



Araştırma Makalesi / Research Article

**THE EFFECT OF POLYELECTROLYTES ON CALCIUM OXALATE
CRYSTALLIZATION**

Emel AKYOL*, Mualla ÖNER

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

Geliş/Received: 09.08.2006 Kabul/Accepted: 23.01.2007

ABSTRACT

In this study, the effects of polyelectrolytes on the growth mechanism of the calcium oxalate monohydrate (COM) crystals, which have great importance both in industry and biomineralization have been investigated. The crystal growth experiments were carried out in aqueous solutions at 37 °C by the constant composition method. Polyacrylic acid and poly (ethylene glycol-block-acrylic acid) copolymer were used as additives. The results of the experiment show that the inhibition of crystallization rate depends on the nature of the polymer and its concentration. Polyelectrolyte effects were interpreted in terms of the adsorption of inhibitors onto the active growth sites on the crystal surface.

Keywords: Calcium oxalate monohydrate (COM), crystallization, biomineralization, polyelectrolytes, constant composition method.

PACS number/numarası: 81.10.Aj.

POLİELEKTROLİTLERİN KALSİYUM OKSALAT KRİSTALİZASYONU ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

ÖZET

Bu çalışmada, gerek endüstriyel gerekse biyomineralizasyon açısından kristalizasyon mekanizmasının araştırılmasında büyük önem taşıyan kalsiyum oksalat monohidrat (COM) kristallerinin büyüme mekanizmasına polielektrolitlerin etkisi incelenmiştir. Kristal büyüme deneyleri, sabit kompozisyon metodu kullanılarak 37 °C'de sulu çözelti içinde gerçekleştirildi. Polimerik katkı maddesi olarak poliakrilik asit (PAA) ve poli(etilen glikol-blok-akrilik asit) kopolimeri kullanıldı. Deney sonuçları kristalizasyon hızının yavaşlamasının polimerin yapısına ve konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermiştir. Polielektrolitler, konsantrasyon ve yapılarına bağlı olarak kristalizasyon hızını yavaşlatmıştır. Polielektrolitlerin etkisi kristal yüzeyindeki aktif büyüme bölgelerine engelleyicilerin adsorpsiyonu olarak açıklanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Kalsiyum oksalat monohidrat (COM), kristalizasyon, biyomineralizasyon, polielektrolitler, sabit kompozisyon metodu.

1. GİRİŞ

Kristal büyümesinin kontrolü ısı değiştiricilerde ve buharlaştırıcılarda istenmeyen kabuk oluşumunun önlenmesi, suyun saflaştırılması, biyolojik mineralizasyon gibi birçok alanda inceleme konusudur [1,2]. Katkı maddelerinin kristalizasyon kontrolünde büyük rol oynadığı bilinmektedir [3,4]. Biyomineralizasyonda inorganik kristaller organik doku matrisinin kontrolünde oluşmaktadır. Bu kontrol, çözeltide büyüyen kristalin bazı yüzeylerine bağlanma

* Sorumlu Yazar/Corresponding Autor: e-mail/e-ileti: eakyol@yildiz.edu.tr, tel: (212) 449 17 27

özelliğine sahip ve kristal büyümesini engelliyen maddelerle gerçekleştirilmektedir. Böylece bir gruba kristal yüzeyine bağlanmış ve diğer grubu çözelti içinde bulunan organik makro moleküllerin inorganik fazın özelliklerini etkileyebileceği ve kontrollü olarak birikmesini sağlayacağı düşünülmektedir [5]. Kalsiyum oksalat kristalizasyonunun önlenmesi amacıyla radikal polimerizasyonu ile üretilen EO-b-AA kopolimerlerinin kristalizasyona etkisi sabit kompozisyon metodu ile test edilmiştir. Sabit kompozisyon metodu kalsiyum oksalat kristalizasyon kinetiğinin incelenmesinde kullanılan yöntemlerden biridir. İlk katı fazın oluşumunun gözlemlendiği ve reaksiyon kinetiğinin incelendiği kristalizasyon proseslerinde bütün çözelti konsantrasyonlarının sabit kalmasını sağlamak, kristal büyüme hızının çok geniş bir aşırı doyumluk aralığında çalışılmasına olanak vermektedir. Bu metot özellikle kristal büyüme mekanizmasının incelenmesinde belirli bir aşırı doyumluk aralığında reaksiyonun derecesi çok değiştiğinden, çok gerekli olmaktadır [6].

