

**BSA'NIN FARKLI YÜZEYLERDE ADSORPSİYONU VE ELEKTROKİNETİK  
ÖZELLİKLERİ**

**Kadriye BOZGEYİK**

**Bülent Ecevit Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalında  
Doktora Tezi  
Olarak Hazırlanmıştır**

**Zonguldak  
Temmuz 2012**

**KABUL:**

Kadriye BOZGEYİK tarafından hazırlanan "BSA'NIN FARKLI YÜZEYLERDE ADSORPSİYONU VE ELEKTROKİNETİK ÖZELLİKLERİ" başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir. 04/07/2012

Başkan: Prof. Dr. Türkan KOPAÇ (BEÜ)



Üye : Prof. Dr. Mehmet SAÇAK (AÜ)



Üye : Doç. Dr. Gülay BAYRAMOĞLU (GÜ)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Yunus Emre YANDI (BEÜ)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Hasan ÇABUK (BEÜ)



---


**ONAY:**

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. .../.../2012



Prof. Dr. Özden ÖZEL GÜVEN  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

*"Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim. "*

  
Kadriye BOZGEYİK



## ÖZET

**Doktora Tezi**

### **BSA’NIN FARKLI YÜZEYLERDE ADSORPSİYONU VE ELEKTROKİNETİK ÖZELLİKLERİ**

**Kadriye BOZGEYİK**

**Bülent Ecevit Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Türkan KOPAÇ**

**Temmuz 2012, 209 sayfa**

Bu çalışmada alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ), zirkonyum oksit ( $ZrO_2$ ), tek duvarlı karbon nanotüpler (SWNT), saflık oranı düşük (MWNT(1)) ve yüksek olan çok duvarlı karbon nanotüpler (MWNT(2)), alüminyum oksit-çok duvarlı karbon nanotüp ( $Al_2O_3$ -MWNT(2)) kompoziti, zirkonyum oksit-çok duvarlı karbon nanotüp ( $ZrO_2$ -MWNT(2)) kompoziti ve poli(Laktid)-poli(etilen glikol)-amin (PLA-PEG-NH<sub>2</sub>) polimeri gibi farklı özelliklere sahip olan yüzeyler üzerinde bovin serum albümininin (BSA) adsorpsiyonu ile elektrokinetik özellikleri incelenmiştir. Metal oksitlere yeni özellikler kazandırmak, yüzey alanlarını ve protein adsorpsiyon özelliklerini arttırmak amacı ile kimyasal yöntemlerle saflık oranı yüksek olan çok duvarlı karbon nanotüplerle modifikasyonları gerçekleştirilmiştir. Protein adsorpsiyonunun denge ve kinetiğine, pH (4, 5 ve 7.4) ve sıcaklığın (20, 30 ve 40°C) etkileri araştırılmıştır. BSA'nın farklı adsorbentler üzerindeki deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modelleriyle uyumu incelenmiş ve adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir.

## ÖZET (devam ediyor)

Tüm adsorbentlerin protein adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması sonucunda kimyasal modifikasyon ile elde edilen  $Al_2O_3$ -MWNT(2) ile  $ZrO_2$ -MWNT(2) kompozitlerinin yüzey alanlarının ve protein adsorpsiyon kapasitelerinin metal oksitlere göre arttığı görülmüştür. Bununla birlikte, en fazla proteinin diğer adsorbentlere göre yüzey alanı en yüksek olan MWNT(2) tarafından adsorpladığı bulunmuştur.  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , SWNT, MWNT(1), MWNT(2),  $Al_2O_3$ -MWNT(2),  $ZrO_2$ -MWNT(2) ve PLa-PEG-NH<sub>2</sub> üzerine BSA adsorpsiyonunun pH 4, 5 ve 7.4'te 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarda deneysel hız verilerinin birinci derece hız kinetiğine uyum sağladığı görülmüştür. BSA'nın adsorbent yüzeyleri ile arasındaki elektrostatik etkileşimlerinin anlaşılması amacıyla zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır. BSA'nın tüm adsorbentler üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisini zeta potansiyel değerleri de desteklemiştir. pH değiştiğinde protein ile yüzey arasındaki elektrostatik etkileşimlerin de değiştiği gözlenmiştir. Ayrıca, zeta potansiyel ölçümleri tüm adsorbentler için elde edilen denge verileriyle de uyum sağlamıştır.

