

## **İYONOMERİK ALJİNİK ASİT MEMBRANLARIN SODYUM KLORÜR, ÜRE, KREATİNİN GEÇİRGENLİKLERİ**

Oya ŞANLI\*, Gülsen ASMAN

*Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 06500 Beşevler-Ankara,  
TÜRKİYE*

### **ÖZET**

Bu çalışmada aljinik asit (AA) kullanılarak membranlar hazırlanmış ve diyaliz işlemlerinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Aljinik asidin sodyum tuzundan elde edilen membranlar,  $Zn^{2+}$  ve  $Al^{3+}$  iyonları içeren çözeltiler kullanılarak modifiye edilmiş, diyaliz yöntemi ile, sodyum klorür (NaCl), üre ( $CN_2H_4O$ ) ve kreatinin ( $C_4N_3H_6O$ ) geçirgenlikleri incelenmiştir. Sodyum klorür ve kreatinin için,  $Zn^{2+}$  iyonu içeren membranlarda yüksek geçirgenlik değerleri gözlenirken, üre geçirgenliğinin AA membranlarda daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

*Anahtar Kelimeler : Aljinik asit, membran, diyaliz, geçirgenlik, sodyum klorür, üre, kreatinin*

## **SODIUM CHLORIDE, UREA AND CREATININE PERMEABILITIES OF IONOMERIC ALGINIC ACID MEMBRANES**

### **ABSTRACT**

In this study membranes were prepared from alginic acid(AA) and their performance in dialysis processes was investigated. Membranes prepared from the sodium salt of AA were modified by using solutions containing  $Zn^{2+}$  and  $Al^{3+}$  ions. Permeability of sodium chloride (NaCl), urea ( $CN_2H_4O$ ) and creatinine ( $C_4N_3H_6O$ ) were determined by using dialysis method. Zinc ion containing membranes showed high permeability for sodium chloride and creatinine whereas the permeability of urea was found to be high in the case of AA membranes.

*Key Words : Alginic acid, membrane, dialysis, permeability, sodium chloride, urea, creatinine*

### **1.GİRİŞ**

Membran proseslerinde ayırma, membran ara fazından kimyasal türlerin seçimli aktarımına dayanır. Bu proseslerden biri olan diyaliz, birbirinden yarı geçirgen zarla ayrılan iki sıvı arasında istenen türlerin transferidir (1,2). Transfer edilen maddelerin molekül kütlelerinin önemli bir faktör olduğu ve genellikle düşük molekül kütleli maddelerin yüksek molekül kütleli maddelerden ayrılması amacıyla kullanılan diyaliz yöntemi, böbreğin yerini alabilecek membran türleri geliştirilerek, üre, kreatinin, fosfatlar ve ürik asit gibi insan vücudu için zararlı maddelerin ayrılması amacıyla sıklıkla

kullanılmaktadır (3). Bu konuda literatürde de çeşitli çalışmalar yapılmıştır (4, 5, 6, 7, 8).

Şanlı ve Aras (4) poli(metakrilat-metakrilik asit) kopolimerinden ve bu polimerin  $Zn^{2+}$  ve  $Li^+$  iyonomerlerinden diyaliz amaçlı membranlar hazırlamışlar sodyum klorür, kreatinin ve üre geçişlerini incelemişlerdir.

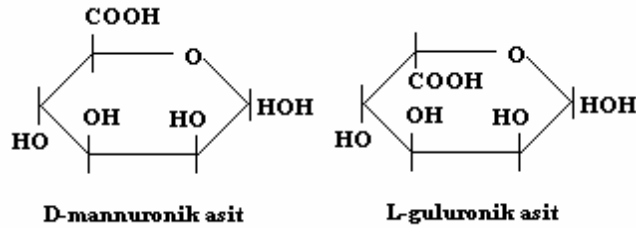
Bdair ve arkadaşları (5) poli(metilmetakrilat-metakrilik asit) kopolimeri kullanarak  $Na^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  ve  $Al^{3+}$  iyonomer membranlar hazırlamışlar ve sodyum klorür, kreatinin ve üre geçirgenliklerini incelemişler, membranlardan geçişin iyonomer membranlardaki iyonların iyonik potansiyelleri ile kontrol edildiğini belirlemişlerdir.