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Kalsiyum Oksalat Monohidrat (COM) Aşı Kristallerinin Elde Edilmesi

Toz halindeki COM aşısı kristalleri eşit hacimli 0.2 mol/L kalsiyum klorür (CaCl_2) ve 0.2 mol/L sodyum oksalat ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) çözeltilerinin karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Kalsiyum klorür ve sodyum oksalat çözeltileri 75°C 'de sabit tutulan 600 ml saf su içine yaklaşık bir saatte damlalıklarla yavaş yavaş ilave edilmiştir. Manyetik karıştırıcı hızı 400 rpm'de sabit tutulmuştur. Ortamdaki CO_2 'yi uzaklaştırmak için sistemden sürekli azot gazı geçişi sağlanmıştır. İşlem tamamlandıktan sonra çözelti süzülüp elde edilen kristaller saf su ile yıkanmıştır. Kendi doyum çözeltisi ile 5 saat rifleks edilmiştir. Daha sonra 37°C 'de üç hafta yaşlanmaya bırakılmıştır. Yaşlanma işleminin tamamlanmasından sonra filtre edilerek oda sıcaklığında vakum ortamında kurutulmuş ve desikatörde saklanmıştır.

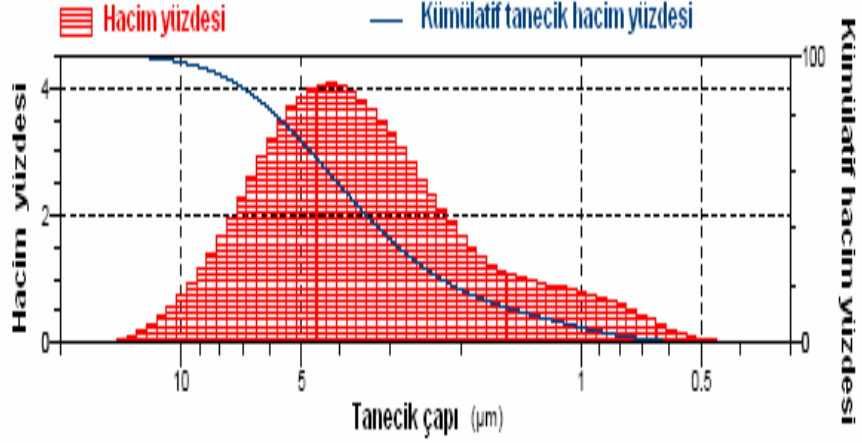
Elde edilen aşısı kristallerinin COM olduğu Philips marka Panalytical X'Pert Pro model X-Işınları difraktometre cihazı ile doğrulanmıştır. Aşısı kristallerinin kristal yapısının 20-0231 JCPDS kodlu "Whewellite" isimli kalsiyum monohidratın (COM) pikleriyle birebir uyum gösterdiği görülmüştür. COM aşısı kristallerinin BET yüzey analizi European Micrometrics Analysis Service'de Demo Gemini V1.03 cihazı ile tanecik boyut dağılımı ise European Material Analysis Service'de Saturn DigiSizer 5200 V1.10 cihazı ile yapılmıştır. Elde edilen aşısı kristallerinin tek noktalı birim yüzey analizi ile spesifik yüzey alanı $5.15 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuş ve Çizelge 1'de verilmiştir. Kristallerin boyut dağılımı ise Çizelge 2 ve Şekil 1'de verilmektedir. Düzgün bir dağılım gösteren kristallerin ortalama tanecik boyutu $4.08 \mu\text{m}$ 'dir. COM aşısı kristallerinin ve sabit kompozisyon metodu ile elde edilen kristallerin SEM fotoğrafları Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'ndeki JEOL 5910 LV Model tarama elektron mikroskopundan alınmıştır. Aşısı kristallerinin SEM'leri incelendiğinde COM aşısı kristallerinin monoklinik prizmatik yapıda olduğu görülmektedir. Kristallerin boyu yaklaşık $2.05 \mu\text{m}$, eni $0.66 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür (Şekil 7).

Çizelge 1. COM aşısı kristallerinin spesifik yüzey alanı

	Spesifik Yüzey Alanı (m^2/g)	% Standart Sapma
COM Aşısı Kristalleri	5.15	± 0.0170

Çizelge 2. COM aşısı kristallerinin tanecik boyut dağılımı istatistikleri

Ortalama Boyut Çapı (μm)	% Standart Sapma	Medyan (μm)	Medyan % Standart Sapması
4.08	0.015	3.73	0.007



