sitrat ve osteopontin gibi katkı maddelerinin COM kristalleri oluşumunda yavaşlatıcı etkisi daha olanaklı kılınmıştır. Sitrat ve OPN farklı kristal yüzeylerine etki etmektedirler. Sabit kompozisyonda yapılan kinetik çalışmalar gösteriyor ki; sitrat ve osteopontin beraber kullanıldıkları zaman oldukça etkilidirler. Buna göre, katkı maddelerini çeşitli kombinasyonlarda karıştırarak kullanmak böbrek taşı hastalıklarında tedavi edici yönde etkili olabilmektedir (Wang vd, 2006).

Sitrat üç adet karboksilik grup içermektedir ve normal idrarda bulunabilen bir yapıdır. Ağız yolu ile sitrat alınması böbrek taşı rahatsızlıkları için iyi bir metod olabilir. OPN ise aspartik asitte bol miktarda bulunan bir yapıdır. Normal insan idrarında OPN'in COM oluşumunu önleyecek seviyede olması gereken miktar en az 100 nmol/L'dir. Bu bahsedilen iki katkı maddesinin beraber kullanımı tek bir katkı maddesine göre daha iyi sonuçlar verebilir. Yapılan çalışmada COM kinetiği sabit kompozisyonda incelenmiş ve değişik kombinasyonlarda kullanılan katkı maddelerinin böbrek taşı rahatsızlıkları için tedavi edici etkisi olduğu gözlenmiştir. Bu iki engelleyicinin beraber kullanımı COM kristal kinetiğini ve büyümesini farklı yüzeylerde adım adım hareketlerle spesifik etkileşimlere sebebiyet vererek etkilemiştir. Bu iki katkı maddesinin eş zamanlı hareketi ile COM kristal büyümesi durdurulabilmektedir (Wang vd, 2006).

### 4.3 Kristalizasyon Prosesinde Biyopolimerik Katkı Maddeleri Kullanarak, Kalsiyum Oksalat Kristal Yapısı ve Morfolojisinin Kontrolü

COM oluşumu ile meydana gelen, böbrek ve idrar taşları önemli klinik sorunlardan biridir. İnsan vücudundaki kendini koruma sistemi sayesinde asitçe zengin üriner proteinler sayesinde taş oluşumu önlenmektedir. Aşırı doygunluk koşullarında da bu yapı önlenmektedir. Üriner proteinleri COM kristallerinin büyümesini ve topaklanmasını önleyerek COD yada COT formuna dönüştürürler. Son zamanlarda yapılan birçok çalışmaya göre, sodyum diisooktil sülfosüksinat (sodium diisooctyl sulfosuccinate) , poli(etilenglikol)-block-poli(metakrilik asit), polipeptitler gibi moleküller tercihen COD kristalini oluştururlar ve bazı çalışmalar kristal oluşumunun engellemesini açıklamak için kullanılır. Organik katkı maddeleri ve kalsiyum oksalat kristalizasyonu arasındaki ilişki henüz tam olarak anlaşılmamıştır. Bu ilişki katkı maddelerinin moleküler konfigürasyonu ve kalsiyum oksalat kristallerinin morfolojik dönüşümünü ilgilendirmektedir. Günümüzdeki çalışmalar, kalsiyum oksalat kristalleri üzerinde asitçe zengin biyopolimerlerin taş oluşumunu nasıl engellediği konusundaki rolünü anlamak için yapılmaktadır. 3 farklı anyonik polimer Poly D (poli-L-aspartat), Poly E (poli-L-glutomat) ve Poly AA (poliakrilat) üriner proteini olarak farklı moleküler konfigürasyonlarda (Şekil 4.1) kullanılmıştır (Jung vd, 2005).



Şekil 4.1 Poliakrilat (Poly AA), Poli-L-aspartat (Poly D) ve Poli-L-glutomat (Poly E) açık gösterimi (Jung vd, 2005)

Polimerik bir katkı maddesi kullanmadan ve pH kontrolü yapılmadan genellikle COM kristalleri büyür. Kristalizasyon boyunca polimerik katkı maddesi kullanıldığında, kalsiyum oksalat kristal

yapısı ve morfolojisi katkı maddesi konsantrasyonuna ve moleküler konfigürasyona bağlı olarak modifikasyona uğrar.

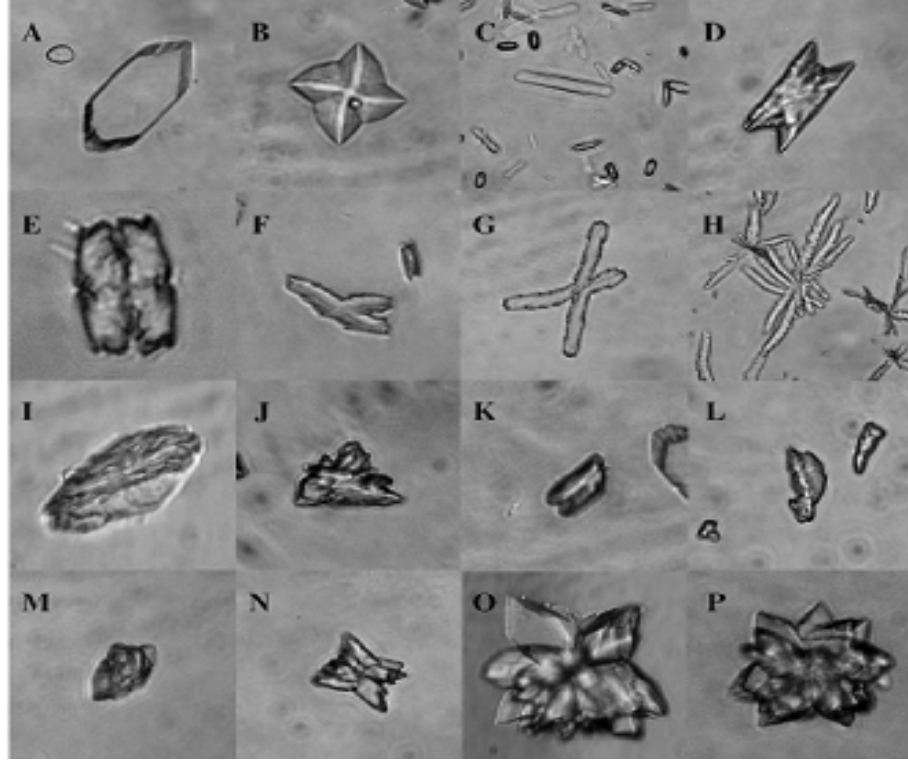
Düşük konsantrasyonda PolyAA kullanılması halinde hegzagonal COM ve bipiramid COD kristalleri oluşmuştur. Konsantrasyonun artırılması durumunda ise COD kristalleri ürünün büyük kısmında daha baskın olarak gözlenmiştir ve COD kristallerinin şekilleri ise bipiramid şeklindedir. PolyAA'nın kristal şekline etkisi bu katkı maddesinin kristal yüzeyi ile iyi bir etkileşiminin bulunması ile açıklanabilir. Böbrek ve idrardaki taş oluşumunda karboksil grupları COM çekirdeklenmesini önlemek için düşünülmüştür.

Termodinamik kararlılık düşünüldüğü zaman COD yapısı termodinamik olarak kararlı değildir ve bu yüzden COM yapısı COD yapısına dönüşmektedir. Bu nedenle katkı maddelerindeki karboksil grup sayısı göz önünde bulundurulursa, polyAA poly D'ye göre 1.45 kat daha fazla karboksil grup içermektedir ve kalsiyum oksalat kristalizasyonunda kristal şekli ve yapısı üzerinde polyD'ye göre daha etkilidir. Bununla beraber polyAA katkı maddesinin fonksiyonel grup konfigürasyonu kalsiyum oksalat kristal yüzeyine polyD'ye nazaran daha uyumludur. İki katkı maddesinin molekül formulasyonundaki fonksiyonel grupların sayısı karşılaştırılırsa, polyAA'nın etkisi beklenenden daha büyüktür.

Polimerik katkı maddeleri içinde kalsiyum oksalat kristal yüzeyi ile en az uyumlu olan polyE'dir ve dolayısı ile kalsiyum oksalat kristalizasyonuna en az etkili olan polyE'dir. En yüksek COD yapısının gözüktüğü ortamda polyAA kullanılmıştır ve denilebilir ki kullanılan katkı maddelerinin içinde en etkili olan polyAA'dır. Katkı maddelerinin kristal şekil ve yapısına etkisi, katkı maddelerinin moleküler konfigürasyonuna bağlıdır. Kullanılan polimerik katkı maddesindeki fonksiyonel gruplar ile kristal yüzeyindeki kalsiyum oksalat dizilimi arasında bir eşleşme söz konusudur. Öyleki polyAA küçük bir karboksil gruba sahiptir ve aynı yönlü gruplar arasında kısa bir mesafe vardır ( $2.52 \text{ \AA}^0$ ).

Diğer taraftan polipeptidlerin (polyD ve polyE ) moleküler boyutları daha büyüktür ve aynı yönlü gruplar arasındaki mesafe  $6.9 \text{ \AA}^0$  dır. COD kristal yüzeyi üzerindeki kalsiyum iyonu dizilimi ile uzaysal eşleşme açısından polyAA daha uyumlu olması bakımından avantajlıdır. PolyAA'nın aralıksız küçük moleküler yapısı sayesinde (yan zincirde metilen grupları yok) kristal büyümesini yavaşlatan ve morfolojik geçişlere yol açan bir etkiye sahiptir.

PolyD ve polyE kıyaslamasında polyE daha kısa bir karboksil grup içerir ve bu polyD'nin kristalizasyonu yavaşlatmada polyE'ye göre etkili olduğunu açıklamaktadır (Jung vd, 2005).



Şekil 4.2 Farklı tip ve morfolojiye sahip kalsiyum oksalat kristalleri

(A) Monoklinik prizmatik COM, (B) weddellite COD, (C) COT iğnemi, (D) ve (E) COM ikizleri, (F) den (H)'a COM dendritleri, (I)'dan (M)'e tipik yapılar ve (N)'den (P)'ye COM topları (Thongboonkerd vd, 2005).

## 5. BİTKİSEL KAYNAKLI ÇEVRE DOSTU POLİMER İNÜLİN ve KARBOKSİMETİLİNÜLİN

### 5.1 İnülin

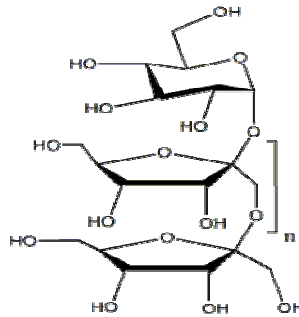
İnülin ilk olarak 1804 yılında “inula helenium” bitkisinden elde edilmiş bir yapıdır ve 1918 yılından itibaren “inülin” ismi ile kullanılmaya başlanmıştır. Sonraki yıllarda inülin çeşitli bitkilerden bir polisakkarid olarak ve ayrıca nişasta ile kombinasyon şeklinde elde edilmiştir (Stevens vd, 2001).

36 bini aşkın bitkide bir karbonhidrat deposu olarak bulunan inülin "fruktanlar" ailesinden olup D-Fruktofronaz ve  $\alpha$ -D glukopironaz yapılarının  $\beta \rightarrow 2-1$  bağlarıyla bağlanması ile meydana gelen lineer zincirlerinden oluşmaktadır (Demadis vd , 2007).

İnülinin çeşitli alanlarda kullanılmasına ilk olarak 1993 yılında başlanmıştır . Genel olarak inülin gıda sektöründe kullanılmaktadır. İnülinin büyük kısmı tatlandırıcı olarak kullanılan fruktoz şurubundan hidroliz ile elde edilebilmektedir (Verraest vd, 1997).

İnülin çözülebilir faydalı lifler içeren bitkisel bir karbonhidrattir (Molina vd, 2005).

Hindibağ, yerelması, yıldızçiçeği, karahindibağ ve enginar bitkilerinden elde edilebilmektedir. İnülin uç glukoz moleküllerinin meydana getirdiği fruktoz moleküllerinin zincirleriyle oluşmuş olan bir polisakkariddir. Şekil 5.1’de inülinin yapısı gösterilmektedir ve burada n, polimerizasyon derecesini ifade etmektedir.



Şekil 5.1 İnülin (n=0-70)

(Verraest vd, 1997).

### 5.1.1 İnülin için fiziksel konsantrasyon prosesi optimizasyonu

İnülin düşük yağ içeriği ve düşük kalorili olması sebebi ile Avrupa, A.B.D ve Kanada'da oldukça yaygın olarak gıda sektöründe kullanılmaktadır. İnülin insan vücudunda ki faydalı bakteri türleri olan, bifidobakterilerin gelişimini sağlayarak mide sisteminde koruyucu etki oluşturur. İnülin bu gibi özellikleri sayesinde, hem ilaç sektöründe hem de gıda sektöründe kullanılabilir. İnülin kullanım, taşıma, depolama bakımından kolaylık sağladığı için ticari alanda toz halinde bulunmaktadır. Toz haline getirme işlemi genellikle sıvı ekstraktın sprey kurutma işlemine tabi tutulması ile gerçekleşir. Sıvı ekstrakt sprey kurutmada önce evaporasyon işlemine tabi tutularak derişikleştirilir ve böylelikle kurutma işlemi için kullanılacak enerjiden tasarruf edilir. İnülin suda çözülebilir bir yapıdadır ve çözünürlüğü sıcaklığa bağlıdır. Araştırmacılara göre inülinin 10°C'de çözünürlüğü %6 iken 90°C'de çözünürlüğü %35'dir.

Bazı araştırmacılara göre ise inülin 25°C'de suda çözünmemiş ve çözünürlük sıcaklık arttıkça artmıştır. Sulu inülin çözeltilerinden çökelti halinde inülin elde edilmek istendiği durumlarda, inülinin sudaki çözünürlüğünün sıcaklığa bağlı olarak düşmesi oldukça kullanışlı bir özelliktir. Araştırmacılar, hindibağ kökünden sıcak su ekstraksiyonu ve bunu izleyen kristalizasyon işlemi ile toz şeklinde inülin elde etmeye çalışmışlardır. Hindibağ kökü içeren ekstraksiyon işleminde sıcaklık 30 saatlik bir periyod ile 95°C'den 4°C'ye düşürülmüştür, bu koşullarda inülin içeriği olan tutkalımsı bir yapı ele geçer, ardından filtrasyon ve sprey kurutma işlemi ile toz inülin elde edilmektedir.

Bazı araştırmacılar ise ağırlıkça inülin içeriği %30-40 olan yarı kristalin süspansiyon çözeltilisini 1°C/dak ve 0.25°C/dak hızla 96°C'den 20°C'ye soğutmuşlardır ve macun kıvamında bir yapı elde etmişlerdir. İnülinin faz değişimi sıcaklık düşüşüne bağlılık göstermektedir. Yapılan bu çalışmanın amacı hindibağ kökünden inülin elde etme yolunda kullanılacak prosesleri optimize etmektir (Leite Toeli vd, 2006).

#### 5.1.1.1 Hammadde elde edilmesi

Hindibağ bitkileri, FEAGRI/UNICAMP Tarım ve Mühendislik okulunda yetiştirilmiştir. Hindibağ bitkisinin hasat zamanı bahar aylarından ekim ayına kadar devam etmektedir. Ekim

ayından sonra hindibağ bitkisi çiçeklenir ve çiçeklenmeden sonra inülinin bir kısmı bitkinin absorblayacağı fruktoza dönüşür ve buna bağlı olarak hindibağ bitkisi içindeki inülin konsantrasyonu azalır, dolayısıyla bahar ayları ile ekim ayı arasında çiçeklenmeden hindibağ bitkisi toplanmalı ve işleme tabi tutulmalıdır. Hindibağ bitkileri toplandıktan sonra basınçlı su ile bitkideki topraklardan ve diğer safsızlıklardan arındırmak için yıkanır. Sırası ile bitkinin kötü kısımları yıkanır ve inülin ekstraksiyon prosesi için yaprakları dilimlenir (Leite Toeli vd, 2006).

### **5.1.1.2 Konsantre inülin çözeltisi elde edilmesi**

Dilimlenmiş yapraklar iyice öğütülür ve sıcak su difüzenmesi sonucu inülin ekstraktı elde edilir. Kazanlara alınan bitkilere, 1 kg bitkiye 2 kg su verilecek şekilde sıcak su beslenir. Karışım karıştırma eşliğinde 1 saat boyunca 80°C'de bekletilir. Ekstraksiyon, kazan kapasitesine uygun olarak dört aşamada gerçekleşir. Bez bir kumaş ile hindibağ yapraklarının büyük kısımları filtrelenir ve ardından kağıt filtre ile küçük parçacıklara ayrılır.

Son olarak sıvı inülin çözeltisi elde edilir. Elde edilen çözelti evaporatörden geçirilerek derişiklendirilir. Filtrelenmiş ekstrakta, 300 mg/L konsantrasyonda silikon bazlı bazı köpük önleyici maddeler eklenir (Leite Toeli vd, 2006).

### **5.1.1.3 İnülin çökelme prosesi**

İnülinin çözeltide çökmesi için sıcaklık düşürülür ve faz ayrımını sağlamak için çözelti santrifüjleme işlemine tabi tutulur. Örnek olarak, yaklaşık 600 gr inülin çözeltisinden alınır ve sıcaklık aralığı 16 ila -24°C'de değişen farklı 5 deneysel ortamda bekletilir. Çökelti halinde inülin elde etmek için sıcaklık düşüşünden sonra santrifüjleme işlemi gerçekleştirilir. Numuneler soğutulur ve ardından santrifüj tüplerine alınır. Donmuş olan örnekler ilk olarak 25°C oda sıcaklığına getirilip eritilir ve ardından santrifüjlenir. Soğutma, dondurma ve eritme zamanları 24 saatlik bağımsız değişkenlerdir (Leite Toeli vd, 2006).

#### 5.1.1.4 Sonuçlar

İnülin ökeltme prosesi çeşitli tepkiler dikkate alınarak optimize edilmiştir. Çökelen kütle oranı dikkate alındığında, istatistiksel olarak kayda değer en büyük etken sıcaklıktır. İnülinin yüksek veya düşük dereceli polimerizasyon moleküllerine sahip polidispers bir karbonhidrat olduğunu gözönüne alırsak; düşük dereceli moleküllerin oluşturduğu kısımlar yüksek dereceli moleküllerinkine kıyasla çökeltme prosesi boyunca daha çözülebilir özelliğe sahiptir.

Çökeltme prosesi inülin ökeltisindeki çözülebilir katı konsantrasyonunun ölçümü ile optimize edilebilir. Bu şekilde başlangıç şartlarından sona kadar inülin çökeltisi için en iyi şartlar saptanabilir (Leite Toeli vd, 2006).

#### 5.1.2 Enginardan elde edilen inülinin moleküler özellikleri ve probiyotik etkisi

İnülinin probiyotik etkisinin olması, mide ve bağışıklık sistemi için önem arz etmektedir. İnülin kalsiyum ve magnezyum absorpsiyonunu artırır, kanın glukoz yapısına tesir ederek kolesterol ve serum lipidi miktarını düşürür. Bu sebeple inülin gıda endüstrisi için büyük önem taşır. İnülin basit bir moleköl değil  $\beta \rightarrow 2-1$  yapıda fruktandır. Karışımındaki fruktoz üniteleri lineer fruktoz polimerleri ve oligomerler birbirine  $\beta \rightarrow 2-1$  bağları ile bağlıdır. Glukoz molekülleri birbirine  $\alpha \rightarrow 2-1$  bağları ile bağlanmış fruktoz zincirinin bitiminde yer alır.

İnülinin benzersiz yapısını  $\beta \rightarrow 2-1$  bağları oluşturur. Bu bağlanma kalori değeri düşürmeye ve fiber etkisi oluşturmaya olanak kılmaktadır. İnülin elde edildiği bitkiye göre polimerizasyon derecesinde farklılık gösterebilir. İnülin değişik polimerizasyon derecelerindeki oligomerlerin karışımından meydana gelmektedir. İnülin eşitleri ortalama polimerizasyon dereceleri ile karakterize edilir. Uzun zincirlere sahip olan inülin daha düşük çözünürlüğe sahiptir, aynı zamanda su ve süt içinde inülin mikrokristalleri oluşturur. Bu kristaller ağızda algılanamayabilir, ağızda pürüzsüz kaygan bir his bırakır. İnülin, günlük yiyeceklerde, dondurulmuş ürünlerde, süt ürünlerinde, salatalarda yağ yerine kullanılabilir.

Ticari olarak inülin eldesi ilk olarak hindibağ bitkisinden elde edilir ve bunun yanı sıra, enginar, yerelması ve yıldızieğinden de eldesi mümkündür. Enginar bitkisi inülin içeren diğer bitkilere nazaran daha çok inülin içermesine rağmen, bitkinin çiçekleri sebze olarak tüketildiği için diğer

inülin kaynaklarına göre daha az avantajlıdır. İnülin eldesi için birebir bitkiyi toplamak yerine, enginar konservesi üreten firmaların atıklarından enginar kökleri toplamak da bir diğer yoldur. Yapılmış bu çalışmada ise enginar bitkisinden elde edilmiş inülinin probiyotik etkisi incelenmiştir (Molina vd, 2005).