Paul ve Sharma (6) poliakrilonitril-poli(vinil alkol) membranlar hazırlamışlar, üre, kreatinin, ürik asit, insülin, albumin geçirgenliklerini incelemişler, membranlarda poliakrilonitril oranı arttıkça membranların mekanik özelliklerinin iyileştiğini ancak geçirgenliklerinin azaldığını belirlemişlerdir.

Okor (7) katyonik akrilat-metakrilat kopolimerlerinden membranlar hazırlayarak, üre ve sodyum klorür geçirgenliklerini incelemiş, hidrofilik karakterin artmasına bağlı olarak membranlarda şişmenin artmasının geçirgenliği arttırdığını belirlemiştir.

Straaten ve arkadaşları (8) destekli-sıvı membranlar (Accurel/NPOE) kullanarak sentetik taşıyıcılar (metallomakro halkalar ve poliyaminler) ile ürenin transferini çalışmışlar hemodiyalizde kullanılan kaprofan membranlardan daha yüksek seçicilik ancak düşük transfer hızı elde etmişlerdir.

Son yıllarda ucuz olmaları ve doğaya zarar vermemeleri açısından doğal hidrofilik polimerlerin membran materyali olarak kullanılması dikkat çekicidir (9). Hidrofilik yapıda, D-Mannuronik ve L-Gluronik olmak üzere iki üronik asit grubu içeren doğal bir lineer polisakkarit olan aljinik asit  $[(C_6H_8O_6)_n]$  (AA), diyaliz amaçlı kullanılabilir bir polimer olarak düşünülebilir (Şekil 1, 10, 11, 12, 13).



Şekil 1. Aljinik asit

Alglerden ve deniz çamurundan elde edilerek, genellikle biyoteknoloji, ilaç, kozmetik, yiyecek, kağıt ve tekstil endüstrilerinde kullanılan aljinik asit, suda ve diğer organik çözücülerde zor çözünmesi nedeniyle suda çözünebilen tuzları şeklinde hazırlanır (10, 14). Sodyum, amonyum ve diğer alkali tuzları suda çözünebilirken  $Mg^{2+}$  dışında çok yüklü katyonların tuzları ( $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $CO^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) suda çözünmezler (9, 10, 11, 12, 15, 16, 17, 18).

Hirai ve Odani (12) aljinik asit, sodyum aljinat ve aljinik asit-kobalt kompleksinden hazırladıkları membranlardan su buharının absorpsiyonunu ve aktarımını çalışmışlar, sodyum ve kobalt ile modifiye edilen membranlarda hidrofilik karakterin arttığını belirtmişlerdir.

Mochizuki ve arkadaşları (19) aljinik asit membranlar kullanarak etanol/su karışımlarını pervaporasyon yöntemi ile ayırmaya çalışmışlar, membranların  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  ve  $Cs^+$  iyonomerlerini hazırlayarak yaptıkları geçişlerde membrandan aktarım hızının  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  ve  $Cs^+$  sırasında arttığını gözlemişlerdir.

Bu çalışmada AA'in biyolojik uyumlu hidrofilik karaktere sahip olması nedeniyle, AA'in suda çözünebilen sodyum tuzu kullanılarak diyaliz amaçlı membranlar hazırlanmış, sodyum klorür, üre ve kreatinin geçirgenlikleri incelenmiş her üç madde için de çalışma derişimleri insan vücudundaki derişim değerleri gözönünde bulundurularak belirlenmiştir.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 2.1. Membranların Hazırlanması

#### 2.1.1. AA Membranların hazırlanması

AA (Aldrich) in sudaki %2 'lik (m/m) çözeltisi hazırlanmış ve petri kaplarına belirli hacimlerde dökülerek tam kuruluğa getirilmiştir. Daha sonra içinde membran bulunan petri kabı, kütlece %50 etanol-su karışımından oluşan ve %2 (m/m) oranında HCl (Merck) bulunduran çöktürme banyosuna daldırılarak membran kaldırılmış, hazırlanan membranlar çöktürücü banyosunda kullanılmaya kadar muhafaza edilmiştir.