Şekil 1. COM aşı kristallerinin tanecik boyut dağılımı

2.2. Kristalizasyon Deneyleri

Sabit kompozisyon deneylerinde kristalizasyon reaksiyonu sırasında aşırı doymuş çözeltinin aktivitesi deney süresince ilave edilen titrasyon çözeltileri ile sabit tutuldu. Kalsiyum oksalat aktivitesinde herhangi bir değişikliği önlemek için iyonik kuvvet NaCl ile 0.1 M'ye ayarlandı. Tüm deneyler aynı kalsiyum oksalat aktivitesinde gerçekleştirildi. COM kristallerinin büyüme kinetiğinin incelendiği kristalizasyon deneyleri 1 litre hacimli çift cidarlı bir reaksiyon kabında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık $37 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'de sirkülasyonlu soğutmalı su banyosu (Polyscience) yardımı ile sabit tutulmuş, karıştırma manyetik karıştırıcı (Heidolph MR3001 K) ile sağlanmıştır. Karıştırma hızı ~ 400 rpm'de tutulmuştur. Deneylerde kullanılmak üzere haftalık hazırlanan reaksiyon çözeltileri, titrasyon çözeltileri ve polimer çözeltileri önceden mavi süzgeç kağıdından filtre edilmiştir. Polimer çözeltileri çözünmenin tam olabilmesi için ultrasonik banyo (Bandelin, Sonorex Super RK 255 H) kullanılarak hazırlanmıştır. Çökme deneylerinin gerçekleştirildiği aşırı doymuş çözelti eşit miktarda (4.6×10^{-4} M) CaCl_2 ve $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltilerinin karıştırılması ile elde edilmiştir. Çözeltilerin molariteleri yarı kararlı (metastable) bölge içinde olacak şekilde seçilmiştir. Çözeltinin iyonik kuvvetin istenen değerde olması için çözeltilere NaCl ilave edilmiştir. Daha sonra belirli miktarda COM aşı kristali (karakterizasyonu önceden yapılmış) çözeltilere ilave edilmiştir. Yarı kararlı bölgede çalışıldığından kristal büyümesi çözeltilere ilave edilen aşı kristal üzerinden yürümektedir. Polimer etkisinin gözlemlendiği deneylerde aynı yöntem uygulanmış ve polimer çözeltisi $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisi ile birlikte reaksiyon kabına ilave edilmiştir. Ortamdaki CO_2 'i uzaklaştırmak için sistemden sürekli azot gazı geçişi sağlanmıştır. Çözelti iletkenliğinin sabitlenmesi için bir süre beklenmiştir. Polimer varlığında ve polimersiz gerçekleştirilen deneylerde çökme deneyinin gözlemlendiği çözeltinin iletkenliği, pH'ı, sıcaklığı ve kalsiyum iyon miktarı (Radiometer, pH-Stat Titrator PHM290) sürekli kontrol edilmiştir. Çözeltinin pH değeri pH elektrodu (pH-elektrodu, Metler Toledo InLab413), kalsiyum iyon miktarı ise, referans elektrodun (Radiometer, Ref 201) eşlik ettiği özel kalsiyum iyon seçici elektrod (Radiometer, ISE-K-CA) ile ölçülmüştür. Kristalizasyon prosesi boyunca çöken iyonların çözelti bileşimini değiştirmesi sebebiyle çözeltinin iyonik gücü değişmiştir. Sabit bileşim kontrollü kristalizasyon prosesinin gerçekleştirildiği deneylerde, çökmenin gözlemlendiği çözeltilere, reaksiyon süresince çöken serbest iyonların karşılığında bilgisayardan (Pentium 166 MMX, 32 MB Ram) gelen komutlara göre iki otomatik büret (ABU901) ile titrant ilave edilmiştir. Kalsiyum konsantrasyonunun ilk okunan kalsiyum konsantrasyon değerinden sapmasını

The Effect of Polyelectrolytes on Calcium Oxalate ...

göre bilgisayardan büretlere aç veya kapa komutu gönderilir. Bu işlem kullanılan bilgisayar yazılımı ile sağlanmıştır. Atomik Absorpsiyon cihazı ile kalsiyum konsantrasyonunun deney süresince değişmediği doğrulanmıştır. İlave edilen titrantların hacminden COM kristallerinin büyüme hızları hesaplanmıştır.