#### **5.1.2.1 Enginar inülininin fizikokimyasal özellikleri**

Enginar inülini suda oda sıcaklığında %5 çözünürlüğe sahiptir , hazmı kolay ve doğal bir tada sahiptir. Ekstradan tatlandırıcı katkı maddesi kullanılmasına gerek yoktur. Önemli bir nokta da inülinde kısa zincirli kısmı uzun zincirli kısımdan ayırmak gerekmektedir, çünkü kısa zincirli kısım diğer kısma nazaran probiyotik etki, lezzet, düşük kalori, su bağlama kapasitesi gibi özellikleri bakımından daha önemlidir. İnülin su yada başka bir sıvı ile karıştırıldığı zaman pürüzsüz, ağ yapıda uzayabilen bir jel kıvamını alır ve yiyeceklerde %100 yağ yerine kullanılabilir. Enginar İnülini yağ yerine kullanılabilirdiği gibi, gıda sektöründe jelleştirici olarakda kullanılabilir ve gıda sektörü için çok iyi bir stabilizatördür (Molina vd, 2005).

#### **5.1.2.2 Enginar inülininin probiyotik etkisi**

Bir ürünün probiyotik olarak adlandırılabilmesi için aşağıdaki özellikleri sağlaması gerekir:

- Bağırsak enzimleri tarafından hidrolize olmadan, bozulmamış bir şekilde kolona ulaşması.
- Kolona ulaştıktan sonra faydalı mikroflora tarafından seçici olarak fermente edilmesi.
- Seçici fermentasyonun sağlığa faydalı bir sonuç doğurması..

Yapılan araştırmalar sonucu inülinin tüm bu kriterleri sağladığı görülmüştür.

İNÜLIN vücutta sindirilmeden direk kalın bağırsağa geçer. Vücutta monosakkaridlerine hidrolize olmadığı için glisemiye ve kan şekeri yükseltmez ve dolayısı ile diabetikler için uygundur. Çözünür lif olduğu için dışkı ağırlığını artırır, pH'ını düşürür. Kolonda bulunan faydalı bifidobakterileri artırıp istenmeyen bakterilerin azalmasına neden olduğu için daha sağlıklı bir kolona olanak tanır.

Bunun yanısıra inülinin kandaki trigliseridlerin düşmesini ve HDL/LDL kolesterol oranının yükselmesini sağlayıcı etkisi vardır. İnülinin kalorik değeri yalnızca kalın bağırsaktaki fermentasyon etkisi sonucu ortaya çıkan maddeler sonucu olmaktadır. Yapılan araştırmalar sonunda inülin için 1 kcal/g enerji değeri saptanmıştır.

İNülinin belkide en besleyici özelliği, bağırsaklardaki bifidobakterilerinin gelişimini sağlamaktır. Bağırsaklar 400'den fazla bakteriyi içeren karmaşık bir ekosistemdir. İnülin bifidobakteriler gibi faydalı bakterilerin oluşumunu hızlandırarak zararlı bakterileri saf dışı bırakır ve böylece insan sağlığına faydalı bir yapı özelliğini taşır. Bifidobakteriler bağırsıklık sistemini zararlı bakterilerin büyümemesine yönelik uyarır, çeşitli iyonların ve B vitamininin emilimini sağlar. Enginar inülininin bifidojenik özelliğini kanıtlamak için sağlıklı bebek donörlerden, hem faydalı hem de patojenik bakteriler içeren sıvı dışkı kültür örnekleri alınmıştır ve bunlara inülin ilavesi yapılmıştır. İnülin çoğunlukla bifidobakterilerce fermentasyonu sonrası, laktik asit ve çoğunluğu asetat olan kısa zincirli karboksilik asitlerden oluşmuştur. Bu nedenle bu substratların bakteriyel metabolizmaları alınan kültürde gözle görülür bir pH düşüşüne sebep olur. Kültürlerde inülin katkısız gözlem yapıldığında bifidobakterilerin üremesi yavaşlamıştır. Düşen pH bakteri miktarının arttığını göstermektedir ve buna bağlı olarak laktik ve asetik asit miktarıda artmaktadır. Bu asitlerin oluşumu bağırsaklarda istenmeyen mikrobik bakterilerin oluşumunu önlemeye yardımcı olur (Molina vd, 2005).

### **5.1.3 Kalsiyumun inülin tipi fruktanlar tarafından absorblanması**

İNülin tipi fruktanlar (inülin, oligofruktoz, frukto oligo sakkaridler) insan ve hayvan kalınbağırsağında kalsiyum absorplama yeteneğine sahiptirler. Kalsiyumun ve buna bağlı olarak kemik minerallerinin vücutta eksilmesi sonucu osteoporoz hastalığı meydana gelir ve kemik güçsüz ve kırılğan bir yapı halini alır (Raschka vd, 2005).

Normal koşullar altında alınan kalsiyumun sadece 1/3'ü gastroentestinal sistem tarafından emilir. Ancak inülinin fermentasyonu sonucunda kolonda kısa zincirli yağ asitleri oluşur ve bu da kolon içeriğinin pH'ının düşmesine sebep olur. Böylece, çözünmeyen tuzlar çözünür hale gelir ve daha çok kalsiyum emilimi sağlanır.

Fareler üzerinde yapılan çalışmalar kalsiyumun fare bağırsaklarında daha fazla oranda emilimini göstermiştir. İnülin ve benzer olarak oligofruktoz lif olduklarından ötürü sindirilmeden kalın bağırsaklara ulaşırlar ve yararlı bakteri türleri olan bifidobakteriler ve laktobasiller tarafından besin kaynağı olarak kullanılırlar. Böylelikle yararlı bakterilerin ortamdaki sayısı artar ve bağışıklık sistemi kuvvetlenir. İnülin ve oligofruktoz ağızda ve midede sindirilmeden bağırsaklara geçer ve buradaki yararlı bakterilerin sayısını artırarak kalsiyumun yaklaşık %30 oranda daha fazla emilimini sağlar.

Yapılan çalışmalarda, ergenlik çağındaki 50 erkek ve 50 kız seçilmiş ve bunlardan bir gruba kısa ve uzun zincirli inülin(fruktan grubu) karışık olarak ve diğer gruba da maltodekstrin (kontrol grubu) günde 8 gr olacak şekilde düzenli olarak verilmiştir. Kemik minerali konsantrasyonu ve kemik mineral yoğunluğu denemelerden 1 yıl önce ve 1 yıl sonra vitamin D reseptör geni ve fok 1 genotipine göre ölçülmüştür. Vitamin D reseptör genindeki fok 1 genotipinin varlığı kalsiyum emiliminin ölçümünü sağlamaktadır. 1 yıl sonunda fruktan grubundaki kalsiyum absorpsiyonu kontrol grubuna göre artış göstermiştir. Probiyotik kısa ve uzun zincir kombinasyonlu inülinin günlük tüketimi kalsiyum emilimi ve kemik gelişiminde önemli rol oynar (Barclay, 2005).

## 5.2 Karboksimetilasyon ve Karboksimetilinülin (KMİ)

### 5.2.1 Karboksimetilasyon

Karboksimetilasyon çoğunlukla “Sodyum Mono Kloro Asetat” kullanılarak yapılan bir işlemdir. Karboksimetilasyon işlemi genellikle şu sekildedir;



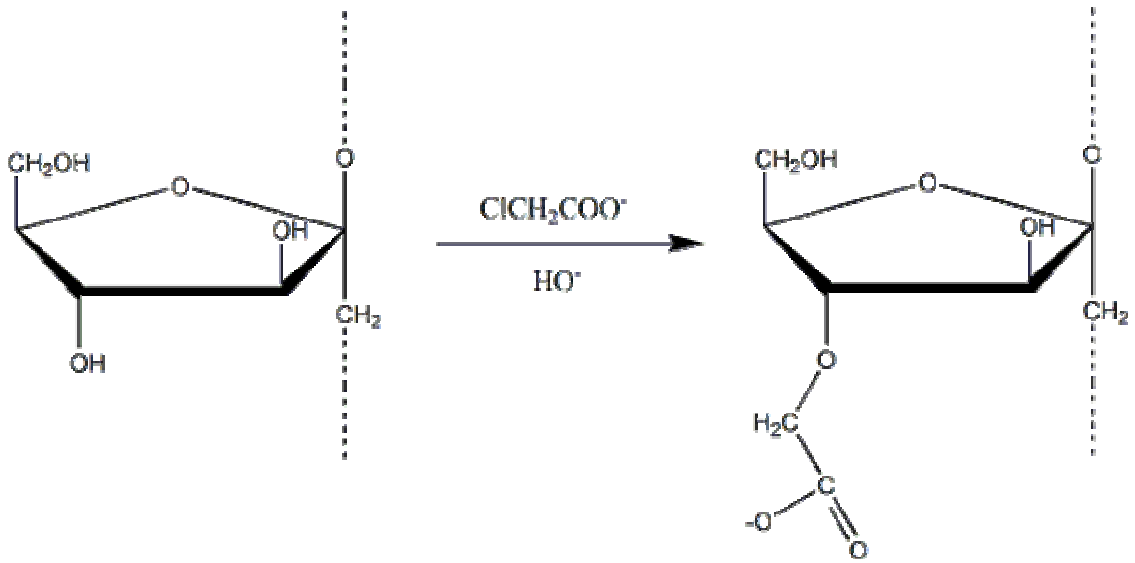
Burada NaOH istenmeyen bazı ürünlere sebebiyet vermektedir mesela;



Burada istenmeyen bir ürün olan Sodyum Glukolat oluşmuştur (Kooijman vd, 2003).

İnülinin karboksimetilasyonu, sulu alkali ortamda monokloroasetikasit kullanılarak yapılmıştır. Karboksimetilasyon derecesi inülin/monokloroasetikasit oranına bağlıdır. Karboksimetilasyon derecesinin artmasıyla beraber üründeki karboksilat grup sayısında artar. Reaksiyon karışımının konsantrasyonunu arttırmak ve sıcaklığı düşürmek yüksek seçicilikte KMI elde edilmesini sağlar. Karboksimetilasyon işlemi inülinin zincir uzunluğunda yok denilecek kadar az bir bozunmaya yol açar (Verraest vd, 1995).

Şekil 5.4'de karboksimetilasyon işlemi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.4 Karboksimetilasyon işlemi (Bekkum vd, 2003).

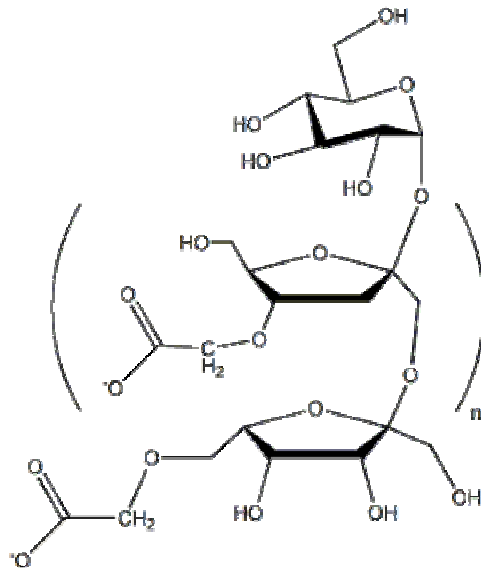
### 5.2.2 Karboksimetilinülin (KMI)

Tarımsal ve kimyasal sektörlerde çevre dostu biyopolimer olan inülinin çeşitli türevleri geliştirilmektedir. Karboksimetilinülin (KMI) hindibağ inülininin karboksimetilasyon işlemine tabi tutulması ile elde edilen, düşük toksisiteye sahip, çevre dostu bir inülin türevidir. Karboksimetilinülinin daha toksik ve çevreye uyumlu olmayan poliakrilatların yerine kullanılabileceği kanıtlanmıştır. Özellikle taşlaşma önleyici özelliği bakımından poliakrilatlarla kıyaslandığında benzer hatta daha iyi etkisi olduğu söylenebilir, ancak burada KMI toksik olmaması ve doğal olması bakımından daha avantajlıdır. KMI, tekstil, su şartlandırma, gıda, yağ

ekstraksiyonu, deterjan gibi proseslerde ve kristalizasyon engelleyici olarak kullanım alanı bulmaktadır.

Karboksimetilinülin yakın zamanlarda ticari alanda kullanım alanı bulmuştur. Özellikle kristalizasyonu önleyici mekanizmasının keşfedilmesi ile, konteynerlerde, proses kazanlarında, şeker krisalizörlerinde kullanılmaktadır. Özellikle su sistemlerinde  $Ca^{+2}$  ve  $Mg^{+2}$  gibi iyonlarını tutarak bu iyonların, karbonat, oksalat, sülfat gibi tuzlarının oluşumunu engeller. Bu özelliği bakımından tekstil ve gıda endüstrilerinde kullanım alanı bulmaktadır (Johannsen, 2002).

Şekil 5.5’de karboksimetilinülin şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.5 Karboksimetilinülinin şematik gösterimi (Demadis vd, 2006)

### 5.2.2.1 Karboksimetilinülinin toksikolojik profili

Karboksimetilinülinin endüstriyel alanlarda kullanılmasının güvenilirliğini kanıtlamak için toksikolojik profilinin çıkarılması gerekmektedir. Bunun için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Yapılan ilgili çalışmalar OECD, EEC ve US EPA, gibi düzenleyici acentelerce gözlenmiştir. Çalışmalar sonrasında hiçbir toksikolojik bulguya rastlanmamıştır ve kromozomal bozukluklar, nokta mutasyonu gibi etkilere yol açacak genotoksik bir durum gözlenmemiştir. Gine domuzlarının denek olarak kullanıldığı bir çalışmada, KMİ'nin ciltsel olarak da herhangi bir hassasiyete yol açmadığı saptanmıştır. Çin hamsterları yumurtalıkları üzerinde yapılan çalışmalarda KMİ'nin herhangi bir kromozomal etki göstermediği gözlenmiştir. Fareler üzerinde yapılan toksikolojik etki çalışmalarında ise, farelere ağız yolu ile 0, 50, 150, 1000 (mg/kg.gün) dozajı ile verilmiştir. En yüksek dozaj miktarı olan 1000 mg/kg.gün dozaj miktarında bile fareler üzerinde, vücut ağırlığı, gıda tüketimi, ölüm tehlikesi, hematoloji, kan yapısı, organ ağırlığı, makroskobik ve mikroskobik patoloji gibi noktalarda herhangi bir etkiye yol açmadığı saptanmıştır (Johannsen, 2002).

### 5.2.2.2 Çevre dostu, suda çözünürlüğü yüksek karboksimetilinülin ve karboksimetilinülin bazı doğal polimerlerin, sularda sertlik giderme ve taşlaşmayı önleyici katkı maddesi olarak kullanımı

İnülin D-Fruktofronaz ve  $\alpha$ -D glukopronaz yapılarının  $\beta \rightarrow 2-1$  şeklinde lineer olarak bağlanması ile oluşmuş bir polisakkariddir. İnülinin ortalama polimerizasyon derecesi 10 yada daha üstüdür. İnüline benzer yapıda ki bir biyopolimer olan selüloz ise, D-Glukopronaz yapısının  $\beta \rightarrow 1-4$  yapısında bağlanması ile meydana gelen bir homopolisakkariddir. İnülin, oligofruktoz ve karboksimetilselüloz gibi polimerler gıdalarda katkı maddesi olarak güvenle kullanılabilirliği kanıtlanmış doğal yapılardır. Karboksimetilinülin, soğutma ve kazan sularında, kağıt proseslerinde, deterjan ve yağ gibi endüstrilerde kullanılacak bir doğal katkı maddesidir.

PEI/KMİ (PEI=Polietilenemin) polimer karışımı silis yapısının gelişimini önlemede kayda değer bir sinerji göstermiştir. Kalsiyum karbonat, kalsiyum sülfat, baryum ve stronsiyum sülfatlarının oluşumu etkili bir biçimde KMİ tarafından yavaşlatılabilir. KMİ günümüzde kullanılan yavaşlatıcı katkı maddelerine göre oldukça üstündür. KMİ;  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  ve  $\text{BaSO}_4$  gibi

yapıların oluşumunu engellemede yardımcı bir katkı maddesidir. Su şartlandırma sistemlerinde sorunlara çözüm getirecek kimyasalların, düşük maliyetli olması ve çevre dostu olması çok önemli kriterlerdir. Çevre dostu kimyasal teknolojiler, bu gibi sorunlarda hem düşük maliyetli hem de oldukça etkilidirler. Karboksimetilinülin çeşitli proseslerde geleneksel olarak kullanılan kimyasallarla kombinasyon oluşturularak da kullanım alanı bulabilir. Örneğin, kağıt hamuru ağartma işleminde silikatlar ile kullanılabilir veya fosfat kullanılmayan bulaşık makinesi deterjanlarında kireç önleyici olarak etkili olabilir (Demadis vd, 2007).

### 5.2.2.3 Kalsiyum karbonat taşlaşmasının önlenmesinde KMİ' nin etkisi

Dorine L. Verraest ve arkadaşları kalsiyum karbonat kristalizasyon prosesi üzerinde KMİ etkisini incelemişlerdir. KMİ diğer ticari engelleyicilerle (akrilat kopolimerleri, maleat ve diğer karboksimetilsakkaridler) kıyaslandığı zaman kalsiyum karbonat taşlaşmasını önlemede oldukça üstün bir özelliğe sahiptir. Kendiliğinden (spontane) meydana gelen kalsiyum karbonat kristalizasyon prosesinde KMİ kalsiyum karbonat çekirdek büyümesini ve oluşan kristalin morfolojisini büyük ölçüde etkilemiştir. Etki, karboksilat içeriği, zincir uzunluğu ve katkı maddesi konsantrasyonu ile ilişkilidir. Kalsiyum karbonat gibi düşük çözünürlüğe sahip tuzların oluşumunun engellenmesi bir çok alanda önem taşır. Düşük çözünürlüğe sahip kalsiyum karbonat taşları, sıcaklığın artması ile ortamda oluşabilmektedir. Örneğin; ısı değiştiricilerde, kazanlarda, temizleme proseslerinde sert suların ısıtılması ile beraber kalsiyum karbonat taşlaşması ile ilgili sorunlarla karşılaşmaktadır. Deniz suyunda kalsiyum iyon konsantrasyonunun yoğun olması sebebi ile deniz suyunun tuzunu gidermede de kalsiyum karbonat taşlaşması ana bir sorundur. Kalsiyum karbonat gaz ve yağ üretiminde de önemli bir taşlaşma sorunudur. Organik fosfonatlar, inorganik fosfonatlar, metal iyonları ( $Mg^{+2}$  gibi) kalsiyum karbonat oluşumunu önlemektedir.

Kalsiyum karbonat taşlaşması için en çok kullanılan engelleyiciler; poliakrilat, polimetakrilat, akrilat ve maleat kopolimerleri gibi polielektrolitlerdir. Bu gibi engelleyicilerin biyoyoumlu olmaması bakımından, çevre dostu engelleyicilerin araştırılmasına ihtiyaç duyulmuştur. En çekici çevre dostu engelleyiciler ise polisakkaridlerdir. Molekül ağırlığı çok yüksek olmayan polisakkaridler karboksilasyon işlemi ile beraber çevre dostu engelleyiciler olarak

kullanılabilmektedirler. Polisakkaridlere karboksilat grupları, monokloroasetat eşliğinde karboksimetilasyon ile bağlanır ve karboksimetilinülin gibi karboksil grubuna sahip polisakkaridler elde edilir. Yapılan bu çalışmada çeşitli karboksilat yoğunluklarına sahip KMİ çözeltileri hazırlanmıştır ve KMİ'nin karboksimetilselüloz (KMC), karboksimetilsukroz (KMS), karboksimetildekstrin (KMD) ve akrilat ve maleat kopolimeri PMAA ile kıyaslanması sağlanmıştır. Polielektrotların kristalizasyonu yavaşlatması kristal yüzeylerine adsorplanmaları ile gerçekleşir. KMİ gibi polikarboksilatlar da ise anyonik karboksilat gruplarının adsorpsiyonu ile bu etki sağlanır. Karboksilat grup sayısının artması ile kristalizasyonu yavaşlatma etkisinin arttığı gözlenmiştir. Molekülün zincir uzunluğu performansı etkileyen bir diğer etkidir. Karboksilat grubu fazla olan KMİ düşük olan KMİ'ye oranla daha yüksek bir gecikme zamanı ve yavaşlatma etkisi göstermiştir. KMS çok düşük bir etki göstermiştir. KMİ'den daha yüksek molekül ağırlığına sahip olan KMC ve KMD test edilmiştir. Burada KMC çok düşük hatta yok denecek kadar az bir etkiye sahiptir. Ancak KMD iyi bir performans göstermiştir. En yüksek etki ise PMAA kopolimerinde gözlenmiştir (Verraest vd, 1995).

## 6.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 6.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

#### 6.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Yapılan bu çalışmada katkı maddesi olarak Yunanistan Girit Üniversitesinden temin edilmiş üç farklı karboksimetilasyon derecesinde ve buna paralel olarak üç farklı karboksilat grubuna (KMİ-15, KMİ-20, KMİ-25) sahip karboksimetilinülin (KMİ) kullanılmıştır. Karboksimetilasyon dereceleri KMİ-15 için 1.5, KMİ-20 için 2.0 ve KMİ-25 için 2.5'dur. Kristalizasyon deneyleri sırasında kullanılan Kalsiyum klorür dihidrat ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ve Sodyum Oksalat ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) Merck'ten sağlanmıştır.

#### 6.1.2 Kullanılan cihazlar

Bu deneysel çalışmada; Reaktör (Borucam ceketli reaktör), iletkenlik ölçer (İnolab wtw serisi) , mekanik karıştırıcı (Yellowline ost basic) , otomatik kontrollü su banyosu (Haake F8) , vakumlu kurutma etüvü (Binder), kesintisiz güç kaynağı ve bilgisayar kullanılmıştır.