#### 2.1.2. $Zn^{2+}$ - AA Membranların hazırlanması

$Zn^{2+}$ - AA membranlar; Bölüm 2.1.1'de anlatılan şekilde hazırlanan AA membranların,  $Zn(CH_3CO_2)_2$  (Merck) 'nin etanoldeki 0.1M'lık çözeltisi içinde 1 gün bekletilerek elde edilmiş ve çöktürücü banyosunda muhafaza edilmiştir.

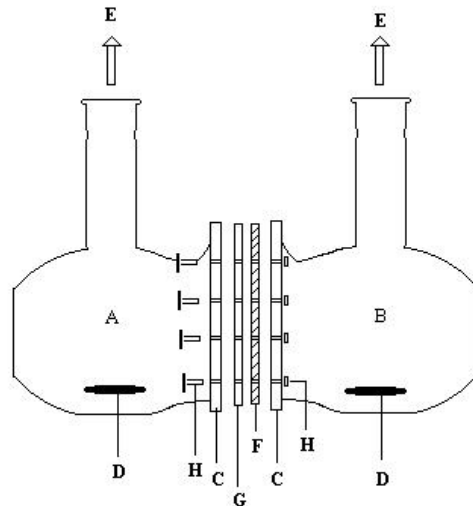
#### 2.1.3. $Al^{3+}$ -AA Membranların hazırlanması

$Al^{3+}$ -AA membranlar; AA membranların,  $Al(NO_3)_3$  (Merck)'in etanoldeki 0.1 M'lık çözeltisi içinde 1 gün bekletilerek elde edilmiş ve çöktürücü banyosunda muhafaza edilmiştir.

### 2.2. Geçirgenlik Deneyleri

Membranların sodyum klorür, üre ve kreatinin geçirgenliklerini belirlemek amacıyla iki bölmeli difüzyon hücresi kullanılmış (Şekil 2), birinci bölme 90 mL hacminde saf su, ikinci bölmeye ise yine aynı hacimde olmak üzere geçişi çalışılacak çözelti konulmuştur. Belirli süreler sonunda alınan örneklerin derişimleri belirlendikten sonra, geçirgenlik katsayıları Eşitlik 1 kullanılarak (4) belirlenmiştir.

$$P_2 = \frac{2.303. \lambda V''}{(1 + \frac{V''}{V'}) A t} \log_{10} \frac{C_0}{C_0 - (1 + \frac{V''}{V'}) C_t} \quad [1]$$



Şekil 2. Difüzyon Hücresi : A-Birinci bölme, B-İkinci bölme, C-Pleksiglas bloklar, D- Magnetik karıştırıcılar, E- Örnekleme hattı, F-Membran, G-Lastik conta, H- Somun vida

Eşitlikteki ve sırasıyla hücrenin birinci ve ikinci bölme hacimleri, membran alanı, birinci bölmenin başlangıç derişimi ve t zamanında ikinci bölmedeki derişimi göstermektedir.

### 2.2.1. Üre geçirgenliği

Hazırlanan membranlar Şekil 2'de verilen difüzyon hücresine yerleştirilmiş ve Difüzyon hücresinin birinci bölümüne saf su, ikinci bölümüne ise 0.013 M'lık üre çözeltisi konulmuştur. Hücrenin her iki tarafı magnetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılarak belirli aralıklarla ikinci bölmeden 1mL'lik örnekler alınmış, p-Dimetilaminobenzaldehit  $[(CH_3)_2NC_6H_4CHO]$  (Merck) kullanılarak renklendirilen örneklerin 435 nm'de absorbsanları belirlenmiştir.

### 2.2.2. Kreatinin geçirgenliği

Hazırlanan membranlar diyaliz hücresine (Şekil 2) yerleştirilerek birinci bölme saf su ikinci bölme ise  $1.0 \times 10^{-2}$  M kreatinin çözeltisi konularak, belirli süreler sonunda 0.2 mL'lik örnekler alınmış ve pikrik asit  $[(O_2N)_3C_6H_2OH]$  (Merck) kullanılarak renklendirilen örneklerin 550 nm'de absorbsanları okunmuştur.