Titrant konsantrasyonları aşağıdaki gibi belirlenmiştir:

1. Büret : Kalsiyum çözeltisi: $C[Ca]_t+2[Ca]_t$ (mol/L) kalsiyum klorür
2. Büret : Oksalat çözeltisi: $C[Ox]_t+2[Ox]_t$ (mol/L) sodyum oksalat

Burada C aşırı doygunluk sabiti gibi çökme hızına bağlı bir sabittir ve önceki çalışmalardan kalsiyum iyon seçici elektrodunun yanıt zamanı baz alınarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada C değeri 10^3 'dur ve $[Ca]_t=[Ox]_t$ 'dur [7]. İyonik kuvvet sodyum klorür çözeltisi ile 0.1'de sabit tutulmuştur. Polimerli veya polimersiz tüm sabit kompozisyon deneylerinde pH 6.0-6.3 arasında değişmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Kristalizasyon Deneylerinde COM Kristallerinin Büyüme Hızının Hesaplanması

Kristal büyümesinin aşırı kristal üzerinden gerçekleştirildiği kristalizasyon deneylerinde çökmenin gözlemlendiği çözeltiye zamanla eklenen titrant hacminden COM kristallerinin büyüme hızları hesaplanmıştır. Deneyler esnasında eklenen titrant hacimleri kaydedilmiş ve ilave edilen hacimlerin zamanla değişim grafikleri çizilmiştir. Kristalizasyon deneylerinde aşırı kristali üzerinde büyüyen COM kristallerinin büyüme hızı, çizilen grafiklerden bulunan eğim değerleri kullanılarak eşitlik (1) ile hesaplanmıştır [8].

$$R_{COM} = \left(\frac{(dV/dt) C_{titrant}}{m_{aşırı kristal} SA_{aşırı kristal}} \right) \quad (1)$$

R_{COM} : COM kristalizasyon hızı (mol/m²dak), dV/dt : Reaksiyon çözeltisine dakikada ilave edilen titrant hacmi (mL/dak), $C_{titrant}$: Titrant konsantrasyonu (mol/mL), $m_{aşırı kristal}$: Çözeltiye katılan aşırı kristal miktarı (g), $SA_{aşırı kristal}$: Çözeltiye katılan aşırı kristalin spesifik yüzey alanı (m²/g)

Deney başlangıcı ile titrant çözeltisinin ilk ilave edildiği zaman aralığı gecikme zamanı (t_{ind}) olarak alınmıştır.

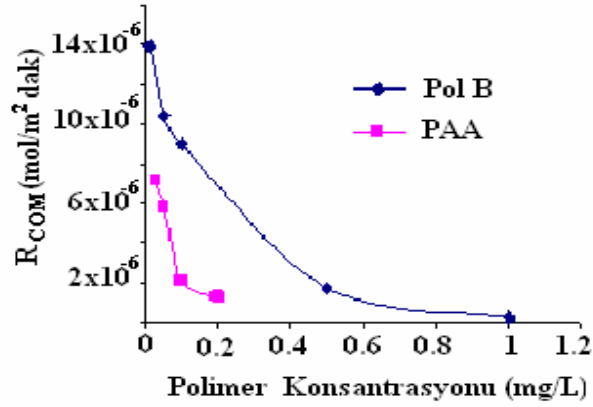
3.2. Polimerlerin Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonuna Etkisi

Poliakrilik asit (PAA) (M_n :5000) ve etilen oksit-blok-akrilik asit kopolimeri (EO-b-AA, Polimer B) (M_n :3700) varlığında gerçekleştirilen, COM aşırı kristali üzerinden kristal büyümesi deneylerinde elde edilen hız değerleri Çizelge 3'de verilmiştir. Çizelge 3 incelendiğinde PAA homopolimerinin ve B polimerinin çok az miktarının bile kristal büyüme hızını oldukça yavaşlattığı görülmüştür. 0.05 mg/L PAA ilavesi kristalizasyon hızını % 75 azaltırken, aynı miktar polimer B ilavesi % 60 kadar azaltmıştır. Polimer konsantrasyonu arttıkça etkide artmıştır. 0.2 mg/L PAA ilavesi ile kristalizasyon hızı % 95 azalmıştır. 1 mg/L polimer B ilavesi ise hızı % 99 azaltmıştır. Kullanılan polimerik katkı maddeleri yalnız kristalizasyon hızında değil kristalizasyonun başlama süresinin gecikmesinde de etkili olmuşlardır. Polimer B konsantrasyonu 0.05 mg/L'den 1 mg/L'ye artırıldığında gecikme zamanı 143 dakikadan 450 dakikaya çıkmıştır. Benzer şekilde PAA homopolimer konsantrasyonu 0.025 mg/L'den 0.2 mg/L'ye çıktığında gecikme zamanı 56 dakikadan 348 dakikaya çıkmıştır.

Polimer konsantrasyonunun COM kristal büyüme hızına etkisi Şekil 2'de gösterilmektedir. Polimer varlığının kristal büyüme hızını yavaşlatması, polimerin kristal yüzeyine adsorbe olması ile açıklanmaktadır [9].