### 6.2 Deneylerin Yapılışı

Kalsiyum oksalat monohidrat ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -COM) kesikli kristalizasyonunun yapıldığı deneysel çalışmalarda farklı oranlarla hazırlanmış ve farklı karboksilat gruplarına sahip olan karboksimetilinülin polisakkaridinin üç karboksilat grubuna ait çözeltileri hazırlanmıştır. Kristalizasyon ortamına bu polimerler çeşitli konsantrasyonlarda eklenerek gecikme zamanı ve kristal büyüme hızına etkileri incelenmiştir.

Deneyler 1000 ml hacimli bir reaksiyon kabında gerçekleştirilmiş, sıcaklık  $37 \pm 0.3^\circ\text{C}$ 'de sabit tutulmuş ve mekanik karıştırıcı ile 300 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır. Deneyler üç farklı reaktan oranı (RO) seçilerek gerçekleştirilmiştir.

RO aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır.

$$RO = [Ca^{+2}] / [C_2O_4^{-2}] \quad (6.1)$$

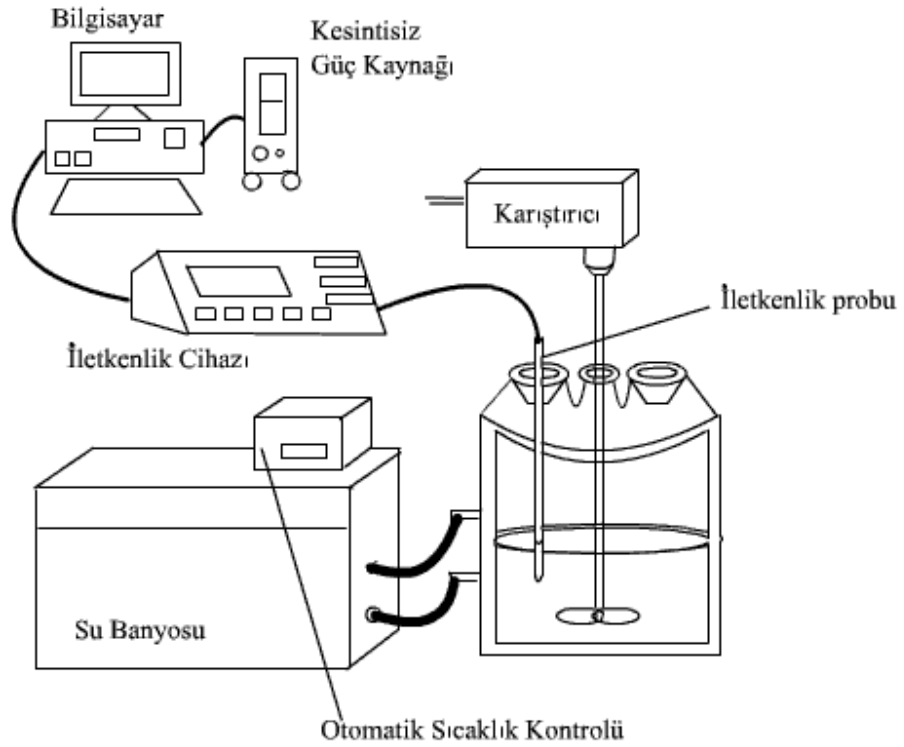
RO=1 koşulu, kalsiyum klorür dihidrat ( $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ) ve sodyum oksalat ( $Na_2C_2O_4$ ) çözeltilerinin  $7 \times 10^{-4} M$ 'lık eşit hacimlerinin karıştırılmasıyla elde edilmiş ortamı tanımlarken, RO=0.5 koşulu,  $8 \times 10^{-4} M$  ( $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ) ve  $16 \times 10^{-4} M$  ( $Na_2C_2O_4$ ) çözeltilerinin karıştırılmasıyla oluşan ortamı ifade etmektedir.

Son koşul olan RO=2 koşulu ise  $16 \times 10^{-4} M$  ( $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ) ve  $8 \times 10^{-4} M$  ( $Na_2C_2O_4$ ) çözeltilerinin karıştırılması ile elde edilmiştir. Polimer çözeltisi sodyum oksalat çözeltisiyle birlikte reaksiyon kabına konmuştur. Bu üç farklı reaktan oranı içeren ortamda polimerler ortamın özelliğine göre değişik konsantrasyonlarda denenmiştir. Deneylerde polimer konsantrasyonu 0.1 ile 50 mg/L arasında kullanılmıştır. Konsantrasyon aralığı kullanılan polimere göre değiştirilmiştir. Seçilen bir konsantrasyon değeri kristalizasyona etkisi daha az olan polimer için kinetik inceleme ve polimerin kristal morfolojisine etkisini gözlemleyebilmek adına mümkünken aynı değer daha etkili polimerlerde kristalizasyon gerçekleşmediğinden mümkün olmamaktadır. Bu nedenle daha yüksek etki gösteren polimerlerde daha düşük konsantrasyon değerlerinde çalışılmıştır. Deneylerin yapıldığı düzenek Şekil 6.1'de şematik olarak gösterilmiştir.

Polimerlerin kalsiyum oksalat kristalinin büyüme hızına etkisi, çözelti iletkenliğinin zamanla değişimi ile belirlenmiştir. Deney süresince iletkenlik ve sıcaklık değerleri bilgisayar tarafından kaydedilmiştir. Elde edilen bu verilerin yardımıyla iletkenlik-zaman grafiği çizilmiştir. Deney esnasında  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  ve  $Na_2C_2O_4$  çözeltilerinin karıştırıldığı ilk andan itibaren iletkenlik değerleri kaydedilmeye başlanmıştır. İletkenlik değerinin ilk düşmeye başladığı değer gecikme zamanı olarak tanımlanmıştır. Kalsiyum oksalat çözeltisinin kristalizasyon hızının ( $k_0$ ), polimer kullanıldığı zaman elde edilen kristalizasyon hızı ( $k$ ) olarak alınmıştır. Reaksiyon hızını kalsiyum konsantrasyonu cinsinden ifade etmek için, atomik absorpsiyon sonrası elde edilen denklem 6.2 kullanılarak  $R_0$  ve  $R$  buradan da  $R_0/R$  oranlarına geçilmiştir. Polimer etkinliği, gecikme zamanı ve  $R_0/R$  değerlerine bakılarak değerlendirilmiştir.

Gecikme zamanı olan ve  $R_0/R$  oranı 1'den büyük olan polimerler kalsiyum oksalat kristalizasyonunu önlemede veya geciktirmede etkili olmuşlardır.

Polimerlerin kalsiyum oksalat morfolojisine etkisini görmek için deneylerde reaksiyon sonunda, kalsiyum oksalat çözeltisi vakum altında süzölmüştür ve süzgeç kağıdı SEM'e (Tarama Elektron Mikroskobu) gönderilmek üzere 50°C'de vakum etüvde 2-3 gün kurutulmuştur.



Şekil 6.1 Kristalizasyon deney düzeneği

### 6.2.1 Kalsiyum oksalat konsantrasyonunun zamanla değişimi

Kalsiyum konsantrasyonunun zamanla değişimini gormek amacıyla 37°C alışma koşullarını içine alacak şekilde  $2 \times 10^{-4}$ M ile  $1 \times 10^{-3}$ M arasında kalsiyum klorür ozelteleri hazırlanıp iletkenlik değerleri olülmüştür. Hazırlanan kalsiyum klorür numune örneklerinin, Atomik Absorpsiyon Cihazında (Perkin Elmer AAnalyst 200)  $\text{Ca}^{+2}$  elementine ait standart kalibrasyon eğrisinden yararlanarak,  $[\text{Ca}^{+2}]$  konsantrasyonları mg/L cinsinden olülmüştür. Kalsiyum oksalat konsantrasyonunun zamanla değişimi için yapılan bu çalışmaya ait veriler izelge 6.1'de verilmektedir. Çizelge 6.1.deki iletkenlik değerlerine karşı olülen konsantrasyon değerleri kullanılarak şekil 6.2'deki grafik çizilmiş ve konsantrasyonun iletkenlikle değişimini gosteren doğru denklemleri (Denklemler 6.2) elde edilmiştir.

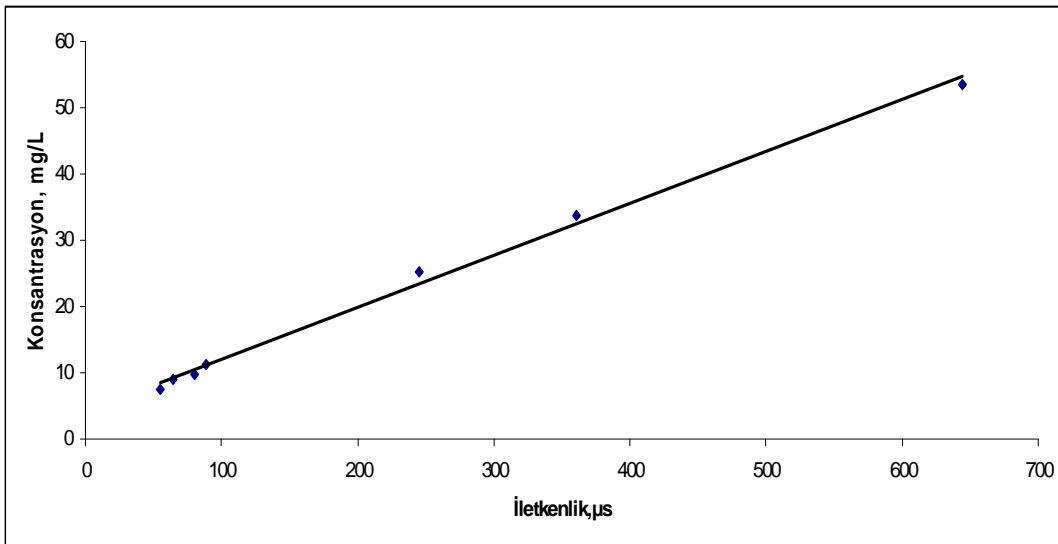
$$Y = 0.0855X + 3.4216 \quad (6.2)$$

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

Her bir reaksiyon ozeltisi için, Denklem 6.2 kullanılarak iletkenlik değerleri konsantrasyon değerlerine dñüřtürülmüř ve konsantrasyon-zaman değişiminden yararlanılarak reaksiyon hızı, R (mg/L) tespit edilmiştir.

Çizelge 6.1 Atomik absorpsiyonda elde edilen veriler

Hazırlanan $[Ca^{+2}]$ , M	Ölçülen İletkenlik, $\mu s$	Atomik Absorpsiyonda Ölçülen $[Ca^{+2}]$ , mg/L
$2 \times 10^{-4}$	54.70	7.4275
$2.5 \times 10^{-4}$	64.60	8.8910
$3 \times 10^{-4}$	80.20	9.8585
$3.5 \times 10^{-4}$	88.20	11.1750
$1 \times 10^{-3}$	245.50	25.2350
$1.5 \times 10^{-3}$	361.00	33.8150
$3 \times 10^{-3}$	644.00	53.4850

Şekil 6.2  $[Ca^{+2}]$  Konsantrasyonu-iletkenlik grafiği

## 7.DENEYSEL SONUÇLAR

### 7.1 Reaktan Oranı RO=1 Koşulunda KMİ-15, KMİ-20 ve KMİ-25 Konsantrasyonlarının Kristalizasyon Prosesine Etkisi

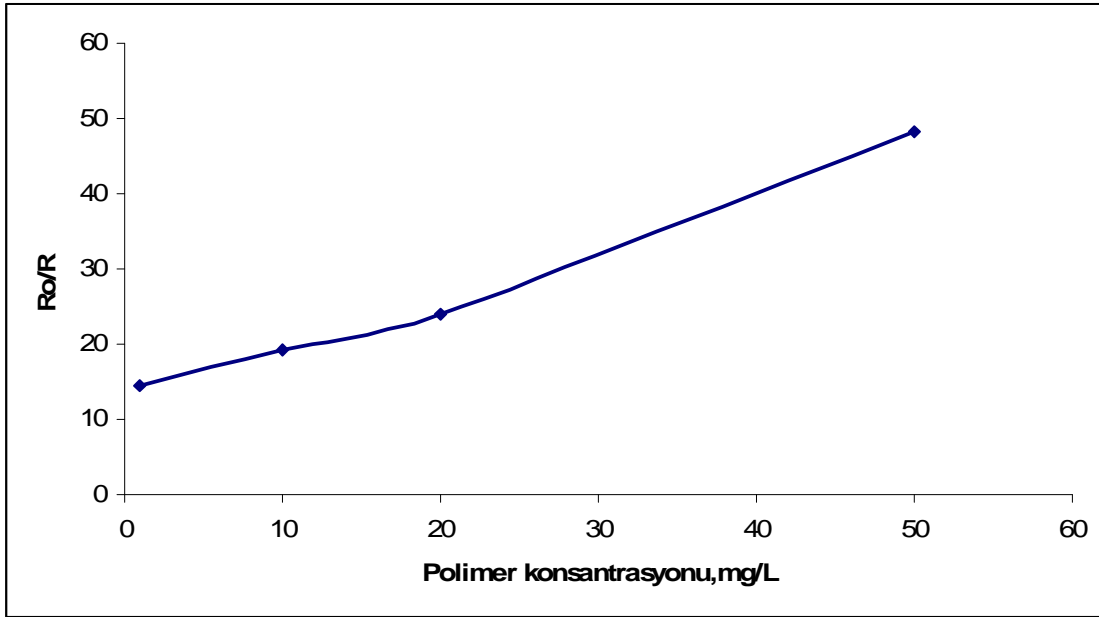
RO=1 koşullarında, eşit hacimde ( $7 \times 10^{-4}M$ ) alınan  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  ve  $Na_2C_2O_4$  çözeltileri ile kalsiyum oksalat kristalizasyonu gerçekleştirilmiş ve kristalizasyon hızı ( $k_0$ ) 1.0682  $\mu s/dak$  olarak bulunmuştur. Denklem 6.2 kullanılarak reaksiyon hızı ( $R_0$ ) 0.0963 mg/Ldak olarak hesaplanmıştır.

#### 7.1.1 KMİ-15'in kristalizasyon prosesine etkisi

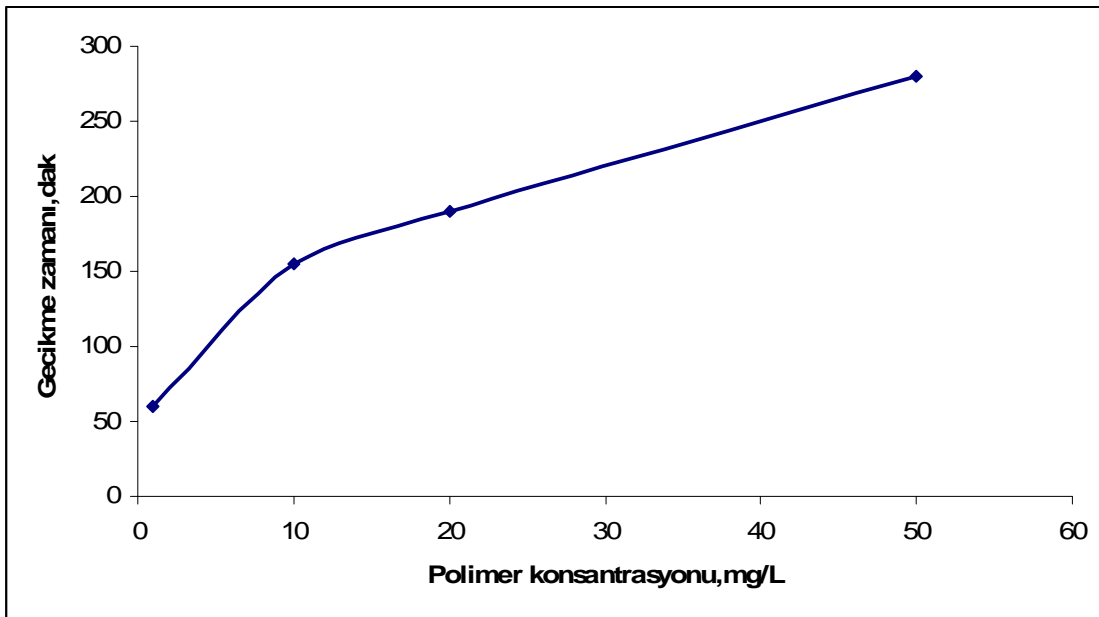
KMİ-15; 1 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L ve 50 mg/L konsantrasyonlarında denenmiştir. Yapılan denemeler sonrasında artan konsantrasyonun gecikme zamanını arttırdığı ve kristal büyüme hızını yavaşlattığı saptanmıştır. Çizelge 7.1 de elde edilmiş deneysel veriler gösterilmiştir. Bu verilere göre konsantrasyona bağlı olarak  $R_0/R$  oranı artış göstermiştir. KMİ-15 varlığında konsantrasyon ile gecikme zamanı arasında da bir ilişki söz konusudur. Gecikme zamanında konsantrasyona bağlı olarak artış göstermiştir. KMİ-15 polimerinin konsantrasyon ile kristalizasyona etkisinin değişimi Şekil 7.1 de ve konsantrasyon ile gecikme zamanı değişimi ise Şekil 7.2 de verilmiştir.

Çizelge 7.1 RO=1 koşulunda ve KMİ-15 varlığında kristalizasyon sonuçları  
( $R_0 = 0.0963 \text{ mg/Ldak}$ )

Kullanılan Polimer	Konsantrasyon (mg/L)	$R_0/R$	Gecikme zamanı (dak)
KMİ-15	1	14.59	60
	10	19.26	155
	20	24.08	190
	50	48.15	280



Şekil 7.1 KMI-15 için polimer konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi (RO=1)



Şekil 7.2 KMI-15 polimer konsantrasyonunun gecikme zamanına etkisi (RO=1)

### 7.1.2 KMİ-20'nin kristalizasyon prosesine etkisi

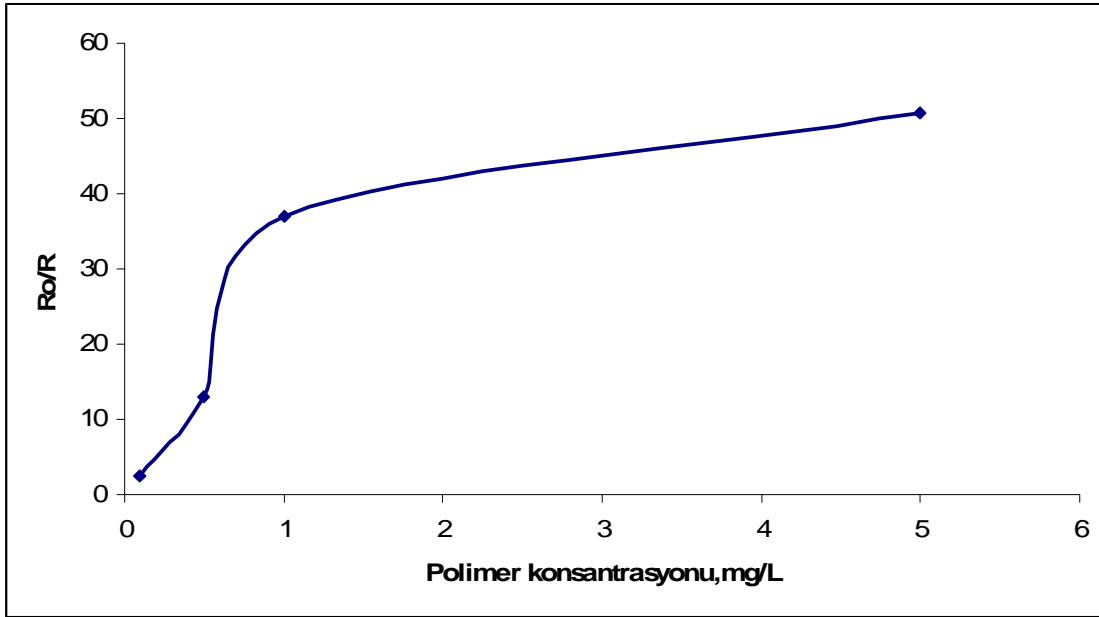
KMİ-20 ile ilgili çalışmalar 0.1 mg/L, 0.5 mg/L, 1 mg/L ve 5 mg/L konsantrasyon değerlerinde yapılmıştır. Denemeler sonrasında KMİ-15 polimerinde olduğu gibi KMİ-20 polimerinde de artan konsantrasyon ile beraber kristalizasyonu yavaşlatıcı etki ve gecikme zamanı artmıştır. Bu polimer ile 1 mg/L konsantrasyon değeri KMİ-15 polimerinde de denenmiştir ve  $R_0/R$  oranı KMİ-15 polimerinde 14.59 iken aynı konsantrasyon değerinde KMİ-20 polimeri ile yapılan çalışmada bu oran 37.03 değerindedir. Aynı kıyaslama gecikme zamanı içinde yapılabilir.

KMİ-15 için 1 mg/L konsantrasyondaki gecikme zamanı 60 dak iken bu zaman KMİ-20 polimerinde 160 dak'dır. Karboksimetilasyon derecesi daha yüksek olan KMİ-20 kalsiyum oksalat kristalizasyonuna, KMİ-15'e göre daha etkilidir. KMİ-20 polimerinin deneysel sonuçları Çizelge 7.2, konsantrasyon ile kristalizasyona etkisinin değişimi Şekil 7.3 ve konsantrasyon ile gecikme zamanının değişimi ise Şekil 7.4 de verilmiştir.