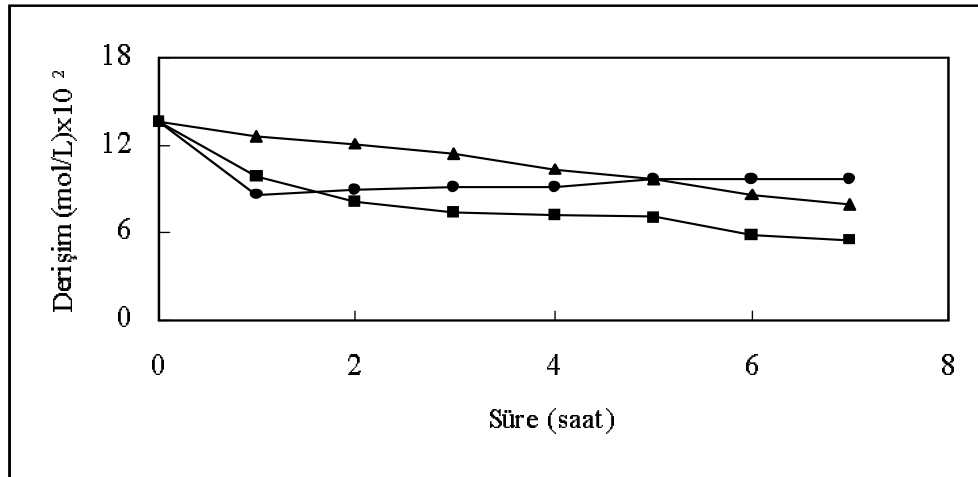
### 2.2.3. Sodyum klorür geçirgenliği

Sodyum klorür geçirgenliğini belirlemek üzere Şekil 2'de verilen diyaliz hücresinin birinci bölümüne saf su ikinci bölme 0.136 M sodyum klorür çözeltisi konularak, belirli aralıklarla ikinci bölmedeki sodyum klorür derişimi iletkenlik aleti yardımıyla takip edilmiştir.

## 3.SONUÇ VE TARTIŞMA

AA,  $Zn^{2+}$ -AA ve  $Al^{3+}$ -AA membranlardan sodyum klorür, kreatinin ve üre geçişleri sonucunda elde edilen veriler, derişimin süre ile değişimini gösteren grafikler halinde Şekil 3, 4 ve 5'de verilmiştir. Şekillerin incelenmesinden de görüldüğü gibi her üç madde için de başlangıç derişimi zamanla azalma göstermiş ve  $Al^{3+}$ -AA tipindeki membranlardan daha düşük oranda madde transferi olduğu belirlenmiştir.

Şekil 3'den gözlemlendiği gibi, AA membranlarda, sodyum klorür derişiminde başlangıçta hızlı bir düşüş, daha sonra bir artış belirlenmiştir. Bu durumunun AA de bulunan  $H^+$  iyonlarının  $Na^+$  iyonları ile yer değiştirip sodyum aljinat tuzu oluşturarak membranda bağlı kalmasından kaynaklandığı düşünülebilir (10, 11).



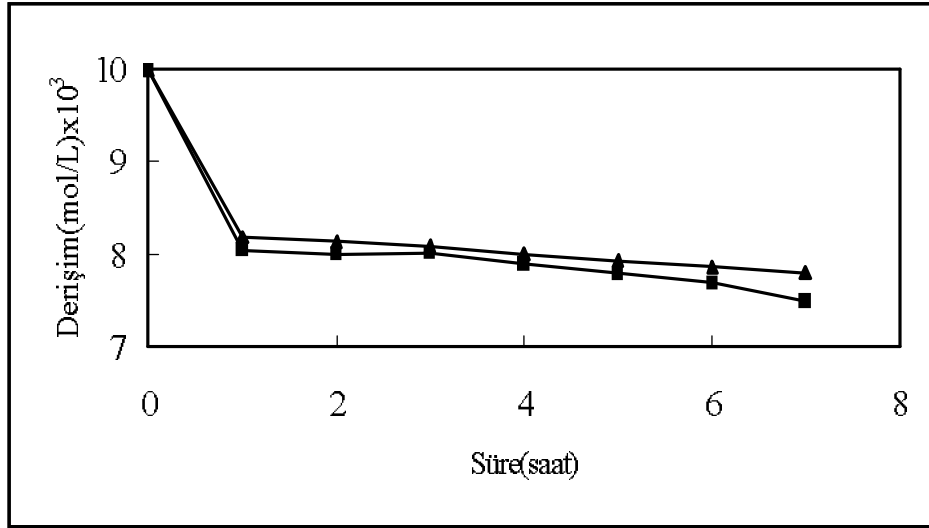
Şekil 3. AA membranların sodyum klorür geçirgenliği