Çizelge 3. PAA homopolimeri ve B polimerinin kristalizasyona etkisi

Polimer	Polimer Konsantrasyonu (mg/L)	R _{COM} (mol/m ² dak)	t _{ind} (dak.)	Hız Değerinde Azalma %
-	-	2.26x10 ⁻⁵	-	-
PAA	0.025	7.08x10 ⁻⁶	56	69
	0.05	5.74x10 ⁻⁶	204	75
	0.1	2.09x10 ⁻⁶	302	91
	0.2	1.20x10 ⁻⁶	348	95
Pol B	0.01	1.39x10 ⁻⁵	-	38
	0.05	1.04x10 ⁻⁵	143	54
	0.1	9.00x10 ⁻⁶	288	60
	0.5	1.67x10 ⁻⁶	367	93
	1	1.92x10 ⁻⁷	450	99



Şekil 2. Polimer konsantrasyonunun COM kristal büyüme hızına etkisi

3.3. Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonuna Aşırı Doymunluğun Etkisi

Sulu sistemlerle ilgili çalışmalarda çeşitli hesaplamaların yapılmasında kullanılan uygulaması kolay, kimyasal denge modelleme sistemi programı (MINEQL+) [10] kullanılarak farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum oksalat çözeltilerinin dengeleri incelenmiştir. İlgili deneysel şartlardaki çözeltilerin Gibbs serbest enerji değişimi, çözelti aşırı doymunluğu, doymunluk indeksi ve relatif aşırı doymunluk değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4' de verilmiştir.

Çizelge 4. Farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum oksalat çözeltilerinin MINEQL+ programı ile incelenmesi (T_{Ca}/T_{Ox}=1, T_{NaCl}=0.1 mol/l, 0.1g/L polimer B, T=37 °C)

T _{Ca} x10 ⁴ (mol/L)	R _{COM} (mol/m ² dak)	t _{ind} (dak.)	ΔG (kJ/mol)	SI	Ω	σ
4	4.99 x 10 ⁻⁶	380	2.1987	0.741	5.5080	1.3469
4.6	9 x 10 ⁻⁶	288	2.5459	0.858	7.2110	1.6853
5	1.12x 10 ⁻⁵	206	2.7447	0.925	8.4139	1.9606
5.5	1.24 x 10 ⁻⁵	143	2.9732	1.002	10.0461	2.1695
6	1.54 x 10 ⁻⁵	104	3.1838	1.073	11.8304	2.4395
6.5	1.95 x 10 ⁻⁵	61	3.3737	1.137	13.7088	2.7025

The Effect of Polyelectrolytes on Calcium Oxalate ...

Burada, Ω çözelti aşırı doymunluğudur ve eşitlik (3) ile verilmektedir.

$$\Omega = \frac{IP}{K_{sp}} \quad (2)$$

K_{sp} : Termodinamik çözünürlük çarpımı, IP : iyonik çarpım, Doymunluk indeksi ifadesi eşitlik (4) ile verilmiştir.

$$SI = \log \Omega = \log \left(\frac{IP}{K_{sp}} \right) \quad (4)$$

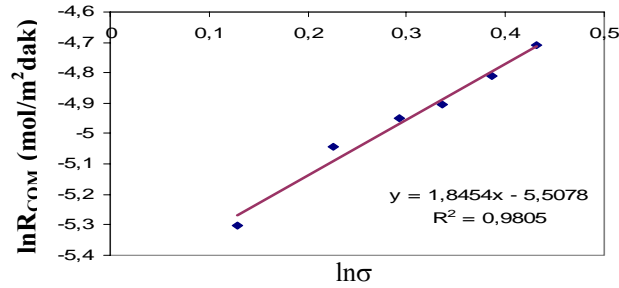
Doymunluk indeksi, SI değeri eğer negatif ise; sistem doymunluğun altında, sıfır ise; sistem katı ile dengede, pozitif ise; sistem aşırı doymun durumdadır.

Bulunan aşırı doymunluk değerleri ile eşitlik (5) kullanılarak kristalizasyon prosesinin mertebesi bulundu.