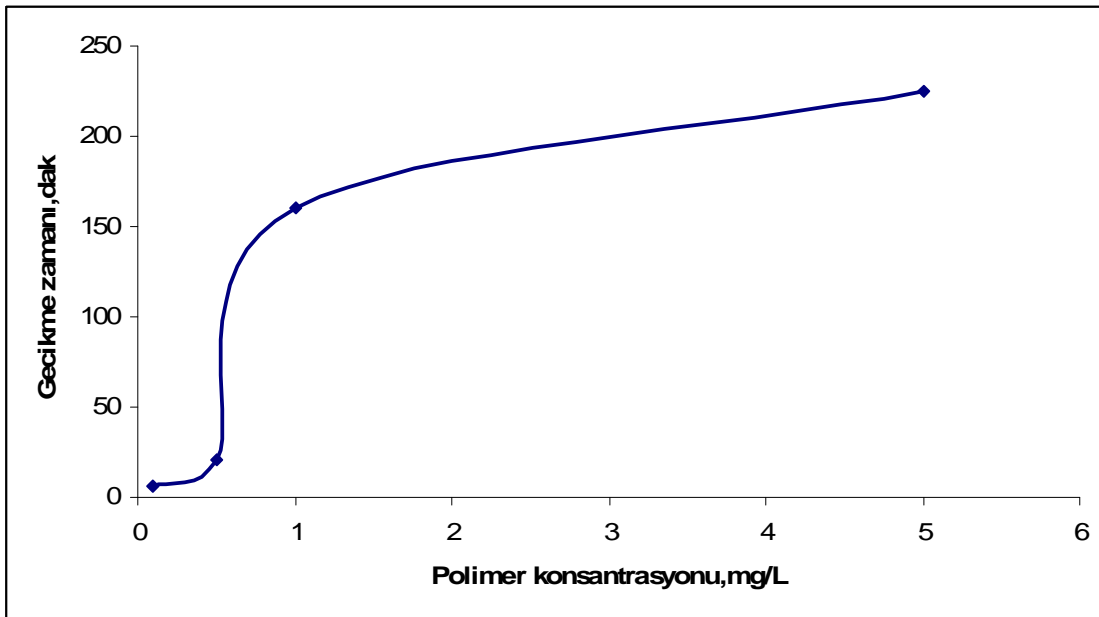
Çizelge 7.2 RO=1 koşulunda ve KMİ-20 varlığında kristalizasyon sonuçları

( $R_0 = 0.0963$  mg/Ldak)

Kullanılan Polimer	Konsantrasyon (mg/L)	$R_0/R$	Gecikme zamanı (dak)
KMİ-20	0.1	2.62	6
	0.5	13.01	21
	1	37.03	160
	5	50.68	225



Şekil 7.3 KMI-20 için polimer konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi (RO=1)



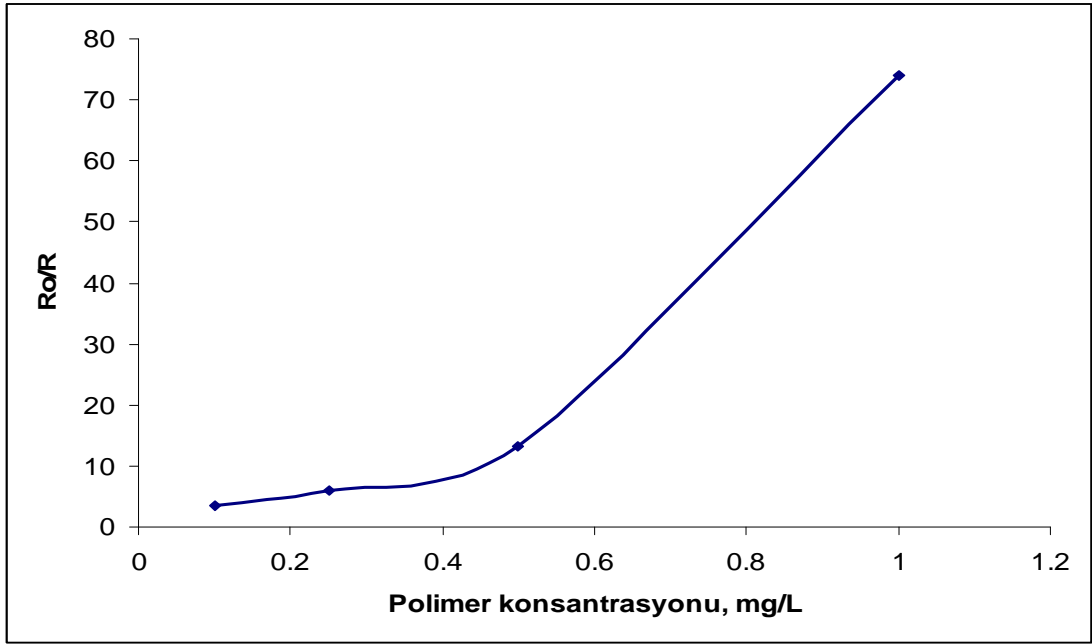
Şekil 7.4 KMI-20 için polimer konsantrasyonunun gecikme zamanına etkisi (RO=1)

### 7.1.3 KMİ-25'in kristalizasyon prosesine etkisi

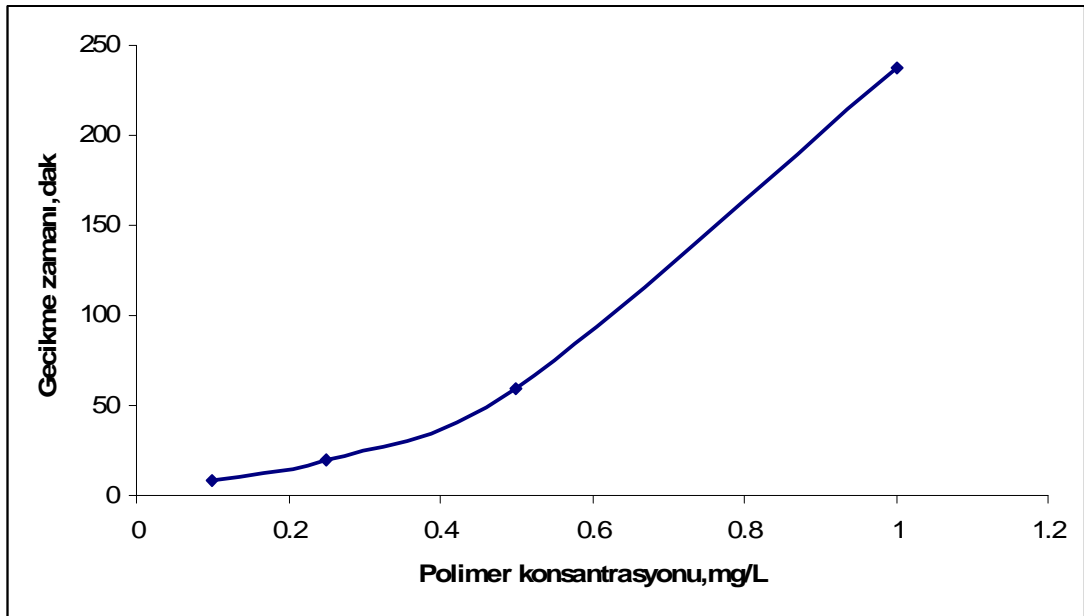
KMİ-25 ile yapılmış deneysel çalışmalarda 0.1 mg/L, 0.25 mg/L, 0.5 mg/L, 1 mg/L ve 5 mg/L konsantrasyonları kullanılmıştır. Diğer iki karboksimetilinülin tipi gibi KMİ-25'inde konsantrasyon artışına bağlı olarak kristalizasyona ve gecikme zamanına etkisi artmıştır. 5 mg/L miktarında 6 saatlik süre ile hiç kristalizasyon oluşmamıştır. 1 mg/L değerinde KMİ-15, KMİ-20 ve KMİ-25 için  $R_0/R$  değerleri sırası ile 14. 59, 37. 03 ve 74. 07 olarak hesaplanmıştır. Aynı kıyaslama gecikme zamanları için yapılırsa sırasıyla; 60 dak, 160 dak ve 238 dak olarak gözlenmiştir. KMİ-25 diğer iki tip karboksimetilinüline göre oldukça etkilidir. Bu noktada karboksimetilasyon derecesinin ve buna bağlı olarak karboksilat grubu sayısının kristalizasyon yavaşlatma etkisi bakımından oldukça önemli olduğu göze çarpmaktadır. KMİ-25 polimerinin deneysel sonuçları Çizelge 7.3, konsantrasyonun kristalizasyona etkisinin değişimi Şekil 7.5 ve konsantrasyon ile gecikme zamanı değişimi ise Şekil 7.6'da verilmiştir. 1 mg/L konsantrasyon değerinde üç polimerin deneysel sonuçları ayrıca Çizelge 7.4'de verilmiştir. Karboksimetilasyon derecesinin kristalizasyona etkisi Şekil 7.7'de ve gecikme zamanına etkisi Şekil 7.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 7.3 RO=1 koşulunda ve KMİ-25 varlığında kristalizasyon sonuçları  
( $R_0 = 0.0963 \text{ mg/Ldak}$ )

Kullanılan Polimer	Konsantrasyon (mg/L)	$R_0/R$	Gecikme zamanı (dak)
KMİ-25	0.1	3.54	8
	0.25	6.05	20
	0.5	13.19	59
	1	74.07	238



Şekil 7.5 KMI-25 için polimer konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi (RO=1)

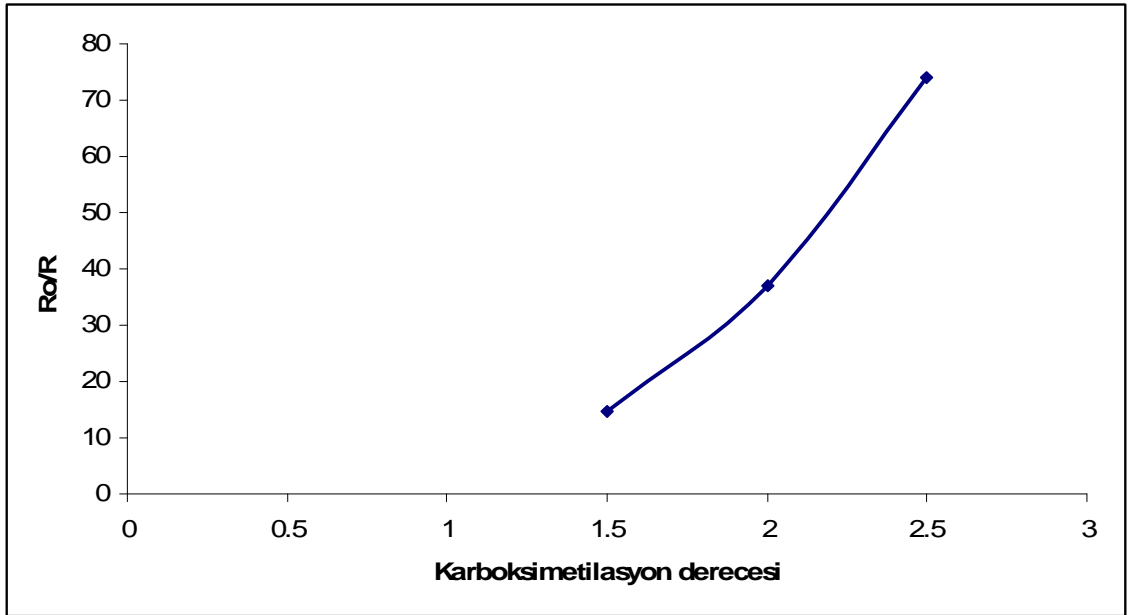


Şekil 7.6 KMI-25 için polimer konsantrasyonunun gecikme zamanına etkisi (RO=1)

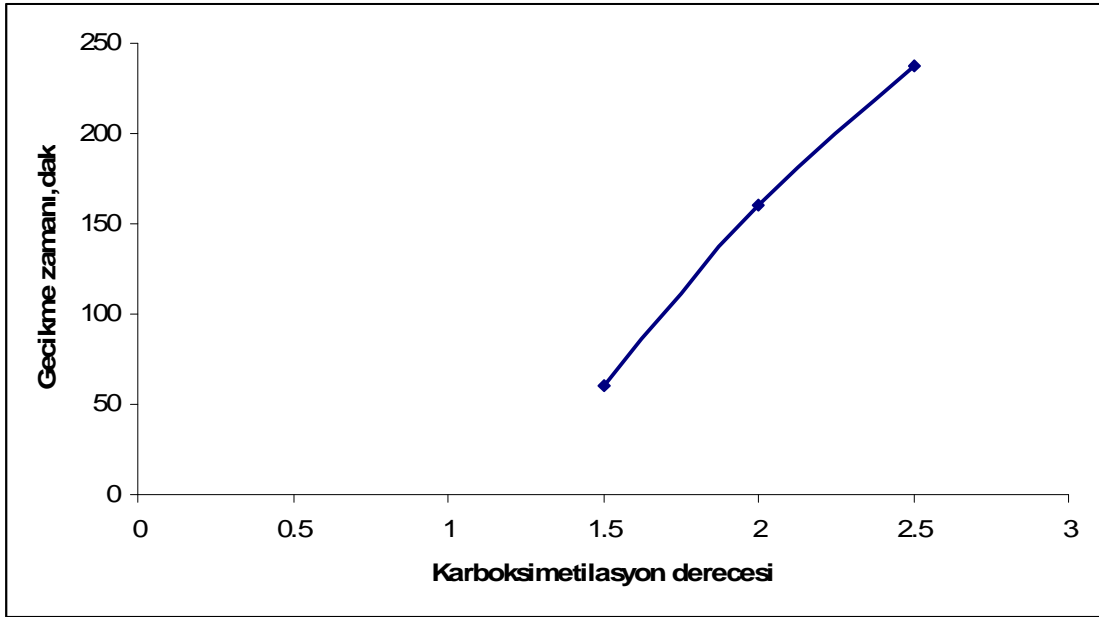
Çizelge 7.4 RO=1 koşulunda, 1 mg/L konsantrasyon değerinde KMI- 15, KMI-20 ve KMI-25 polimerlerinin varlığında kristalizasyon sonuçları

( $R_0 = 0.0963$  mg/Ldak)

Konsantrasyon, (mg/L)	Kullanılan polimer	$R_0/R$	Gecikme zamanı(dak)
1	KMI-15	14.59	60
	KMI-20	37.03	160
	KMI-25	74.07	238



Şekil 7.7 1 mg/L konsantrasyon değerinde, karboksümetilasyon derecesinin kristalizasyona etkisi (RO=1)



Şekil 7.8 1 mg/L konsantrasyon değerinde, karboksümetilasyon derecesinin gecikme zamanına etkisi (RO=1)

## 7.2 Reaktan Oranı RO=0.5 Koşulunda KMİ-15, KMİ-20 ve KMİ-25 Konsantrasyonlarının Kristalizasyon Prosesine Etkisi

RO=0.5 koşullarında,  $8 \times 10^{-4} \text{M}$   $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $16 \times 10^{-4} \text{M}$   $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltileri karıştırılarak kalsiyum oksalat kristalizasyonu gerçekleştirilmiş ve kristalizasyon hızı ( $k_0$ )  $2.974 \mu\text{s/dak}$  olarak bulunmuştur. Denklem 6.2 kullanılarak reaksiyon hızı ( $R_0$ )  $0.2595 \text{ mg/Ldak}$  olarak hesaplanmıştır.

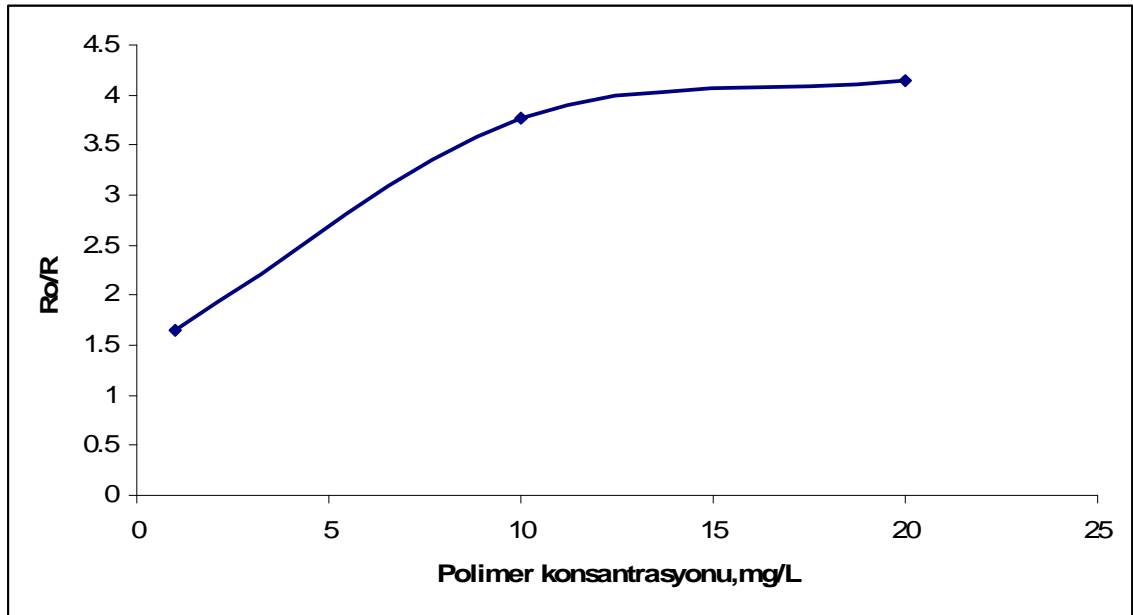
### 7.2.1 KMİ-15'in kristalizasyon prosesine etkisi

RO=0.5 koşulunda KMİ-15 ile yapılan deneysel çalışmalarda, 1 mg/L, 10 mg/L ve 20 mg/L konsantrasyonlarında çalışılmıştır. RO=1 koşulunda olduğu gibi konsantrasyon artması ile beraber etkide artış gözükümüştür, ancak RO=1 koşulu ile ortak olan , 1 mg/L, 10 mg/L ve 20 mg/L konsantrasyonları dikkate alınırsa RO=0.5 koşulunda kristalizasyonu yavaşlatma etkisi daha azdır. Aynı şekilde gecikme zamanları ele alındığında benzer durum ortaya çıkmaktadır.

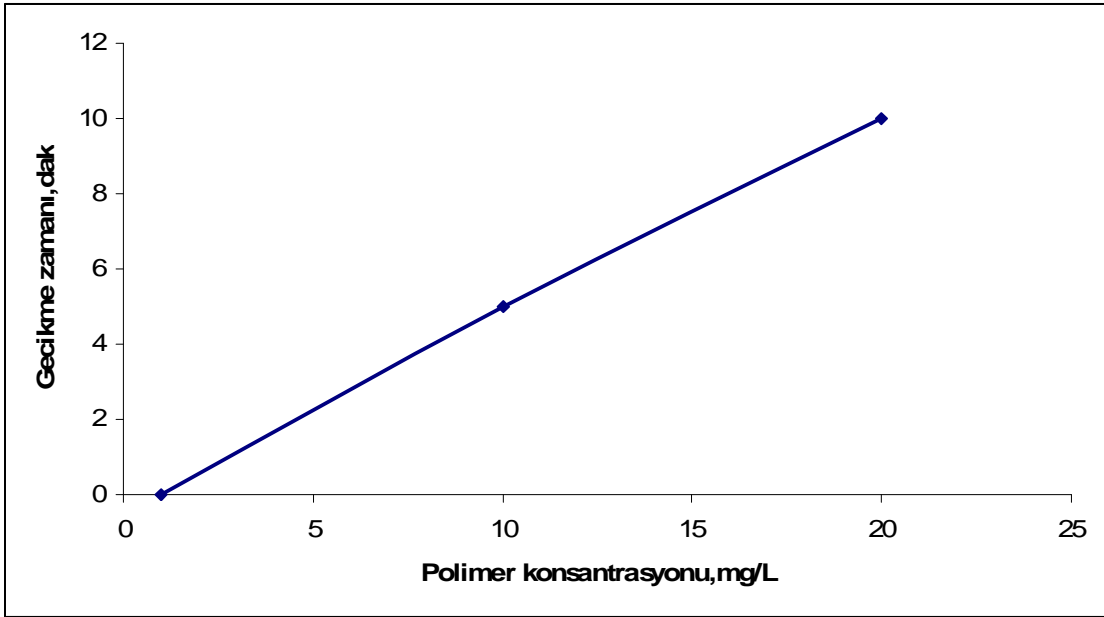
Gecikme zamanı 1 mg/L konsantrasyon değerinde hiç görülmemişken 10 mg/L değerinde 5 dk ve 20 mg/L değerinde ise 10 dk olarak saptanmıştır. Artan konsantrasyon ile gecikme zamanı artış göstermiştir ancak, RO=1 koşuluna göre gecikme zamanları hayli düşüktür. KMİ-15 polimerinin RO=0.5 koşulundaki deneysel sonuçları Çizelge 7.5’de, konsantrasyon ile kristalizasyona etkisinin değişimi Şekil 7.9’da, konsantrasyonun gecikme zamanına etkisi ise Şekil 7.10’ da verilmiştir.