**Anahtar Sözcükler:** Protein adsorpsiyonu, Adsorpsiyon izotermleri, Bovin serum albümin, Metal oksitler, Karbon nanotüpler, Zeta potansiyel.

**Bilim Kodu:** 405.04.01

## **ABSTRACT**

**Ph. D. Thesis**

### **ADSORPTION OF BSA ON DIFFERENT SURFACES AND ELECTROKINETIC PROPERTIES**

**Kadriye BOZGEYİK**

**Bülent Ecevit University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry**

**Thesis Advisor: Prof. Türkan KOPAÇ**

**July 2012, 209 pages**

In this work, the adsorption and the electrokinetic properties of bovine serum albumine (BSA) onto various surfaces having different properties such as aluminium oxide ( $Al_2O_3$ ), zirconium oxide ( $ZrO_2$ ), single walled carbon nanotubes (SWNT), low purity (MWNT(1)) and high purity multi walled carbon nanotubes (MWNT(2)), aluminum oxide-multi walled carbon nanotube ( $Al_2O_3$ -MWNT(2)) composites, zirconium oxide-multi walled carbon nanotube ( $ZrO_2$ -MWNT(2)) composites, and poly(Lactid)-poly(ethylene glycol)-amine (PLa-PEG-NH<sub>2</sub>) have been investigated. In order to enhance the properties of metal oxides, to increase the specific surface areas and the adsorptive properties, metal oxides were modified with high purity multi walled carbon nanotubes by chemical treatments. The effects of pH (4, 5 and 7.4) and temperature (20, 30 and 40°C) on the equilibrium and kinetics of protein adsorption were investigated. The experimental equilibrium data of BSA obtained for different adsorbents were compared with the Langmuir and the Freundlich isotherm models and the adsorption capacities of adsorbents were determined.

## **ABSTRACT (continued)**

As a result of the comparison of the adsorption capacities of all adsorbents, it was found that the surface areas and the protein adsorption capacities of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MWNT(2) and ZrO<sub>2</sub>-MWNT(2) composites were increased according to the metal oxides. On the other hand, it was found that the highest protein adsorption was obtained with the MWNT(2) which has the highest surface area among the other adsorbents. The experimental rate data of adsorption of BSA on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SWNT, MWNT(1), MWNT(2), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MWNT(2), ZrO<sub>2</sub>-MWNT(2) and PLa-PEG-NH<sub>2</sub> were best fitted with the first order kinetics at 20, 30 and 40°C for pH 4, 5 and 7.4. The zeta potential measurements were done in order to understand the electrostatic interactions of BSA with all the adsorbents. The effects of pH on BSA adsorption were supported by zeta potential results. It was observed that the electrostatic interactions between the BSA and the surfaces were changed with pH. The zeta potential measurements were also in good agreement with the equilibrium data obtained for all of the adsorbents.

**Key words:** Protein adsorption, Adsorption isotherms, Bovine serum albumine, Metal oxides, Carbon nanotubes, Zeta potential.

**Science Code:** 405.04.01



## TEŞEKKÜR

Tez alıőmam sűresince deęerli bilgi ve tecrűbelerini esirgemeyen, destek ve yardımları ile her zaman yanımda olan danıőman hocam sayın Prof. Dr. Tűrkan KOPAÇ'a (BEŪ) saygı ve Őűkranlarımı sunarım.

Manevi desteęi ile hep yanımda olan, bana gű veren, sıkıntılarımı paylaőan eőim Soner ve oęlum Őmer Efe'ye en içten duygularıyla teőekkűr ederim. Çalıőmam sűresince destek ve yardımlarını esirgemeyen BEŪ Fen Edebiyat Fakűltesi Őęretim elemanlarına ve personeline, ayrıca BEŪ Fen Bilimleri Enstitűsű personeline teőekkűr ederim.



## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vii
TEŞEKKÜR.....	ix
İÇİNDEKİLER.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xxv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxix
BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	1
1.1 KATI YÜZEYLERDE PROTEİN ADSORPSİYONU.....	4
1.2 ADSORBENTLER .....	7
1.2.1 Alüminyum Oksit (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	8
1.2.2 Zirkonyum Oksit (ZrO <sub>2</sub> ).....	11
1.2.3 Karbon Nanotüpler (CNT).....	13
1.2.4 Polimerler.....	16
1.2 TEZ ÇALIŞMASININ AMAÇLARI.....	16
BÖLÜM 2 GENEL BİLGİLER.....	19
2.1 PROTEİNLER.....	19
2.1.1 Aminoasitlerin Yapısı.....	19
2.1.2 Proteinlerin Yapısı.....	21
2.1.3 Proteinlerin Çözünürlük Özelliği.....	22
2.1.4 Proteinlerin Denatürasyonu.....	23
2.1.5 Proteinlerin Sınıflandırılması.....	24
2.1.6 Bovin (Sığır) Serum Albümin (BSA).....	25

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.2 ADSORPSİYON.....	26
2.2.1 Adsorpsiyon Mekanizmaları.....	27
2.2.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon.....	27
2.2.1.2 İyon Değişimi Adsorpsiyonu.....	28
2.2.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	28
2.2.3 Adsorpsiyon İzotermi.....	29
2.2.3.1 Langmuir İzoterm Modeli.....	29
2.2.3.2 Freundlich İzoterm Modeli.....	30
2.2.4 Adsorpsiyon Kinetiği.....	30
2.3 ELEKTROKİNETİK ÖZELLİKLER.....	31
2.3.1 Elektriksel Çift Tabaka ve Zeta Potansiyeli.....	31
2.3.2 Zeta ( $\zeta$ ) Potansiyel Ölçüm Yöntemleri.....	33
2.3.2.1 Elektroforesiz Yöntemi.....	33
BÖLÜM 3 LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....	35
BÖLÜM 4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	45
4.1 ADSORBENTLER.....	45
4.1.1 Karbon Nanotüpler.....	45
4.1.2 Metal Oksitler.....	46
4.1.3 Kompozitler.....	46
4.1.3.1 MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 'in Eldesi .....	47
4.1.3.2 MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub> 'in Eldesi .....	48
4.1.4 Polimer Eldesi.....	48
4.2 PROTEİN ADSORPSİYON DENEYLERİ.....	49
4.2.1 Adsorpsiyon Hız ve Denge Deneyleri.....	51
4.3 ELEKTROKİNETİK DENEYLERİ.....	53
BÖLÜM 5 DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA.....	55

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
5.1 BSA ADSORPSİYONUNA pH ETKİSİ.....	56
5.2 ZETA POTANSİYEL ÖLÇÜMLERİ.....	62
5.2.1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA Sonuçları.....	62
5.2.2 ZrO <sub>2</sub> /BSA Sonuçları.....	62
5.2.3 SWNT/BSA Sonuçları.....	63
5.2.4 MWNT(1)/BSA Sonuçları.....	65
5.2.5 MWNT(2)/BSA Sonuçları.....	65
5.2.6 MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA Sonuçları.....	66
5.2.7 MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub> /BSA Sonuçları.....	68
5.2.8 PLa-PEG-NH <sub>2</sub> /BSA Sonuçları.....	68
5.3 BSA ADSORPSİYONUNA SICAKLIK ETKİSİ.....	70
5.3.1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA .....	70
5.3.2 ZrO <sub>2</sub> /BSA .....	70
5.3.3 SWNT/BSA .....	74
5.3.4 MWNT(1)/BSA .....	74
5.3.5 MWNT(2)/BSA .....	77
5.3.6 MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA .....	77
5.3.7 MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub> /BSA .....	81
5.3.8 PLa-PEG-NH <sub>2</sub> /BSA .....	81
5.4 ADSORPSİYON İZOTERM MODELLERİ .....	84
5.4.1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA .....	85
5.4.2 ZrO <sub>2</sub> /BSA .....	91
5.4.3 SWNT/BSA .....	98
5.4.4 MWNT(1)/BSA .....	105
5.4.5 MWNT(2)/BSA .....	112
5.4.6 MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA .....	119
5.4.7 MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub> /BSA .....	126
5.4.8 PLa-PEG-NH <sub>2</sub> /BSA .....	133
5.4.9 Protein Adsorplama Kapasitelerinin Karşılaştırılması.....	140
5.5 ADSORPSİYON KİNETİĞİ.....	143
5.5.1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA .....	143