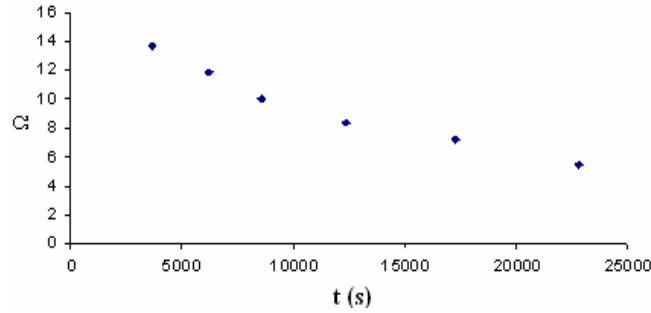
$$R_{COM} = k\sigma^n \quad (5)$$

(5) eşitliğinin logaritması alınıp $\ln R_{COM}$ ile $\ln \sigma$ arasında grafik çizilirse çıkan eğrinin eğimi bize n değerini verir. Şekil 3'de relatif aşırı doymunluğa karşı COM kristalizasyon hızının değişimi görülmektedir. Doğrunun eğiminden $n=1.8454 \pm 2$ bulunur. Literatürde de kalsiyum oksalat monohidrat kristal büyüme kinetiğinin genellikle ikinci dereceden ve yüzey reaksiyon kontrollü olduğu kabul edilmektedir [11,12].

Çözelti aşırı doymunluğun gecikme zamanına etkisi Şekil 4'de verilmektedir. Gecikme zamanı aşırı doymunlukla ters orantılı olarak artmaktadır.



Şekil 3. Relatif aşırı doymunluğun COM kristalizasyon hızına etkisi ($T_{Ca}/T_{OX}=1$, $T_{NaCl}=0.1$ mol/l, 0.1g/L polimer B, $T=37$ °C)



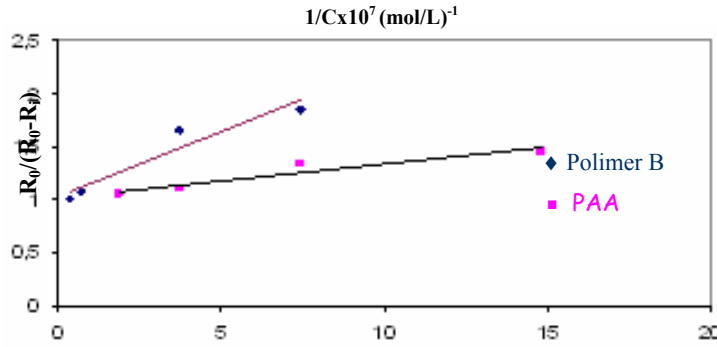
Şekil 4. Çözelti aşırı doymunluğunun gecikme zamanına etkisi

3.4. Kinetik Sonuçların Langmuir Adsorpsiyon Modeline Uydurulması

Kalsiyum oksalat kristalizasyonuna katkı maddelerini etkisi çok sayıda araştırmacı tarafından incelenmiştir. Araştırmacılar inhibitörün kristalizasyonu engelleyici etkisini kristal yüzeyindeki aktif büyüme bölgelerine adsorpsiyonu olarak açıklamışlar ve kinetik sonuçların Langmuir adsorpsiyon modeline uygunluğunu göstererek bunu doğrulamışlardır [13]. Polimerlerin kristalin aktif büyüme bölgelerine adsorpsiyonu ile kristalizasyonu engellediğini ifade eden eşitlik (6) kullanılarak düşük polimer konsantrasyonlarında $R_0/(R_0-R_i)$ ile $1/C_i$ arasında grafik çizilirse aralarında lineer bir bağıntı olduğu görülür (Şekil 5).

$$\frac{R_0}{R_0 - R_i} = 1 + \frac{1}{k_{\text{aff}}} \frac{1}{C_i} \quad (6)$$

Burada; R_0 : İnhibitörsüz kristalizasyon hızı, R_i : İnhibitör varlığında kristalizasyon hızı, C_i : Polimer konsantrasyonu ve k_{aff} : afinite sabiti