Çizelge 7.5 RO=0.5 koşulunda ve KMİ-15 varlığında kristalizasyon sonuçları  
( $R_0 = 0.2595$  mg/Ldak)

Kullanılan polimer	Konsantrasyon,(mg/L)	$R_0/R$	Gecikme zamanı (dak)
KMİ-15	1	1.65	0
	10	3.77	5
	20	4.13	10



Şekil 7.9 KMİ-15 için polimer konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi (RO=0.5)



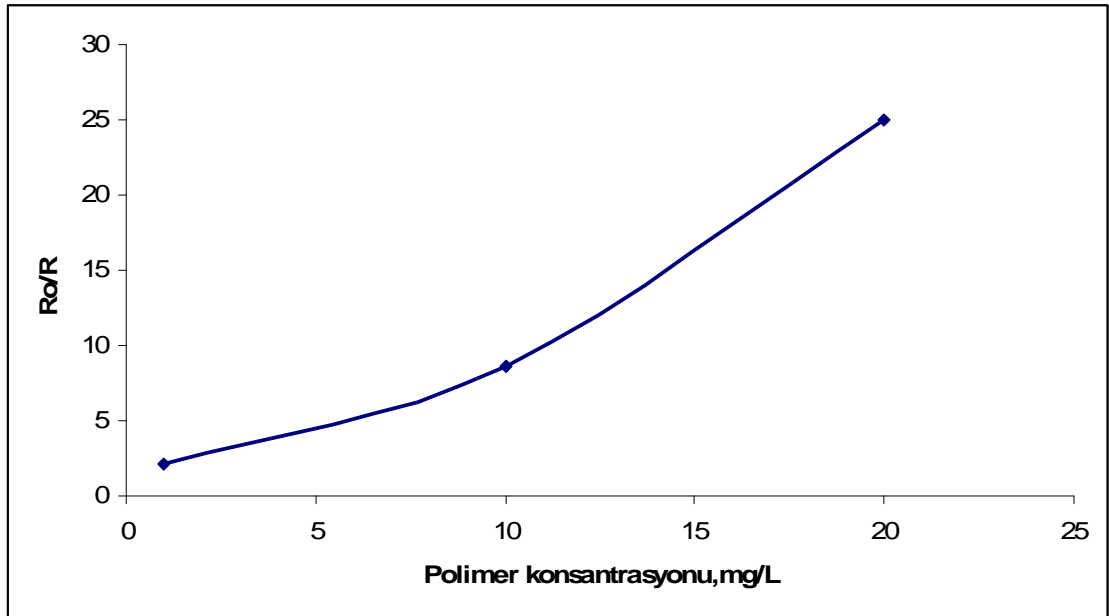
Şekil 7.10 KMİ-15 için polimer konsantrasyonunun gecikme zamanına etkisi (RO=0.5)

### 7.2.2 KMİ-20'nin kristalizasyon prosesine etkisi

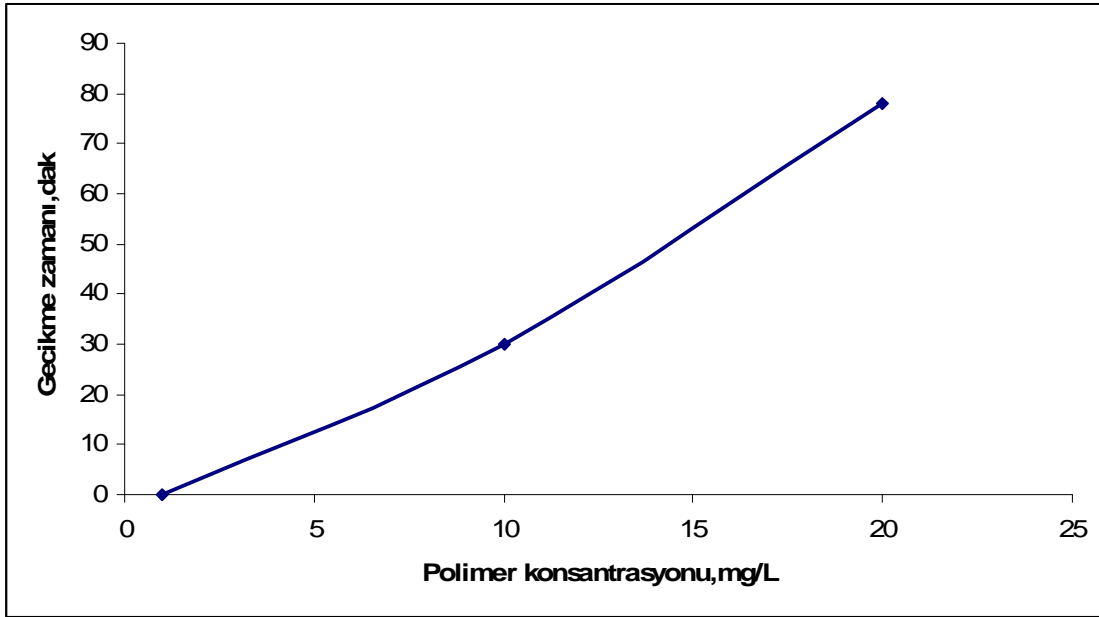
RO=0.5 koşullarında KMİ-20 ile yapılan deneysel çalışmalarda 1 mg/L, 10 mg/L ve 20 mg/L konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Konsantrasyonla artış gözlenmiştir ve görülen şu ki RO=0.5 koşulunda da tıpkı RO=1 koşulunda olduğu gibi karboksümetilasyon derecesi ve buna bağlı olarak karboksilat grup sayısının artışı ile beraber kristalizasyonu yavaşlatıcı etki artmıştır. Ayrıca KMİ-20 ile RO=1 koşulunda yapılmış denemeler esas alınırca tıpkı KMİ-15 de olduğu gibi etki RO=0.5 koşulunda oldukça düşmüştür. Gecikme zamanları için de aynı durum söz konusudur. Gecikme zamanları dikkate alındığında 1 mg/L konsantrasyon değerinde KMİ-15 polimerinde olduğu gibi bir gecikme zamanı söz konusu değildir. Ancak 10 mg/L değerinde 30 dak ve 20 mg/L değerinde ise 78 dak'lık gecikme zamanları gözlenmiştir. RO=1 koşulundaki KMİ-20 varlığındaki deneysel veriler göz önünde bulundurulursa gecikme zamanı ve yavaşlatıcı etki daha düşüktür. KMİ-20 polimerinin RO=0.5 koşulundaki deneysel sonuçları Çizelge 7.6'da, konsantrasyonun kristalizasyona etkisinin değişimi Şekil 7.11'de ve konsantrasyon ile gecikme zamanının değişimi ise Şekil 7.12'de verilmiştir.

Çizelge 7.6 RO=0.5 koşulunda ve KMİ-20 varlığında kristalizasyon sonuçları  
( $R_0 = 0.2595$  mg/Ldak)

Kullanılan polimer	Konsantrasyon (mg/L)	$R_0/R$	Gecikme zamanı (dak)
KMİ-20	1	2.06	0
	10	8.59	30
	20	24.95	78



Şekil 7.11 KMİ-20 için polimer konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi (RO=0.5)



Şekil 7.12 KMİ-20 için polimer konsantrasyonunun gecikme zamanına etkisi (RO=0.5)

### 7.2.3 KMİ-25'in kristalizasyon prosesine etkisi

KMİ-25 ile 1 mg/L konsantrasyonda çalışılmıştır ve  $R_0/R$  oranı 2.40 olarak bulunmuştur. Diğer iki polimerde olduğu gibi bu konsantrasyon değerinde gecikme zamanı görülmemiştir. Diğer iki polimer dikkate alınır RO=0.5 koşulunda 1 mg/L konsantrasyon değerinde en etkili polimer yine KMİ-25 polimeridir.

### 7.3 Reaktan Oranı RO=2 Koşulunda KMİ-15, KMİ-20 ve KMİ-25 Konsantrasyonlarının Kristalizasyon Prosesine Etkisi

RO=2 koşullarında,  $16 \times 10^{-4} \text{M}$   $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $8 \times 10^{-4} \text{M}$   $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltileri karıştırılarak kalsiyum oksalat kristalizasyonu gerçekleştirilmiş ve kristalizasyon hızı ( $k_0$ )  $2.4 \mu\text{s/dak}$  olarak bulunmuştur. Denklem 6.2 kullanılarak reaksiyon hızı ( $R_0$ )  $0.2268 \text{ mg/Ldak}$  olarak hesaplanmıştır.

### 7.3.1 KMİ-15'in kristalizasyon prosesine etkisi

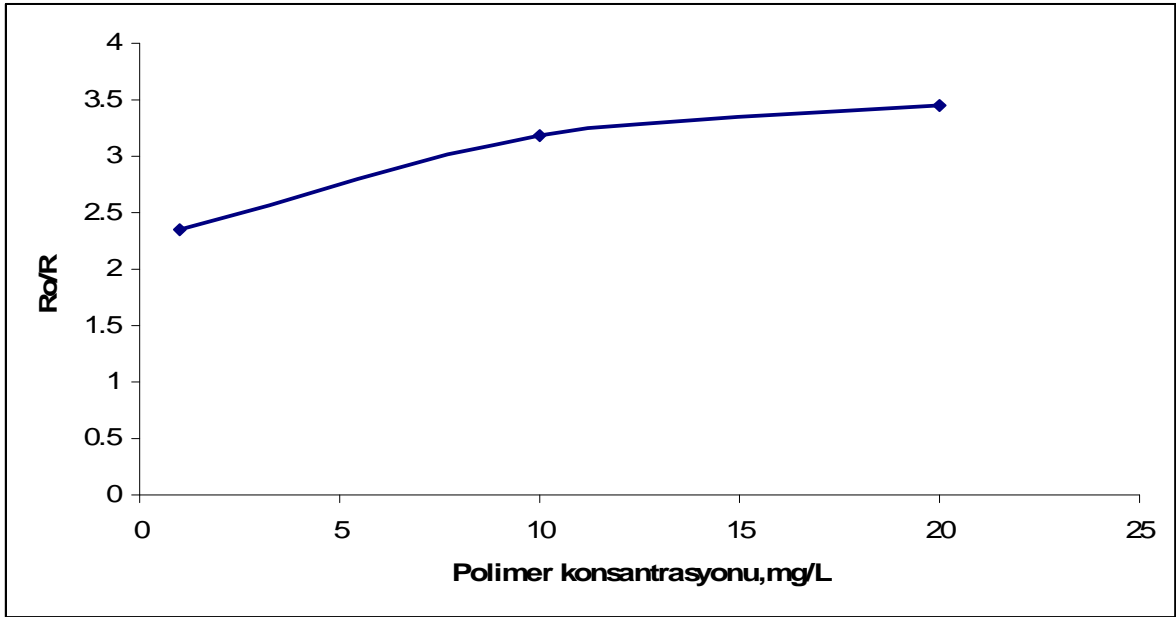
RO=2 koşulunda KMİ-15 ile yapılan deneysel çalışmalarda 1 mg/L, 10 mg/L ve 20 mg/L konsantrasyonlarında çalışılmıştır. RO=0.5 ve RO=1 koşullarında olduğu gibi burada da konsantrasyon ile kristalizasyon ve gecikme zamanına etkide artış gözlenmiştir.

1 mg/L konsantrasyon değerinde gecikme zamanı görülmemiştir ancak 10 mg/L ve 20 mg/L konsantrasyonlarında gecikme zamanları sırasıyla 4 dak ve 8 dak olarak saptanmıştır. KMİ-15, RO=2 koşulunda yüksek konsantrasyon değerinde RO=0.5 koşuluna göre kristalizasyonu yavaşlatıcı etkisi daha düşüktür ancak oldukça yakındır. RO=1 koşulu ile kıyaslanınca etkinin hayli düşük olduğu göze çarpmaktadır. RO=2 koşulundaki deneysel sonuçları Çizelge 7.7'de ve konsantrasyonun kristalizasyona etkisinin değişimi Şekil 7.13'de, konsantrasyonun gecikme zamanına etkisi ise Şekil 7.14'de verilmiştir.

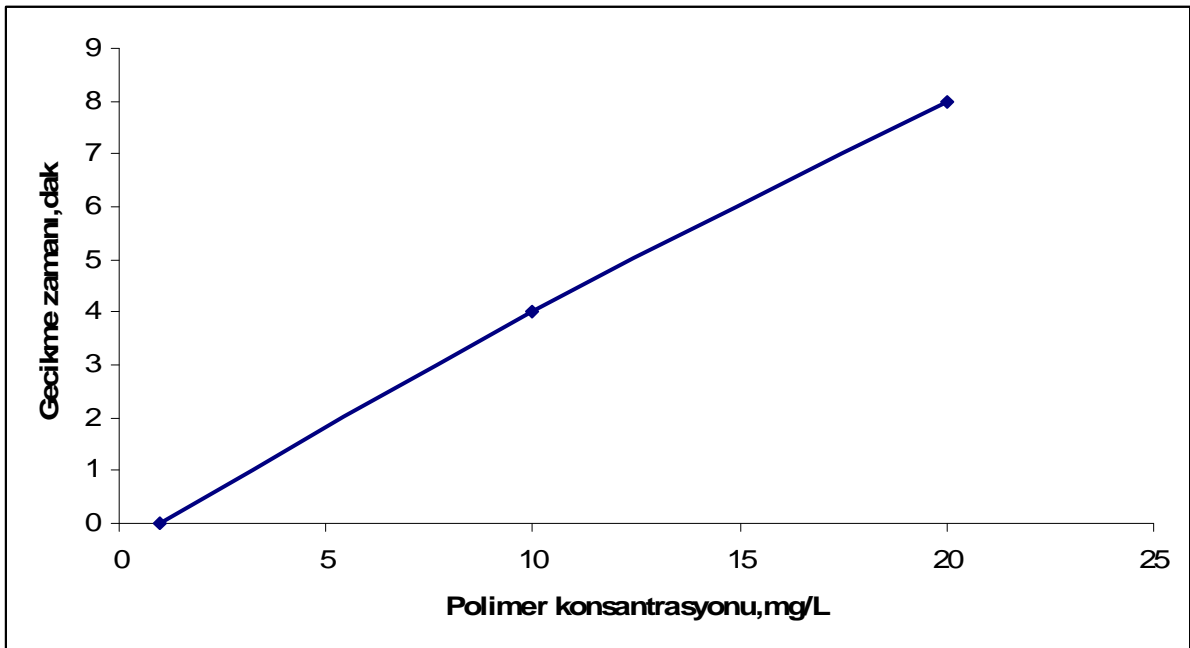
Çizelge 7.7 RO=2 koşulunda ve KMİ-15 varlığında kristalizasyon sonuçları

( $R_0 = 0.2268$  mg/Ldak)

Kullanılan polimer	Konsantrasyon (mg/L)	$R_0/R$	Gecikme zamanı (dak)
KMİ-15	1	2.34	0
	10	3.18	4
	20	3.45	8



Şekil 7.13 KMİ-15 için polimer konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi (RO=2)



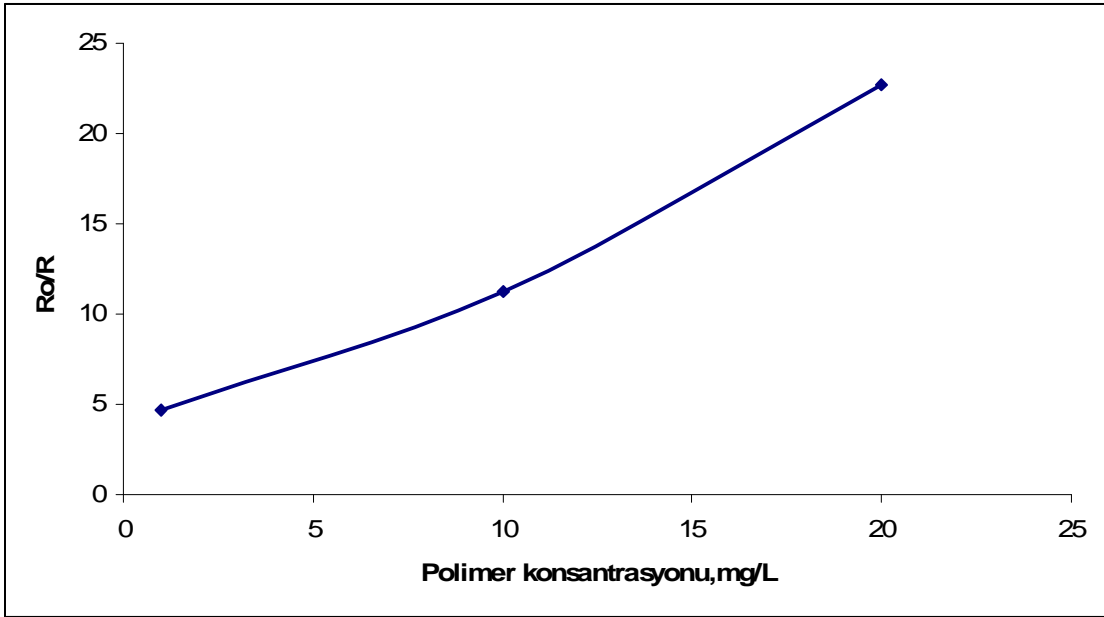
Şekil 7.14 KMİ-15 için polimer konsantrasyonunun gecikme zamanına etkisi (RO=2)

### 7.3.2 KMİ-20'nin kristalizasyon prosesine etkisi

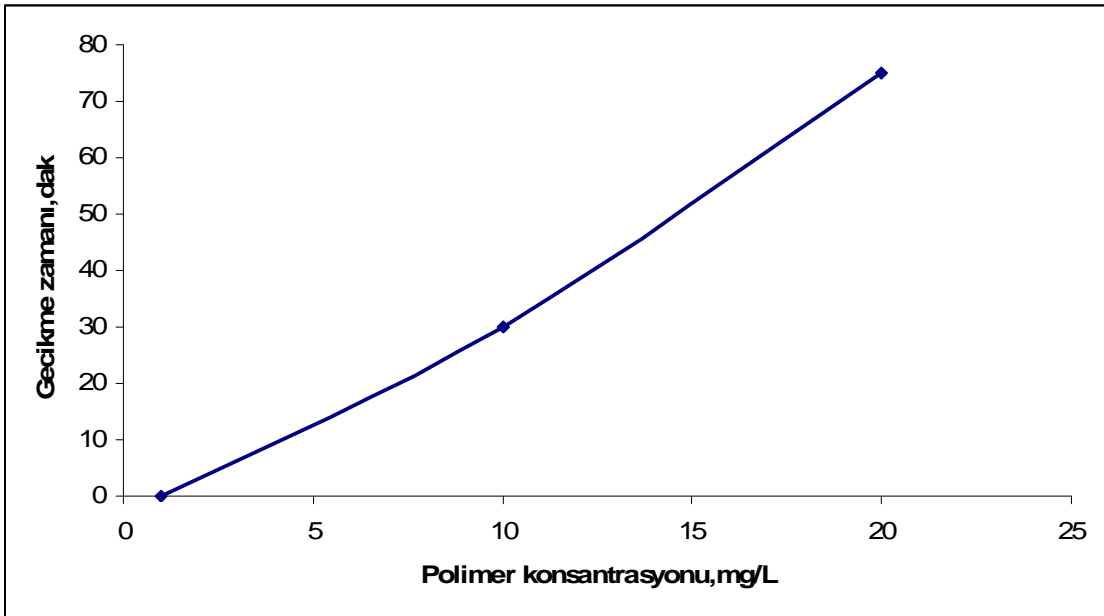
RO=2 koşulunda KMİ-20 ile yapılan deneysel çalışmalarda 1 mg/L, 10 mg/L ve 20 mg/L konsantrasyonlarında çalışılmıştır. RO=0.5 ve RO=1 koşullarında olduğu gibi burada da konsantrasyon ile kristalizasyona etkide ve gecikme zamanında bir artış olmuştur. 1 mg/L konsantrasyon değerinde gecikme zamanı görülmemiştir, ancak 10 mg/L ve 20 mg/L konsantrasyonlarında gecikme zamanlarının sırasıyla 30 dak ve 75 dak olduğu görülmüştür. RO=2 koşulundaki deneysel sonuçlara göre yorum getirilecek olunursa karboksilat grup sayısının artışının kristalizasyona etkisi daha önceki koşullardakine benzer şekilde oldukça belirgin bir şekilde göze çarpmaktadır. KMİ-20 polimerinin RO=2 koşulundaki deneysel sonuçları Çizelge 7.8'de, konsantrasyonun kristalizasyona etkisi Şekil 7.15'de ve konsantrasyonun gecikme zamanına etkisi ise Şekil 7.16'da verilmiştir.

Çizelge 7.8 RO=2 koşulunda ve KMİ-20 varlığında kristalizasyon sonuçları  
( $R_0 = 0.2268$  mg/Ldak)

Kullanılan polimer	Konsantrasyon (mg/L)	$R_0/R$	Gecikme zamanı (dak)
KMİ-20	1	4.68	0
	10	11.22	30
	20	22.68	75



Şekil 7.15 KMİ-20 için polimer konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi(RO=2)



Şekil 7.16 KMİ-20 için polimer konsantrasyonunun gecikme zamanına etkisi(RO=2)

### 7.3.3 KMİ-25'in kristalizasyon prosesine etkisi

RO=2 koşulunda KMİ-20 ile yapılan deneysel çalışmada sadece 1 mg/L konsantrasyonunda çalışılmıştır. Bu konsantrasyon değerindeki  $R_0/R$  oranı 4.76 olarak hesaplanmıştır. 1 mg/L konsantrasyon değeri esas alınırse RO=2 koşulunda KMİ-20 ile bu konsantrasyondaki etkileri oldukça yakın olmasına rağmen KMİ-25 daha etkili gözükmektedir. Yapılan deneysel çalışmada bu konsantrasyon değerinde gecikme zamanı görülmemiştir.