▲ $Al^{3+}$ -AA ■ $Zn^{2+}$ -AA ●AA

Benzer durum kreatinin geçirgenliğinde de gözlenmiş,  $Zn^{2+}$ -AA ve  $Al^{3+}$ -AA iyonomer membranlarda geçiş gözlenirken, AA'den hazırlanan membranların kreatinin çözeltisinde çözünmesi

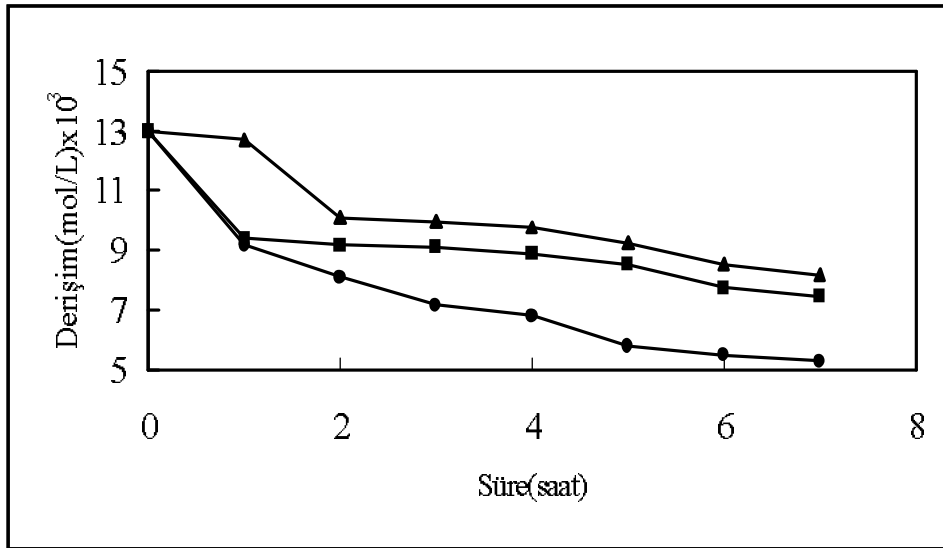
nedeniyle bir geçiş izlenememiştir (Şekil 4). Bu durum kreatinin molekülündeki azot grupları ile AA deki karboksil grupları yoluyla tuz oluşumundan kaynaklandığı düşünülmüştür.

Şekil 5'de membranlardan üre geçişi incelendiğinde en yüksek geçirgenlik AA membranlarda, daha sonra sırasıyla  $Zn^{2+}$ -AA ve  $Al^{3+}$ -AA membranlarda olduğu görülmektedir.