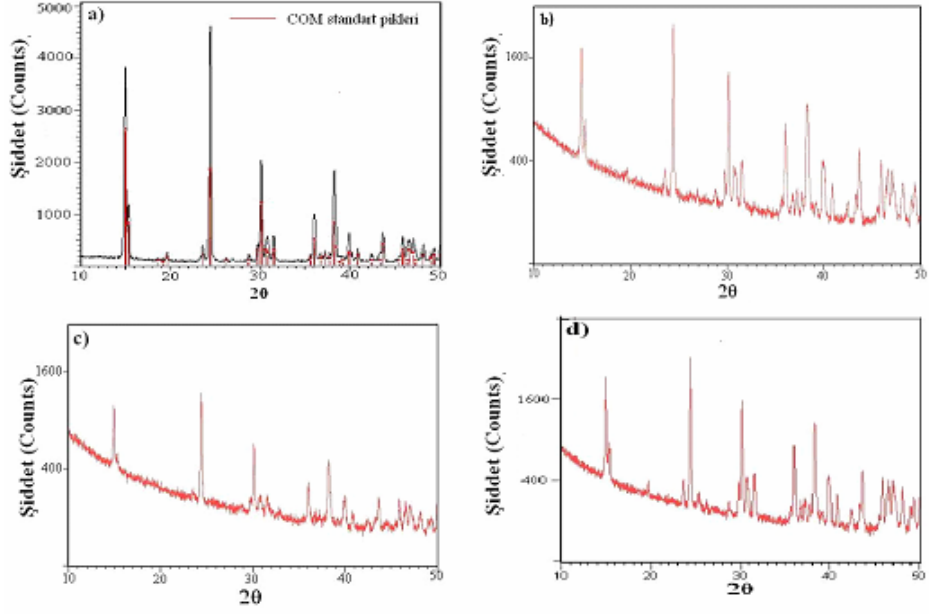


Şekil 5. Langmuir adsorpsiyon modeline göre COM kristalizasyonuna polimer konsantrasyonunun etkisi

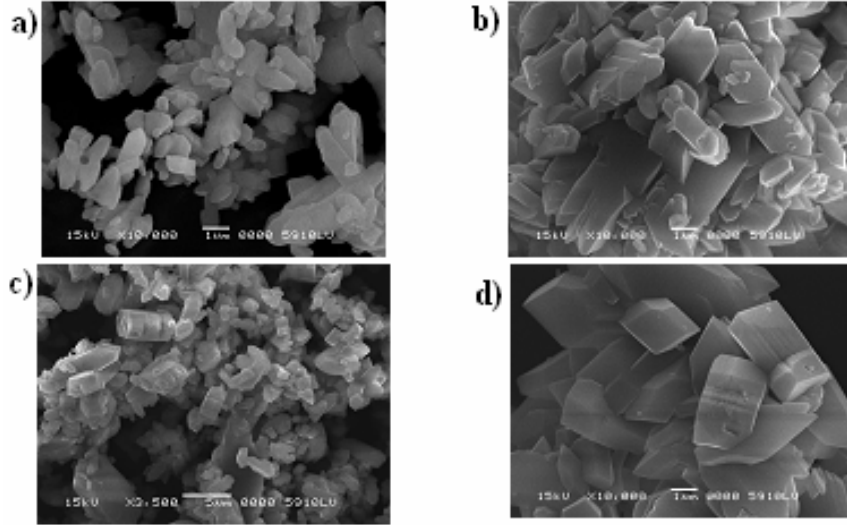
3.5. Kristallerin Karakterizasyonu

Aşı kristalleri ve polimer varlığında ve yokluğunda elde edilen kristallerin XRD incelemesi sonucu elde edilen tüm kristallerin monohidrat yapıda olduğu görülmüştür. Kristallere ait XRD diyagramları Şekil 6'da verilmektedir.

Aşı kristalleri ve polimer varlığında ve yokluğunda elde edilen kristallerin SEM resimleri Şekil 7'de verilmektedir. Polimer varlığında ve yoklupunda elde edilen kristallerin SEM fotoğrafları incelendiğinde polimer B'nin kristal şeklinde değişiklik yapmadığı fakat kristal oyutlarını küçülttüğü, PAA homopolimeri varlığında ise monoklinik ve tetragonal yapı bir arada bulunduğu gözlenmiştir.



Şekil 6. Kristallere ait XRD Diyagramları a) COM aşı kristalleri, b) Katkı maddesi olmadan elde edilen kristaller, c) Polimer B varlığında elde edilen kristaller, d) PAA homopolimeri varlığında elde edilen kristaller



Şekil 7. Kristallere ait SEM Fotoğrafları Diyagramları a) COM aşı kristalleri, b) Katkı maddesi olmadan elde edilen kristaller, c) Polimer B varlığında elde edilen kristaller, d) PAA homopolimeri varlığında elde edilen kristaller

4. SONUÇ

COM aşısı kristali üzerinden kristallerin büyüdüğü sabit kompozisyon deneyleri değerlendirildiğinde kullanılan PAA homopolimerinin ve B kopolimerinin çok az miktarının bile kristal büyüme hızını oldukça yavaşlattığı görülmüştür. Polielektrolitler yavaşlatma etkisinin yanında kristalizasyonun başlama süresinin gecikmesinde de etkili olmuşlardır. Polimerlerin kristalin aktif büyüme bölgelerine adsorpsiyonu ile kristalizasyonu engellediği düşünülerek, kristalizasyon hızının polimer konsantrasyonu ile değişimi Langmuir adsorpsiyon modeli ile açıklanmıştır. Langmuir adsorpsiyon modelinden hesaplanan afinite sabitlerine göre PAA homopolimerlerinin blok kopolimere göre daha iyi bir engelleyici olduğu söylenebilir. Sonuç olarak, bu çalışmada kullanılan PAA homopolimeri ve sentezlenen akrilik asit içerikli blok kopolimerleri COM kristalizasyon hızını azalttığı, kristal boyutunu düşürdüğü için kalsiyum oksalat kristalizasyonunu engelleyici olarak kullanılabilir.