### 7.4 RO Değerleri Göz Önüne Alınarak KMİ-15, KMİ-20 ve KMİ-25 Polimerlerinin Karşılaştırılması

Yapılan deneysel çalışmalarda üç farklı RO değerinde çalışılmıştır. Bu üç koşul için polimer katkısız denemeler yapılmış ve üç durum için  $R_0$  değerleri saptanmıştır. Bu değerlerden yola çıkarak hangi durumlarda kristalizasyonun daha hızlı olduğu gözlenmiştir. Buna göre  $R_0$  değeri RO=1 koşulunda 0.0963, RO=0.5 koşulunda 0.2595 ve RO=2 koşulunda ise 0.2268 olarak bulunmuştur. Buradan hareketle en hızlı kristalizasyonun RO=0.5 koşulunda gerçekleştiği en yavaş kristalizasyonun ise RO=1 koşulunda gerçekleştiği söylenebilir.

Hazırlanan çözeltilerdeki  $Na_2C_2O_4$  miktarı ele alınırse en az miktarda RO=1 koşulunda ve en fazla miktarda ise RO=0.5 koşulunda bulunmaktadır.  $Na_2C_2O_4$  miktarı kristalizasyon hızını belirleyebilen bir unsurdur. Yapılan çalışmalarda polimerler, katkı maddesiz kristalizasyon hızı en düşük olan RO=1 koşulunda en etkili çıkmıştır. RO=0.5 ve RO=2 koşullarında 1 mg/L, 10 mg/L ve 20 mg/L değerlerinde çalışılmıştır. KMİ-25 polimerinin en etkili polimer olduğu görülmektedir, düşük konsantrasyon değerlerinde bile  $R_0/R$  değeri diğer iki polimere göre oldukça yüksektir. KMİ-25 polimeri ortak konsantrasyon değerinde en yüksek gecikme zamanını oluşturmuştur. KMİ-15 polimerinin 50 mg/L konsantrasyon değerinde meydana gelen gecikme zamanı ile KMİ-25'in 1 mg/L konsantrasyon değerinde oluşan gecikme zamanı oldukça yakındır. KMİ-25 polimeri kristalizasyonu engellemede KMİ-15 ve KMİ-20 polimerine göre oldukça etkilidir. KMİ-20 ile KMİ-15 arasında yapılacak olan kıyaslamada da karboksimetilasyon derecesinin artışı ve buna bağlı olarak karboksilat gurubu sayısı daha fazla olan KMİ-20 polimeri daha avantajlı gözükmektedir.

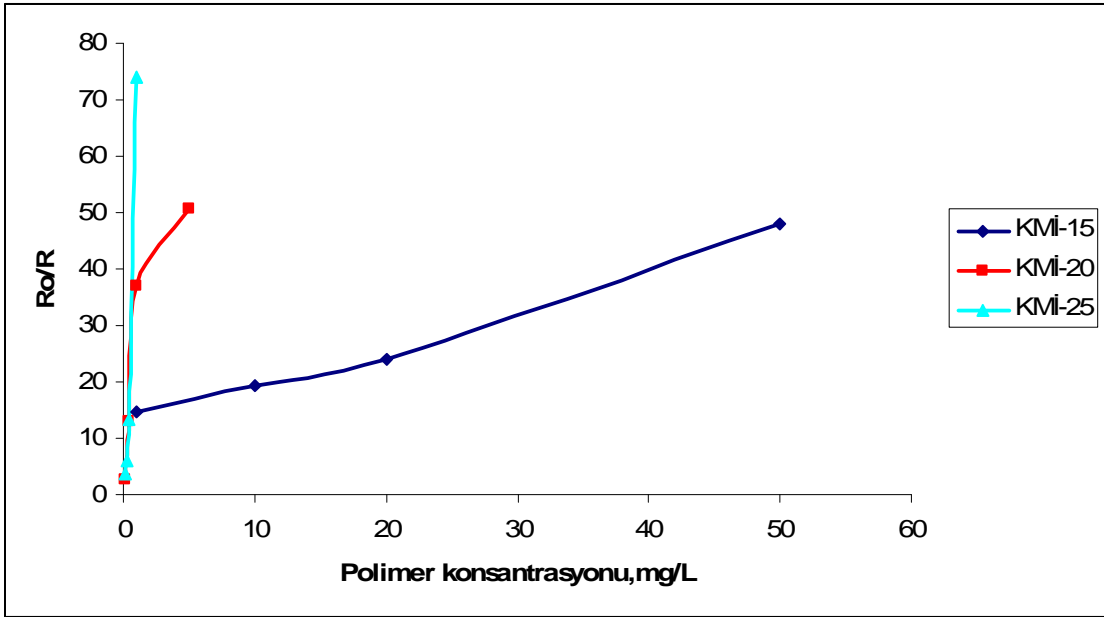
KMİ-15, üç RO koşulunda da 1 mg/L, 10 mg/L ve 20 mg/L konsantrasyonunda denenmiştir. Bu denemeler RO koşullarının kristalizasyona etkisini kıyaslamada yardımcı olmaktadır. RO=1

koşulunda KMİ-15 oldukça etkili gözükmektedir ve artan konsantrasyon ile  $R_0/R$  değeri düzgün bir artış göstermiştir. Çizelge 7.9 da tüm çalışmaların toplu sonuçları yer almaktadır.

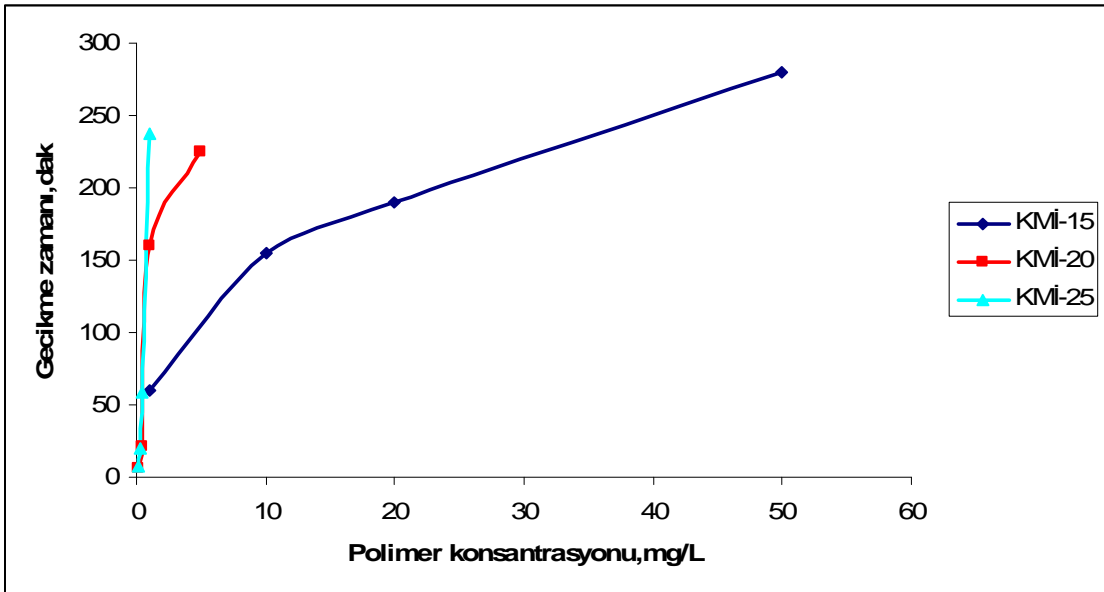
Şekil 7.17’de üç polimerin RO=1 koşulunda kristalizasyona etkileri, Şekil 7.18’de RO=1 koşulu için üç polimerin gecikme zamanına etkileri, Şekil 7.19’da üç farklı RO koşulunda KMİ-15 konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi, Şekil 7.20’de ise gecikme zamanına etkisi gösterilmektedir. Çözültideki sodyum oksalat konsantrasyonu ile reaksiyon hızının değişimi Şekil 7.21’de ve reaktan oranı, RO ile reaksiyon hızının değişimi ise Şekil 7.22’de verilmiştir.

Çizelge 7. 9 KMİ-15, KMİ-20 ve KMİ-25 varlığında kristalizasyon deneylerinin toplu sonuçları

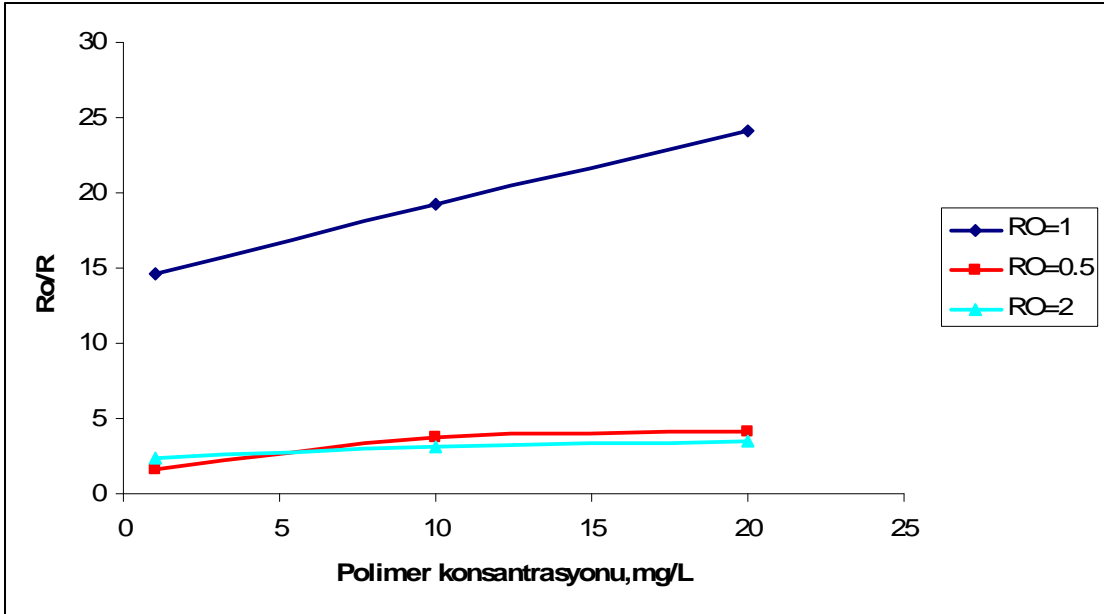
Konsantrasyon (mg/L)	KMİ-15		KMİ-20		KMİ-25	
	$R_0/R$	Gecikme zamanı (dak)	$R_0/R$	Gecikme zamanı (dak)	$R_0/R$	Gecikme zamanı (dak)
<b>RO=1</b>						
0.1	---	---	2.62	6	3.54	8
0.25	---	---	---	---	6.05	20
0.5	---	---	13.01	21	13.19	59
1	14.59	60	37.03	160	74.07	238
5			50.68	225		
10	19.26	155	---	---	---	---
20	24.07	190	---	---	---	---
50	48.15	280	---	---	---	---
<b>RO=0.5</b>						
1	1.65	0	2.06	0	2.40	0
10	3.77	5	8.59	30	---	---
20	4.13	10	24.95	78	---	---
<b>RO=2</b>						
1	2.34	0	4.68	0	4.76	0
10	3.18	4	11.22	30	---	---
20	3.45	8	22.68	75	---	---



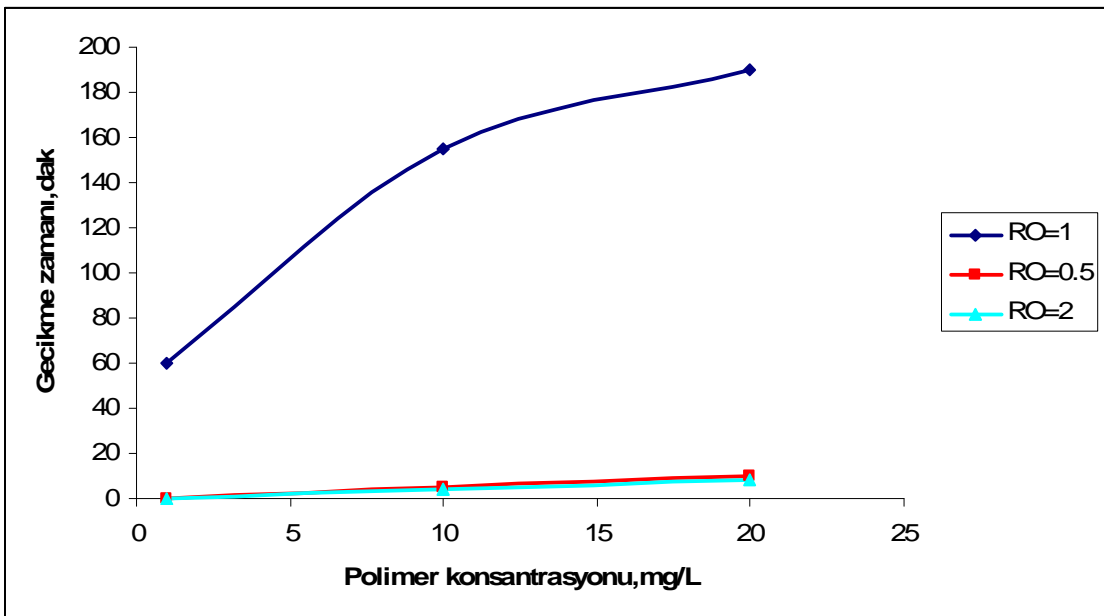
Şekil 7.17 RO=1 koşulu için üç polimerin konsantrasyonlarının kristalizasyona etkileri



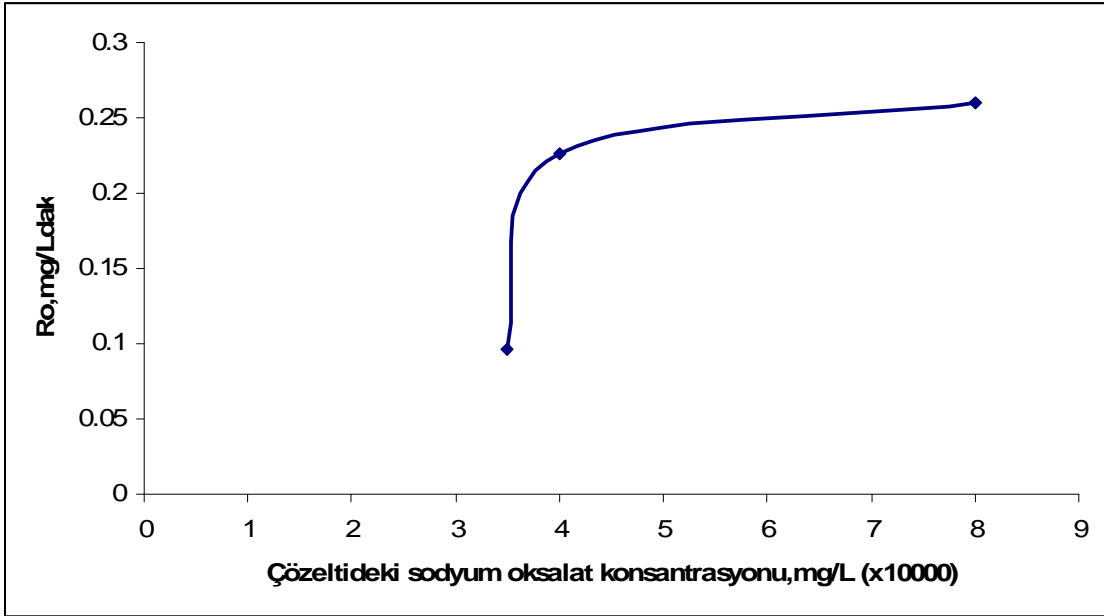
Şekil 7.18 RO=1 koşulu için üç polimerin konsantrasyonlarının gecikme zamanına etkileri



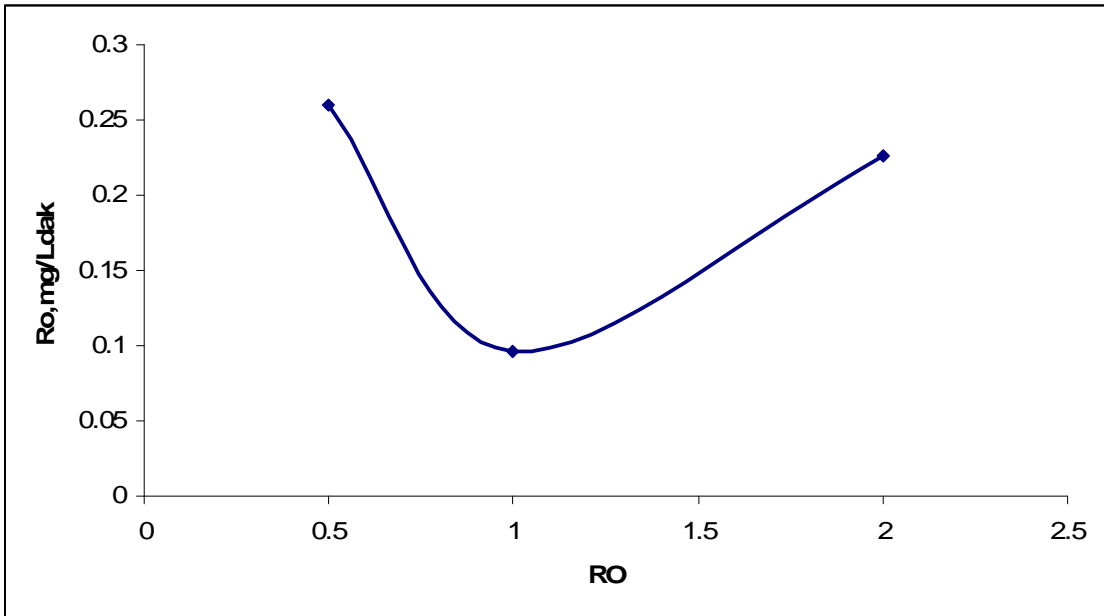
Şekil 7.19 Üç farklı RO koşulunda KMI-15 konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi



Şekil 7.20 Üç farklı RO koşulunda KMI-15 konsantrasyonunun gecikme zamanına etkisi



Şekil 7.21 Sodyum oksalat konsantrasyonu ile reaksiyon hızının değişimi



Şekil 7.22 Reaktan oranı ile reaksiyon hızının değişimi

### 7.5 Kinetik Sonuçların Langmuir adsorpsiyon modeline uydurulması

Kalsiyum oksalat kristalizasyonuna katkı maddelerini etkisi çok sayıda araştırmacı tarafından incelenmiştir. Araştırmacılar engelleyicinin kristalizasyonu engelleyici etkisini kristal yüzeyindeki aktif büyüme bölgelerine adsorpsiyonu olarak açıklamışlar ve kinetik sonuçların Langmuir adsorpsiyon modeline uygunluğunu göstererek bunu doğrulamışlardır ( Sheehan,1981)

Kristal yüzeyine direk temas eden polimer molekülünün segmentlerinin polimerden ayrılarak kristal yüzeyine adsorbe oldukları düşünülmektedir Langmuir adsorpsiyon modelinde yüzeye bitişik çözelti tabakasındaki polimer konsantrasyonu yığın fazdan daha yüksektir. Gazlar için geliştirilen Langmuir izotermi adsorbe olan moleküllerin uniform dağıldıklarını varsaymaktadır. Literatürde farklı adsorpsiyon izotermi bulunmakla beraber teorik olarak az bir öneme sahiptir ve bu izotermilerin çoğu Langmuir izotermine indirgenebilir ( Sheehan,1981).

Polimerlerin kristalin aktif büyüme bölgelerine adsorpsiyonu ile kristalizasyonu engellediğini ifade eden eşitlik (7.1) kullanılarak düşük polimer konsantrasyonlarında  $R_0/(R_0 - R)$  ile  $1/C_p$  arasında grafik çizilirse aralarında lineer bir bağlantı olduğu görülür Şekil 7.23’de  $RO=1$  koşullarında COM kristalizasyonuna KMİ-20 ve KMİ-25 polimer konsantrasyonlarının etkisi gösterilmiştir. Şekil 7.24’de  $RO=0.5$  koşullarında COM kristalizasyonuna KMİ-15 ve KMİ-20 polimer konsantrasyonlarının etkisi gösterilmiştir ve Şekil 7.25’de ise  $RO=2$  koşullarında COM kristalizasyonuna KMİ-15 ve KMİ-20 polimerlerinin etkilerinin gösterimi yer almaktadır.