Şekil 4. AA membranlardan kreatinin geçirgenliği

▲  $Al^{3+}$ -AA ■  $Zn^{2+}$ -AA



Şekil 5. AA membranların üre geçirgenliği

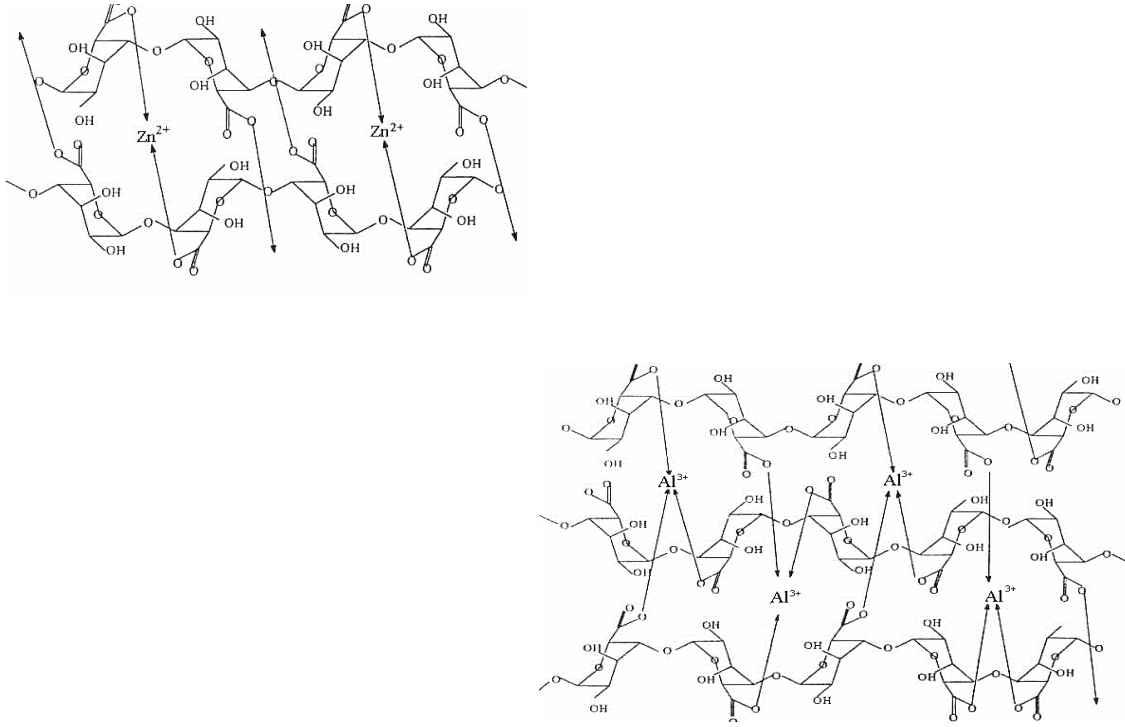
▲  $Al^{3+}$ -AA ■  $Zn^{2+}$ -AA ● AA

Çizelge 1. İyonomerik AA membranların geçirgenlik katsayıları

	Üre x (10 <sup>4</sup> )	Kreatinin x (10 <sup>4</sup> )	NaCl x (10 <sup>4</sup> )
AA	3.35	-	-
$Zn^{2+}$ -AA	1.63	0.85	3.33
$Al^{3+}$ -AA	0.79	0.78	0.80

İyon içeren membranlarda geçirgenlik çeşitli parametrelerden etkilenir. Bunlardan birisi bağlanan iyonun yarıçapı ve yükü diğer bir deyişle iyonik potansiyelidir. Katyonun yarıçapı küçüldükçe ve yükü arttıkça polimerik zincirler arasındaki çapraz bağlanma artar. Çinko iyonları iki değerlikli olduğu için aljinat zincirlerine bağlanma düzlemsel iki boyutlu olur(yumurta-kutu modeli) (20)(Şekil 6). Diğer taraftan üç değerli aliminyum iyonları aljinat ile üç boyutlu yapı meydana getirir. Bu üç boyutlu bağlanma modelinde bütün membran içine uzanmış, membranın iki farklı düzleminde çaprazbağlanma oluşur ve aljinat moleküllerinin sıkışmasına neden olur, dolayısıyla difüzyonu yavaşlatan sıkı bir yapı gerçekleşir. Aliminyum iyonlarının yarıçapının (50 pm), çinko iyonlarının yarıçapından (74 pm) küçük olması difüzyon için oluşan boşlukların küçük olmasına da yol açar. Ayrıca hidratize aliminyum ve çinko iyonlarının  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  ve  $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$  oluşturduğu sterik engeller arasındaki farklılığın da difüzyon için gerekli boşlukların oluşumunda bir faktör olduğu düşünülebilir.

Membranlardan aktarımda diğer bir faktör de aktarılan taneciklerin molekül kütleleridir Glugla ve Dindi (21) bu konuda iyonik olarak çapraz bağlanmış membranların geçirgenlik katsayılarının aktarılan maddenin mol kütlesi ile üstel olarak değiştiğini belirtmişlerdir. Sodyum klorür'ün, üre ve kreatin'den daha fazla aktarılması bu görüşle açıklanabilir.