5. SEMBOLLER

C_i	Polimer Konsantrasyonu
C_{titrant}	Titrant Konsantrasyonu
IP	İyonik Çarpım
k	Reaksiyon Hız Sabiti
K_{aff}	Afinite Sabiti
$m_{\text{aşısı kristal}}$	Çözeltiye Katılan Aşısı Kristal Miktarı
n	Reaksiyon Mertebesi
R_{COM}	Kalsiyum Oksalat Monohidrat Kristalinin Büyüme Hızı (mol/m ² dk)
R_i	İnhibitör Varlığında Kristalizasyon Hızı
R_0	İnhibitörsüz Kristalizasyon Hızı
$SA_{\text{aşısı kristal}}$	Çözeltiye Katılan Aşısı Kristalin Spesifik Yüzey Alanı
SI	Doygunluk İndeksi
T	Sıcaklık
T_{Ca}	Toplam Kalsiyum İyon Miktarı
T_{Ox}	Toplam Oksalat İyon Miktarı
t_{ind}	Gecikme Zamanı
t	Zaman
V	Titrant Hacmi
ΔG	Gibbs Serbest Enerji Değişimi
σ	Relatif Aşırı Doymuluk İndeksi
Ω	Çözelti Aşırı Doymuluğu

KAYNAKLAR

- [1] Nyvlt, J. ve Ulrich, J., *Admixtures in Crystallization*, Weinheim-New York, 1995.
- [2] Cody, A. M. ve Cody, R.D., (1994), "Calcium oxalate trihydrate phase control by structurally-specific carboxylic acids", *Journal of Crystal Growth*, 135:235-245, 1994.
- [3] Akyol, E., Bozkurt, A. ve Öner, M., "The Effects of Polyelectrolytes on the Inhibition and Aggregation of Calcium Oxalate Crystallization", *Polymers for Advanced Technologies*, 17:58-65, 2006.
- [4] Öner, M., Doğan, Ö. ve Öner, G., "The Influence of Polyelectrolytes Architecture on Calcium Sulfate Dihydrate Growth Retardation", *Journal of Crystal Growth*, 186, 327-347, 1998.
- [5] Westbroek, P., ve DE Jong, E.W., *Biominerallization and Biological Metal Accumulation*, D. Reidel, 1989.
- [6] Dalas, E., Kallitsis, J.K. ve Koutsoukos, P.G., (1991), "Crystallization of Hydroxyapatite

The Effect of Polyelectrolytes on Calcium Oxalate ...

- on Polymers”, *Langmuir*, 7(8):1822-1826, 1991.
- [7] Bouropoulos, N., Bouropoulos, C., Klepetsanis, P.G., Melekos, M., Barbalias, G. ve Koutsoukos, P.G., “ A Model System for the Investigation of Urinary Stone Formation”, *British Journal of Urology*, 78:169-175, 1996.
- [8] Reddy, M.M. ve Hoch, A.R., “Calcite Crystal Growth Rate Inhibition by Aquatic Humic Substances”, *Advances in Crystal Growth Inhibition Technologies*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 107-121, 2000.
- [9] Koutsopoulos, S., Pierri, E., Dalas, E., Tzavellas, N. ve Klouras, N., “Effect Ferricenium Salts on the Crystal Growth of Hydroxyapatite in Aqueous Solution”, *Journal of Crystal Growth*, 218: 353-358, 2000.
- [10] MINEQL+ Chemical Equilibrium Modeling System, Version 4.0, Environmental Research Software, 1998.
- [11] Millan, A., Sohnle, O. ve Grases, F., “The Influence of Crystal Morphology on the Kinetics of Growth of Calcium Oxalate Monohydrate”, *Journal of Crystal Growth*, 179 (1-2):231-239, 1997.
- [12] Akyol, E., Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonuna Blok Kopolimerlerin Etkisi, Doktora Tezi, YTÜ, 2006.
- [13] Sheehan, M.E., The Kinetics of Crystal Growth of Calcium Oxalate, Ph. D. Tezi, State University of New York at Buffalo, 1981.