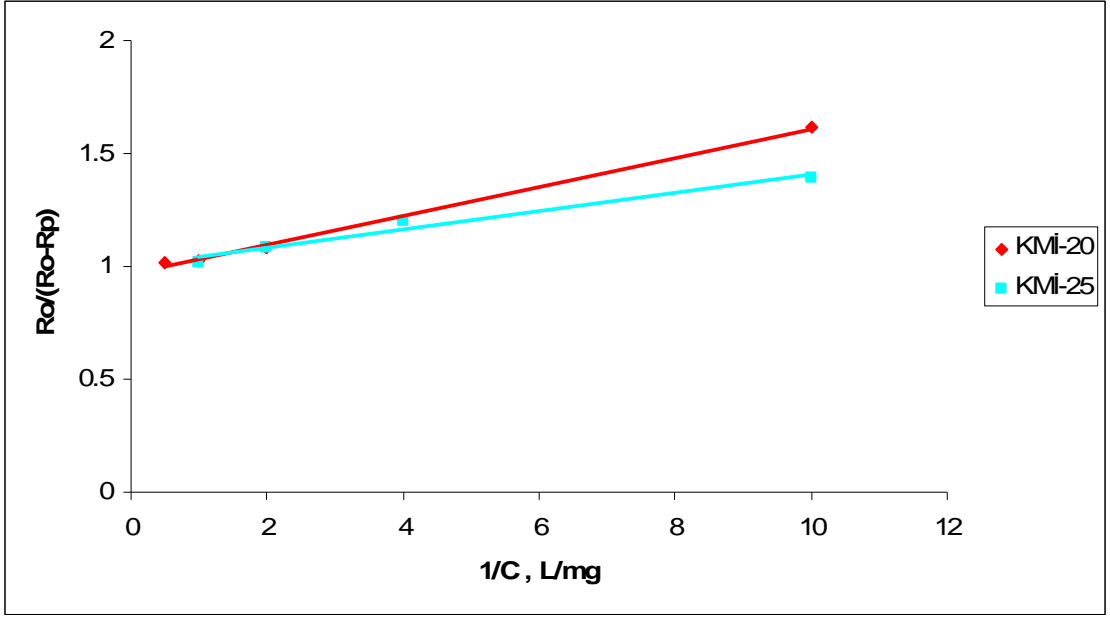
$$\frac{R_o}{R_o - R} = 1 + \frac{1}{k_{aff}} \frac{1}{C_p} \quad 7.1$$

$R_0$ : Polimer katkısız kristalizasyon hızı

$R$  : Polimer varlığında kristalizasyon hızı

$C_p$ : Polimer konsantrasyonu

$k_{aff}$ : Afinite sabiti

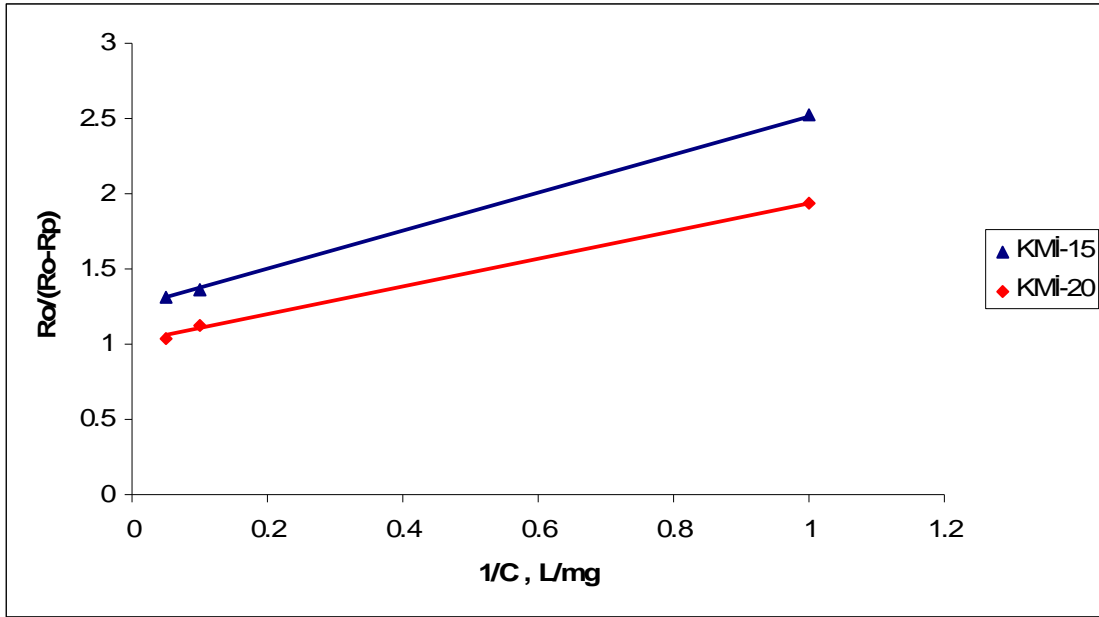


Şekil 7.23 Langmuir adsorpsiyon modeline göre RO=1 koşullarında COM kristalizasyonuna KMİ-20 ve KMİ-25 polimer konsantrasyonlarının etkisi

Şekil 7.23'deki doğruların eğimlerinden hesaplanan afinite sabitleri Çizelge 7.10'da verilmiştir. En yüksek değer KMİ-25 için 24.57 (L/mg) olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre KMİ-25 düşük konsantrasyonda KMİ-20 polimerinden daha iyi bir engelleyicidir.

Çizelge 7.10 COM kristalizasyonunda RO=1 için hesaplanan afinite sabitleri ( $k_{aff}$ )

Polimer	$k_{aff}$ (L/mg)
KMİ-20	15.55
KMİ-25	24.57

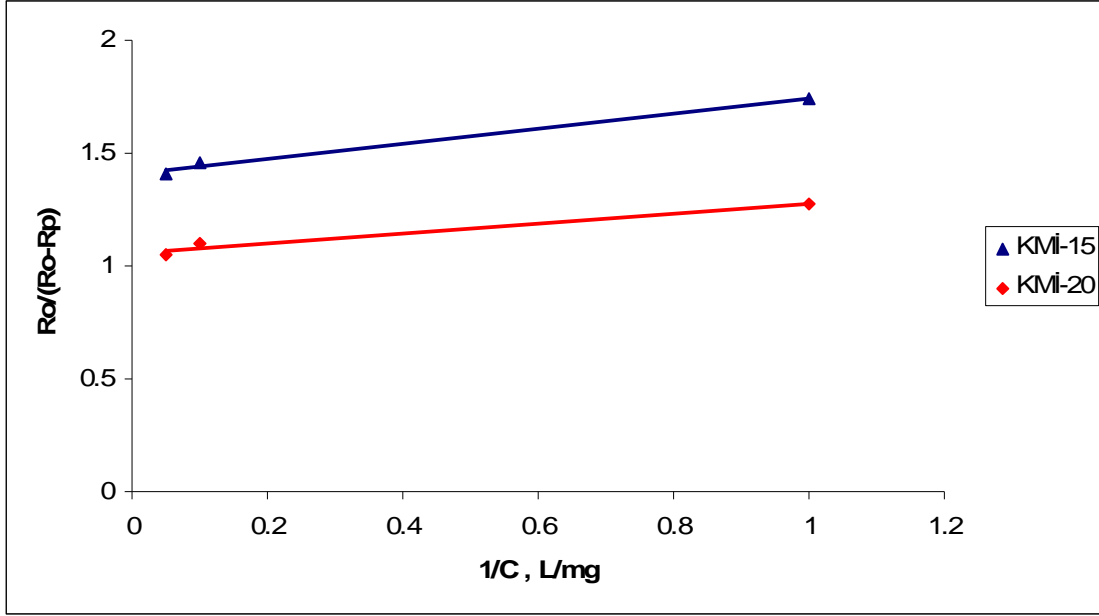


Şekil 7.24 Langmuir adsorpsiyon modeline göre RO=0.5 koşullarında COM kristalizasyonuna KMİ-15 ve KMİ-20 polimer konsantrasyonlarının etkisi

Şekil 7.24'deki doğruların eğimlerinden hesaplanan afinite sabitleri Çizelge 7.11'de verilmiştir. En yüksek değer KMİ-20 için 1.08 (L/mg) olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre KMİ-20 düşük konsantrasyonda KMİ-15 polimerinden daha iyi bir engelleyicidir.

Çizelge 7.11 COM kristalizasyonunda RO=0.5 için hesaplanan afinite sabitleri ( $k_{aff}$ )

Polimer	$k_{aff}$ (L/mg)
KMİ-15	0.78
KMİ-20	1.08



Şekil 7.25 Langmuir adsorpsiyon modeline göre RO=2 koşullarında COM kristalizasyonuna KMI-15 ve KMI-20 polimer konsantrasyonlarının etkisi

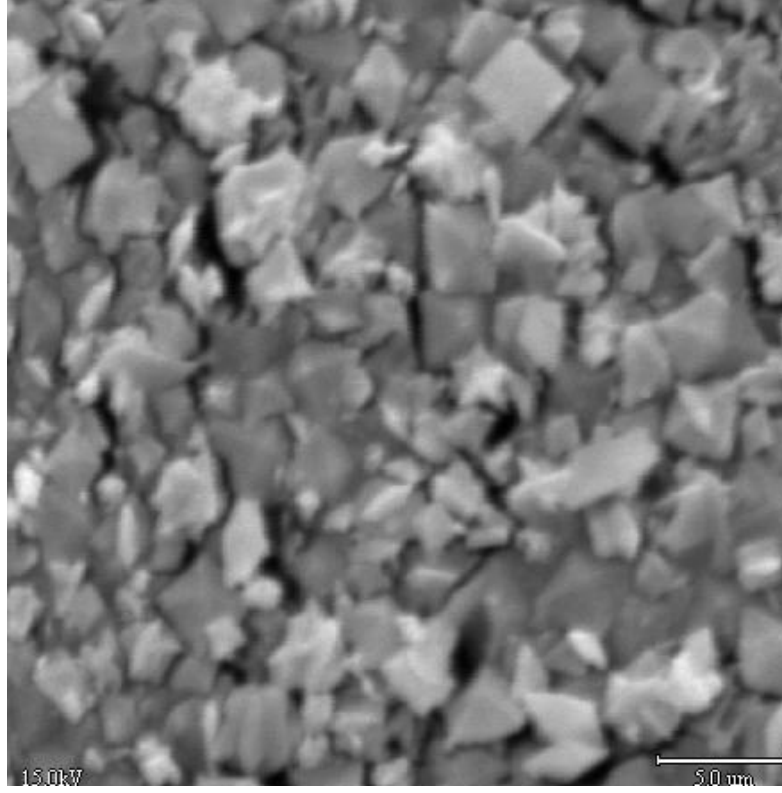
Çizelge 7.12 COM kristalizasyonunda RO=2 için hesaplanan afinite sabitleri ( $k_{aff}$ )

Polimer	$k_{aff}$ (L/mg)
KMI-15	2.96
KMI-20	4.60

Şekil 7.25'deki doğruların eğimlerinden hesaplanan afinite sabitleri Çizelge 7.12'de verilmiştir. En yüksek değer KMI-20 için 4.60 (L/mg) olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre KMI-20 düşük konsantrasyonda KMI-15 polimerinden RO=0.5 koşulunda da daha iyi bir engelleyicidir.

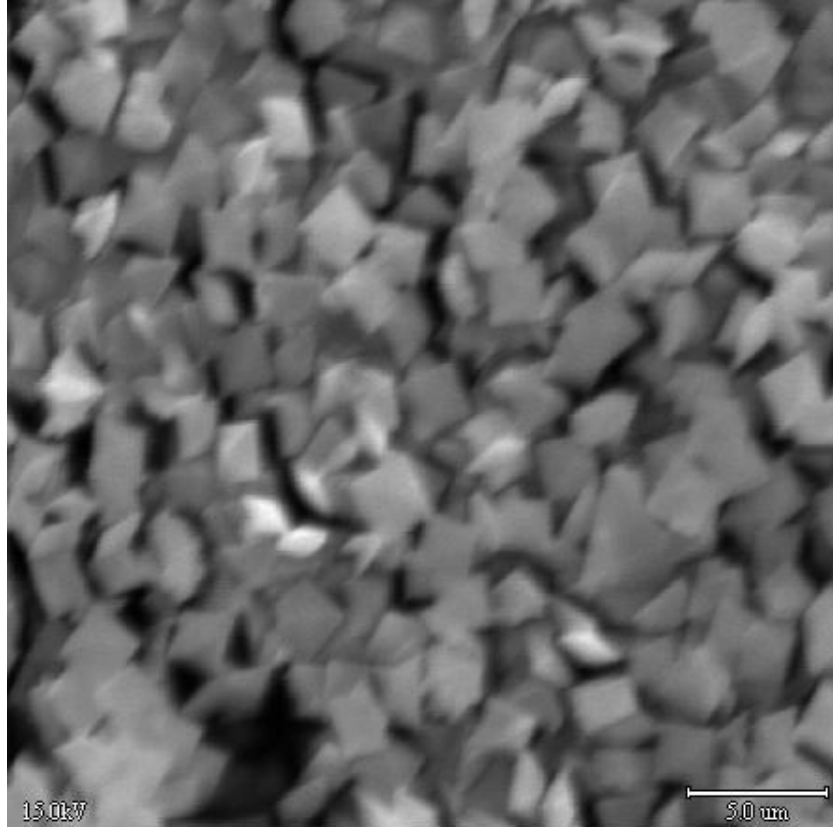
### 7.6 Tarama elektron mikroskobu ile yapılan analizlerin sonuçları

Tarama Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak kalsiyum oksalat ve farklı konsantrasyondaki ve farklı RO koşullarında KMI-15, KMI-20 ve KMI-25 varlığında elde edilen kristaller incelenerek şekil ve boyut bakımından karşılaştırılmıştır. Şekil 7.26'da RO=1 koşulunda KMI-15 polimerinin 1 mg/L konsantrasyonu varlığında elde edilmiş kristallerin SEM görüntüsü yer almaktadır. Polimersiz denemelerde elde edilmiş kristaller COM yapıdadır (Akyol, 2006).



Şekil 7.26 RO=1 koşulunda 1 mg/L KMI-15 varlığında kristal yapısının SEM görüntüsü (3500 büyütme)

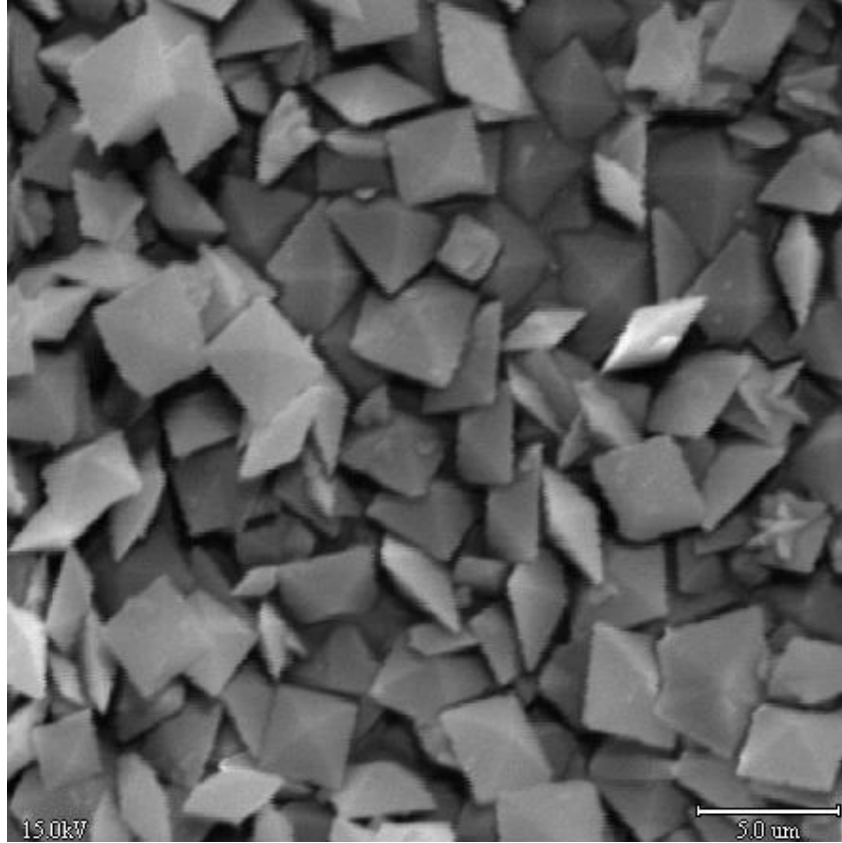
Şekil 7.26'ya göre 1 mg/L KMİ-15 varlığında morfoloji değişmiş ve COM yapısından COD yapısına geçiş olmuştur. Şekil 7.27'de ise yine RO=1 koşulunda ve 10 mg/L konsantrasyon değerinde KMİ-15 varlığındaki kristal görüntüleri yer almaktadır. Burada da morfolojinin etkilendiği ve COD yapısının oluştuğu gözlenmektedir.



Şekil 7.27 RO=1 koşulunda 10 mg/L KMİ-15 varlığında kristal yapısının SEM görüntüsü (3500 büyütme)

Her iki şekilde de oluşan kristaller tetragonal yapıdadır. RO=1 koşulunda 1 mg/L konsantrasyon değerinde KMİ-15 varlığında oluşan tetragonal COD kristal boyutları eni 2.423  $\mu\text{m}$  ve boyu 2.430  $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. 10 mg/L konsantrasyon değerinde KMİ-15 varlığında oluşan tetragonal COD kristal boyutları ise eni 1.622  $\mu\text{m}$  ve boyu 1.674  $\mu\text{m}$  olarak bulunmuştur.

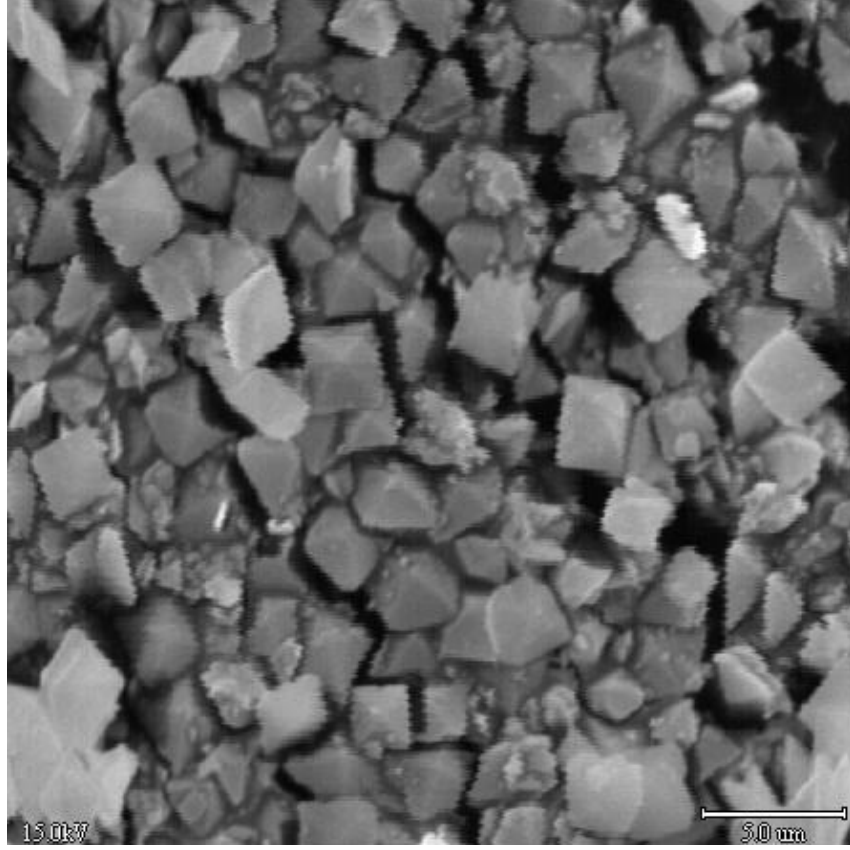
Artan konsantrasyon ile beraber kristal boyutunun küçüldüğü göze çarpmaktadır. Şekil 7.28’de RO=0.5 koşulunda 10 mg/L konsantrasyon değerinde ki KMİ-15 varlığında oluşmuş kristallerin, Şekil 7.29’da 20 mg/L konsantrasyon değerinde ki KMİ-15 varlığında oluşmuş kristallerin SEM görüntüsü yer almaktadır. RO=1 koşuluna benzer şekilde, COM kristal yapısından COD kristal yapısına geçiş olmuştur. Tetragonal yapıda COD kristali oluşmuştur.