Şekil 6.  $Al^{3+}$  ve  $Zn^{2+}$  İyonlarının aljinat yapısında yerleşiminin gösterimi

## KAYNAKLAR

- 1.Meares P., "Membrane separation processes", *Elsevier Com.*, Amsterdam (1976).
- 2.Staden, J.F. ve Hattingh, C.J., "A study of factors Influencing the mass transfer efficiency across passive membranes in flow Injection systems", *S.Afr.J.Chem.*, 49 (3-4): 47 (1996)
- 3.Mulder, M., "Basic principles of membrane technology", *Kluwer Academic Publishers*, USA(1991)
- 4.Şanlı, O. ve Aras, L., "Measurement of transport properties of poly(methylmethacrylate-co-methacrylic acid) ion-containing membranes", *British Polymer Journal*, (22): 155 (1990).
- 5.Bdair, A., Aras, L. ve Şanlı, O., "Transport of sodium chloride, urea and creatinine through membranes derived from methylmethacrylate-co-methacrylic acid and its ionomers", *J.Appl.Polym.Sci.*, (47): 1497 (1993)

6. Paul, W. ve Sharma, C.P., "Polyacrylonitrile- reinforced poly(vinyl alcohol) membranes: mechanical and dialysis performance", *J.Appl.Polym.Sci.*, (57): 1447 (1995).
7. Okor, R.S., "Interaction of some solutes with certain cationic polymers and its effect of film permeability", *J.Appl.Polym.Sci.*, (39): 43 (1990).
8. Straaten, W.F., Jong, F., Reinhoudt, D.N., Thummel, R.P., Bell, T.W. ve Liu, J., "Urea Transport through supported liquid membranes using synthetic carriers", *J.Membr.Sci.*, 82(3): 277(1993).
9. Pavlath, A.E., Gossett, C., Camirand, W. ve Robertson, G.H., "Ionomeric films of alginic acid", *Journal of Food Sci.*, (64):1 (1999).
10. Chapman, V.J. ve Chapman, D.J., "Seaweeds and their uses", 3rd ed., *Chapman and Hall*, 195 (1980)
11. Ohlson, S., Larsson, P.O. ve Mosbach, K., "Steroid transformation by living cells immobilized in calcium alginate", *European J.Appl.Microbiol.Biotechnol.*, (7): 103 (1979).
12. Hirai, A. ve Odani, H. "Sorption and transport of water vapor in alginic acid, sodium alginate and alginate cobalt complex films", *J.Appl.Polym.Sci.*, (32): 2329 (1994).
13. Lewis, J.G., Stanley N.F. ve Guist, G.G., "Commercial production and application of algal hydrocolloids", *Cambridge University Press.*, 205 (1990)
14. Critchley, A.T., "Seaweed cultivation and marine rancing", *Japanese International Collaboration Agency*, 1(1997).
15. Nakamura, K., Nishimura, Y., Hatakeyama, T. ve Hatakeyama, H., "Thermal properties of water insoluble alginate films containing di- and trivalent cations", *Thermochim. Acta*, (267): 343 (1995)
16. Kroll, E., Winnik, F.M. ve Ziolo, R.F., "In-Stu preparation of nanocrystalline gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in iron(II) cross-linked alginate gels", *Chem. Materials.*, 8(8): 1594 (1996)
17. Aslani, P. ve Kennwdy, R.A., "Studies on diffusion in alginate gels. I. effect of cross-linking with calcium or zinc ions on diffusion of acetaminophen", *J.Controlled Rel.*, 42(1): 75 (1996).
18. Gregor, J.E., Fenton, E., Brokenshire, G., Vandenbrink, P. ve Osullivan, B., "Interactions of calcium and aluminum ions with alginate", *Water Research*, 30(6): 1319 (1996)
19. Mochizuki, A., Amiya, S., Sato, Y., Ogawara, H. ve Yamashita, S., "Pervaporation separation of water/ ethanol mixtures through polysaccharide membranes. IV. the relationships between the permselectivity of alginic acid membrane and its solid structure", *J.Appl.Polym.Sci.*, (40): 385 (1990)
20. Grant, G.T., Morris, E.R., Rees, D.A. ve Smith, D.T., "Biological interaction between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model", *FEBS Lett.*, 32(1): 195 (1973)
21. Glugla, P.G. ve Dindi, H., "Transport of aniline, chloroaniline, nitroaniline and urea through perfluorosulfonated ionomer membranes", *J.Membr.Sci.*, 28 (3): 311 (1986)

Geliş Tarihi: 06.06.2002

Kabul Tarihi: 19.12.2002