Şekil 7.28 RO=0.5 koşulunda 10 mg/L KMİ-15 varlığında kristal yapısının SEM görüntüsü (3500 büyütme)

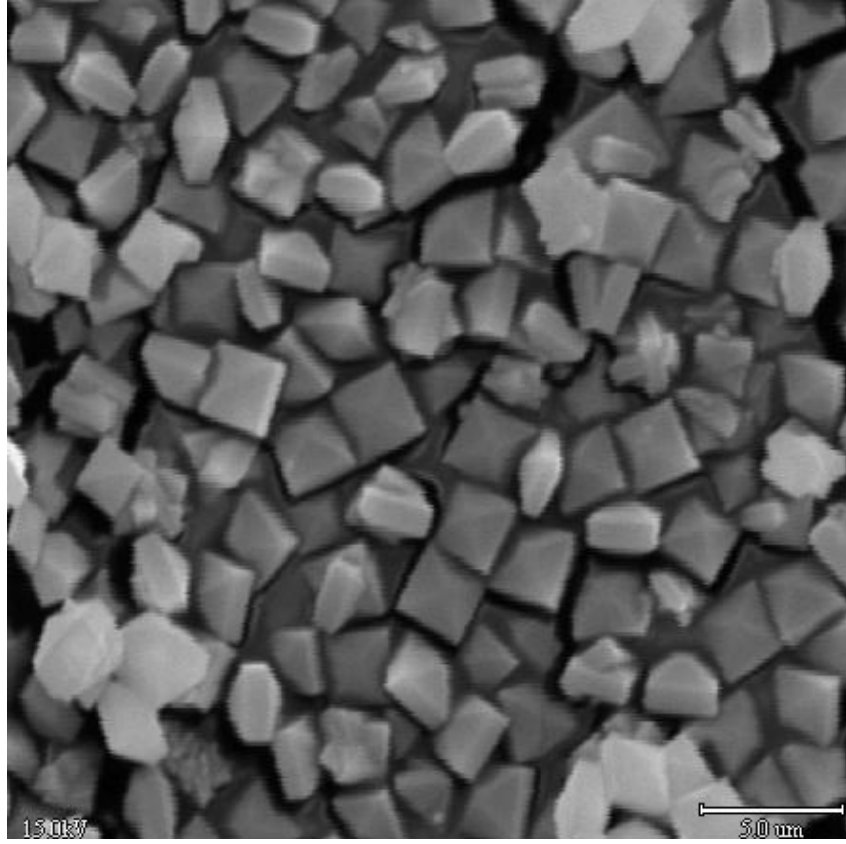
RO=0.5 koşulunda KMİ-15 varlığında 10 mg/L konsantrasyon değerinde oluşmuş tetragonal yapıdaki COD kristal boyutları, eni 2.932  $\mu\text{m}$  ve boyu 3.15  $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. Aynı koşulda 20 mg/L KMİ-15 varlığında oluşan tetragonal COD kristal boyutları ise, eni 1.960  $\mu\text{m}$  ve boyu 2.047  $\mu\text{m}$  olarak bulunmuştur. Artan konsantrasyon ile kristal boyutu küçülmüştür. RO=1 koşulunda ve 10 mg/L konsantrasyon değerindeki kristal boyutları dikkate alınır, aynı

konsantrasyon değerindeki KMİ-15 varlığında ve RO=0.5 koşulunda oluşan COD kristal boyutları RO=1 koşuluna göre daha büyüktür

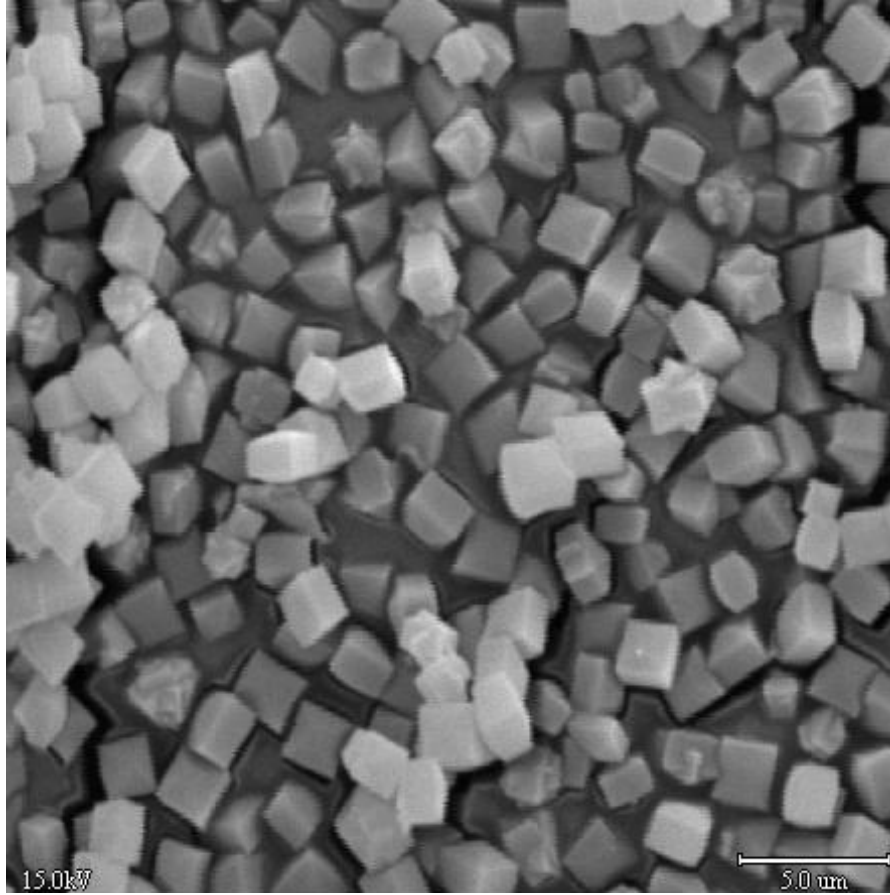


Şekil 7.29 RO=0.5 koşulunda 20 mg/L KMİ-15 varlığında kristal yapısının SEM görüntüsü (3500 büyütme)

RO=2 koşulunda KMİ-15 polimerinin 10 mg/L konsantrasyonu varlığında oluşan kristal yapı tetragonal COD kristal yapısıdır diğer RO koşullarında olduğu gibi burada da morfoloji değişmiştir. Şekil 7.30'da 10 mg/L konsantrasyon değerinde KMİ-15 polimerinin varlığında oluşmuş COD kristallerinin ve Şekil 7.31'de ise 20 mg/L konsantrasyon değerinde KMİ-15 polimerinin varlığında oluşmuş COD kristallerinin SEM görüntüsü yer almaktadır



Şekil 7.30 RO=2 koşulunda 10 mg/L KMİ-15 varlığında kristal yapısının SEM görüntüsü (3500 büyütme)



Şekil 7.31 RO=2 koşulunda 20 mg/L KMİ-15 varlığında kristal yapısının SEM görüntüsü (3500 büyütme)

RO=2 koşulunda KMİ-15 varlığında 10 mg/L konsantrasyon değerinde oluşmuş tetragonal yapıdaki COD kristal boyutları, eni 2.019  $\mu\text{m}$  ve boyu 2  $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. Bu koşulda bir L kalınlığı da meydana gelmiştir ve bu kalınlık ise 0.684  $\mu\text{m}$  olarak saptanmıştır. Aynı koşulda 20 mg/L KMİ-15 varlığında oluşan tetragonal COD kristal boyutları ise, eni 1.690  $\mu\text{m}$ , boyu 1.690  $\mu\text{m}$  ve L kalınlığı ise 0.629  $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. Konsantrasyon artışı kristal boyutlarında küçülmeye yol açmıştır.

SEM görüntüleri dikkate alındığında 10 mg/L konsantrasyon değeri için KMİ-15 varlığında üç RO koşulunda, en küçük kristal boyutu RO=1 koşulunda elde edilirken en büyük kristal boyutu ise RO=0.5 koşulunda elde edilmiştir.

## 8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Teorik olarak polimerlerin aşırı doymuş çözeltilerdeki kristalizasyon hızını azaltması aşağıdaki faktörlerle açıklanmaya çalışılmaktadır;

- Polimer çözeltisindeki kristal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturarak aşırı doygunluğu önlemesi
- Genel veya belirli kristal bölgelerine polimerin adsorpsiyonu
- Polimerin, aşırı doymuş çözeltinin iyonik gücünü değiştirerek çözünürlüğe etki etmesi (Akyol, 2000).

Kullanılan polimer konsantrasyonunun kalsiyum iyon konsantrasyonuna göre çok az miktarda olması, kalsiyum iyonuyla polimerin kompleks oluşturma olasılığının düşük olduğu ve yine polimerin bu konsantrasyonda çözeltinin iyonik gücünü değiştirmeyeceği düşünülmektedir (Akyol, 2000).

Yapılan çalışmalar sonrasında şu sonuçlara varılmıştır;

1. Karboksimetilasyon derecesinin artması ile beraber kristalizasyon prosesini geciktirmedeki etki artmıştır.
2. Konsantrasyon artması ile polimerin kristal oluşumunu önlemedeki etkisi de artmıştır.
3. Stokiyometrik olmayan reaktan oranları ile hazırlanan kristalizasyon çözeltisinde polimerler daha az etkili gözükmektedir.
4. KMİ-15 polimeri varlığında oluşan kristallerin SEM görüntülerine göre her üç reaktan oranında da morfoloji etkilenmiş ve COD yapısı oluşmuştur.
5. KMİ-15 polimeri varlığında oluşan kristallerin SEM görüntülerine göre artan konsantrasyon ile beraber kristal boyutları küçülmüştür.

**KAYNAKLAR**

- Akyol E., (2000), “Polimerik Katkı Maddelerinin Kalsiyum Sülfat Kristalizasyonuna Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Akyol E., (2006), “Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonuna Blok Kopolimerlerin Etkisi”, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Barclay L., (2005), “Inulin-Type Fructans May Enhance Calcium Absorption in Adolescents” , Medscape medical news.
- Bekum H.V. ve Besemer A.C., (2003), “Carbohydrates as Chemical Feedstock” , Chemistry for Sustainable Development 11: 11-21.
- Davey R.J., (1982), “The Role of Additives in Precipitation Processes”, Industrial Crystallization, 81:123-135.
- Demadis K.D, Raaijmakers H., Eysers M. ve Huau A., (2007), “Environmentally-friendly, highly-water soluble, carboxymethylinulinbased polymers for hardness chelation, scale inhibition and dispersion” conference, March 11th – 16th, 2007 Centro Stefano FransciniMonte Verità, Ascona Switzerland
- Johannsen F.R., (2002), “Toxicological profile of carboxymethyl inulin” , Food and Chemical Toxicology 41 : 49–59.
- Jung T., Kim W.S. ve Choi C.K., (2005), “Crystal Structure and Morphology Control of Calcium Oxalate Using Biopolymeric Additives in Crystallization”, Journal of Crystal Growth, 279:154-162.
- Kooijman L.M., Ganzeveld K.J., Manurung R.M. ve Heeres H.J., (2003), “Experimental Studies on the Carboxymethylation of Arrowroot Starch in Isopropanol-Water Media” , Starch/Stärke 55 : 495–503.
- Leite Toneli J.T.C. , Murr F.E.X., Martinelli P., Dal Fabbro I.M. ve Park K.J., (2006), “Optimization of a physical concentration process for inulin” , Journal of Food Engineering 80 : 832–838.
- Mavredaki E., Stathoulopoulou A., Neofotistou E. ve Demadis K.D., (2006), “Environmentally benign chemical additives in the treatment and chemical cleaning of process water systems: Implications for green chemical technology” , Desalination 210: 257–265.
- Michel B.B, Pons M.N, Vivier H. ve Rohani S., (1999), “The Study of Calcium Oxalate Precipitation Using Image Analysis”, Chemical Engineering Journal, 75:93-103.
- Molina D.L. , Navarro-Martínez M.D., Melgarejo F.R. , Hiner A.N.P. , Chazarra S. ve Rodríguez-Lopez J.S., (2005), “Molecular properties and prebiotic effect of inulin obtained from artichoke (Cynara scolymus L.)” , Phytochemistry 66 : 1476–1484.
- Mullin, J.W., (1993), Crystallization, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Nyvt J. ve Ulrich J., (1995), Admixtures in Crystallization, Weinheim-New York.

Raschka L. ve Daniel H., (2005), "Mechanisms underlying the effects of inulin-type fructans on calcium absorption in the large intestine of rats" , Bone 37 : 728–735.

Robert D. Cody, Anita M. Cody, Paul G. Spry ve Hyomin Lee., (2001), "Reduction of Concrete Deterioration by Ettringite Using Crystal Growth Inhibition Techniques", Department of Geological and Atmospheric Sciences Iowa State University.

Sarig S., Kahana F. ve Lehsem R., (1975), "Selection of Threshold Agents for Calcium Sulfate Scale Control on the Basis of Chemical Structure", Desalination, 17:215-229.

Sheehan, M.E., (1981), The Kinetics of Crystal Growth of Calcium Oxalate, Ph. D. Tezi, State University of New York at Buffalo.

Stevens C.V, Meriggi A ve Booten K., (2001), "Chemical Modification of Inulin, a Valuable Renewable Resource, and Its Industrial Applications", American Chemical Society volume 2, number 1 : 1-16.

Thongboonkerd V., Semangoen T. ve Chutipongtanate S., (2006), "Factors Determining Types and Morphologies of Calcium Oxalate Crystals: Molar Concentration, Buffering, pH, Stirring and Temperature", Clinica Chimica Acta, 367:120-131.

Verraest D.L , Peters J.A , Bekkum H.V ve Rosmalen G.M.V, (1995), "Carboxymethyl Inulin: A New Inhibitor for Calcium Carbonate Precipitation", Delft University of Technology.

Wang L., Zhang W., Qiu S.R., Zachowicza w.j., Guan X, Tang R., Hoyer J.R., De Yoreo J.J. ve Nancollas G.H., (2006), "Inhibition of calcium oxalate monohydrate crystallization by the combination of citrate and osteopontin", Journal of Crystal Growth 291 : 160–165.

Yu H., Sheikholeslami R. ve Doherty W.O.S., (2005), "Calcium oxalate crystallization in silica and sugar solutions-characterization of crystal phases and habits", Powder Technology 160: 2 – 6

## **İNTERNET KAYNAKLARI**

[1] <http://www.populermedikal.com/bobrektasi.asp>

[2] <http://www.piyaleform.com/index.asp?w=10014&l=1>

[3] <http://www.dora.biz/fibresweet/html/li.php>

[4] <http://www.patentgenius.com/patent/5777090.html>

[5] [http://www.senternovem.nl/mmfiles/eet\\_brochure\\_en\\_tcm24-171054.pdf](http://www.senternovem.nl/mmfiles/eet_brochure_en_tcm24-171054.pdf)

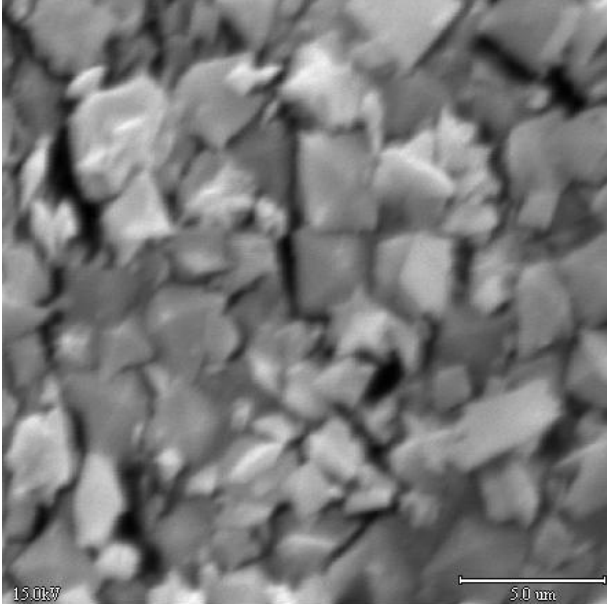
**EKLER**

Ek 1 RO=1 koşulunda oluşan kristallerin SEM görüntüleri

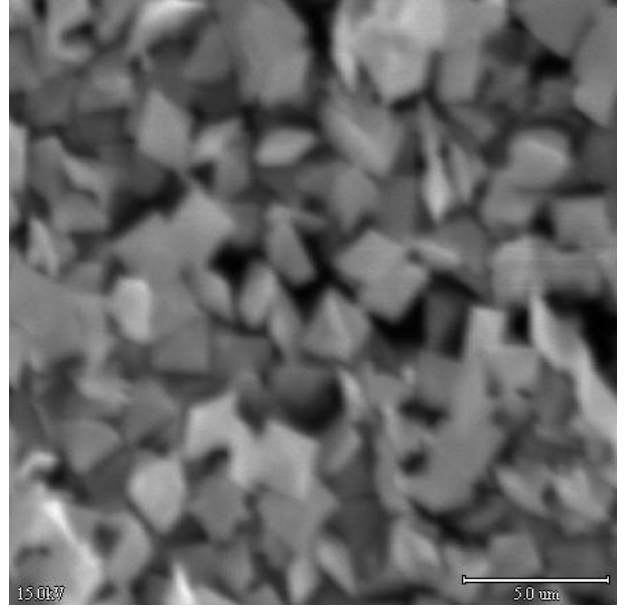
Ek 2 RO=0.5 koşulunda oluşan kristallerin SEM görüntüleri

Ek 3 RO=2 koşulunda oluşan kristallerin SEM görüntüleri

**Ek 1 RO=1 Koşulunda KMİ-15 polimerinin varlığında oluşan kristallerin 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri**

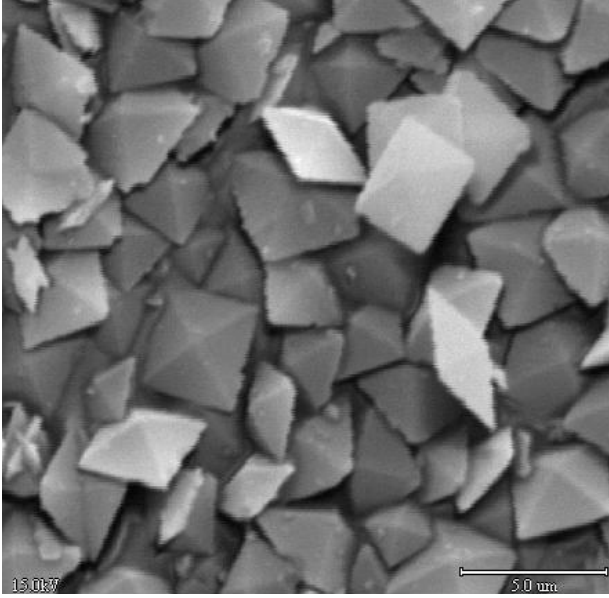


a) 10 mg/L konsantrasyon varlığında oluşan kristallerin SEM görüntüsü

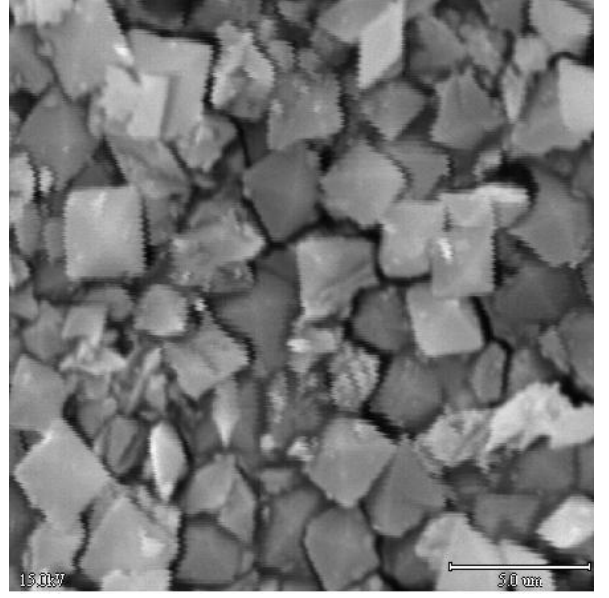


b) 20 mg/L konsantrasyon varlığında oluşan kristallerin SEM görüntüsü

**Ek 2 RO=0.5 Koşulunda KMI-15 polimerinin varlığında oluşan kristallerin 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri**

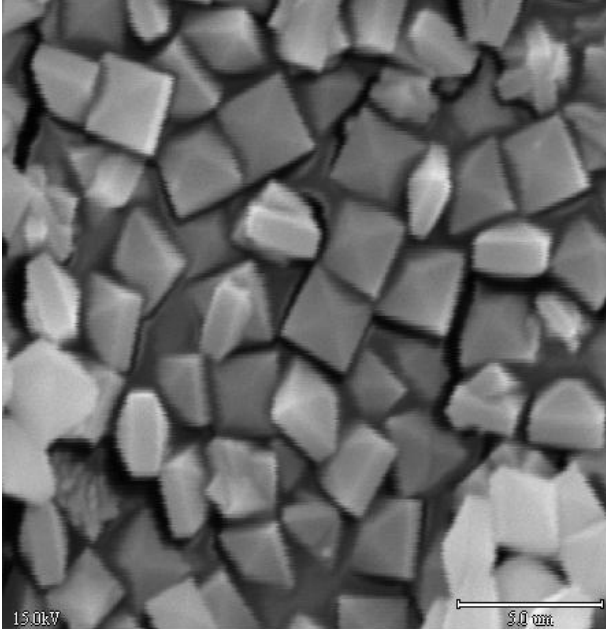


a) 10 mg/L konsantrasyon varlığında oluşan kristallerin SEM görüntüsü

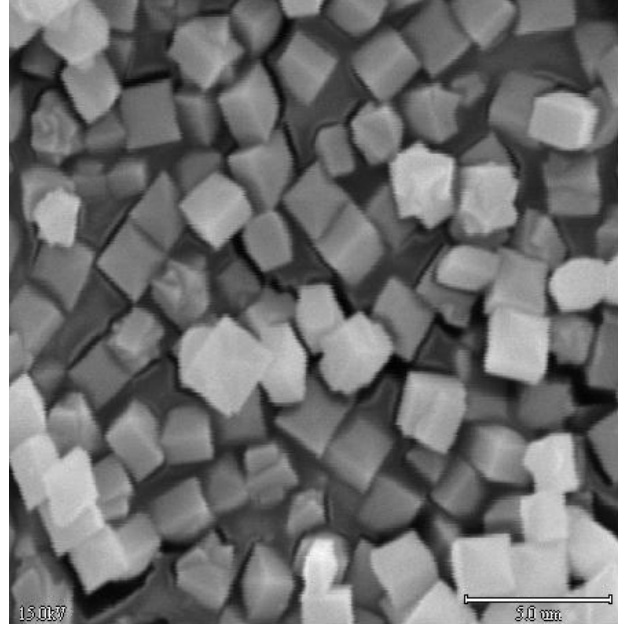


b) 20 mg/L konsantrasyon varlığında oluşan kristallerin SEM görüntüsü

**Ek 3 RO=2 Koşulunda KMI-15 polimerinin varlığında oluşan kristallerin 5000 kez  
büyütülmüş SEM görüntüleri**



a) 10 mg/L konsantrasyon varlığında  
oluşan kristallerin SEM görüntüsü



b) 20 mg/L konsantrasyon varlığında  
oluşan kristallerin SEM görüntüsü

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi	27.07.1982	
Doğum yeri	İstanbul/Sarıyer	
Lise	1996-2000	Özel Hekimoğlu Koleji
Lisans	2000-2004	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2005-	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

**Çalıştığı Kurumlar**

2005 – 2006	Dekokim San.Tic.LTD.ŞTİ.
2007-	Hobby Kozmetik A.Ş