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
5.5.2 ZrO <sub>2</sub> /BSA .....	149
5.5.3 SWNT/BSA .....	154
5.5.4 MWNT(1)/BSA .....	159
5.5.5 MWNT(2)/BSA .....	164
5.5.6 MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA .....	169
5.5.7 MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub> /BSA .....	174
5.5.8 PLa-PEG-NH <sub>2</sub> /BSA .....	179
BÖLÜM 6 SONUÇLAR.....	185
KAYNAKLAR.....	191
BİBLİYOGRAFYA.....	203
EK AÇIKLAMALAR A. BOVİN SERUM ALBÜMİN İÇİN DERİŞİM KALİBRASYON EĞRİSİ.....	205
ÖZGEÇMİŞ.....	209

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
1.1	a) $\alpha$ - $Al_2O_3$ 'in yapısı (beyaz daire oksijen, gri alüminyum), b) $\alpha$ - $Al_2O_3$ 'in bazal düzlemi (büyük açık daireler oksijen, küçük dolu alüminyum, küçük açık daireler oktahedral) .....	9
1.2	Zirkonyum oksitin kristal yapıları.....	12
1.3	Bir grafit yapısından karbon nanotüp oluşumu.....	14
1.4	Karbon nanotüp şekilleri; a) Tek duvarlı, b) Çok duvarlı, c) Çift duvarlı d) Fulleren içeren tek duvarlı.....	14
1.5	SWNT'nin kristal yapıları: (a) Zig zag (b) Koltuk (armchair) (c) Kiral.....	15
2.1	Aminoasitlerin (a) L- ve (b) D- izomerleri.....	19
2.2	İki aminoasidin birleşerek peptid bağıını oluşturması .....	20
2.3	Yan grupları polar olmayan aminoasitler .....	20
2.4	Asidik ve bazik yan zincirli aminoasitler.....	21
2.5	Asidik, nötral ve bazik çözeltilerde bir aminoasidin iyonik şekilleri.....	21
2.6	Protein yapısının dört düzeyi.....	22
2.7	Triptofan kalıntılı BSA'nın kimyasal yapısı ve domainlerinin şematik gösterimi.....	26
2.8	Negatif yüklü bir parçacığın çevresinde oluşturduğu elektriksel potansiyel.....	32
4.1	PLa-PEG-NH <sub>2</sub> polimerinin sentez reaksiyonu.....	49
5.1	$Al_2O_3$ /BSA adsorpsiyonuna pH etkisi ( $C_0$ : 600 mg/L ; $m_{ads}$ : 30 g/L).....	58
5.2	$ZrO_2$ /BSA adsorpsiyonuna pH etkisi ( $C_0$ : 600 mg/L; $m_{ads}$ : 30 g/L).....	58
5.3	SWNT/BSA adsorpsiyonuna pH etkisi ( $C_0$ : 600 mg/L; $m_{ads}$ : 1.4 g/L).....	59
5.4	MWNT(1)/BSA adsorpsiyonuna pH etkisi ( $C_0$ : 600 mg/L; $m_{ads}$ : 6 g/L).....	59
5.5	MWNT(2)/BSA adsorpsiyonuna pH etkisi ( $C_0$ : 600 mg/L; $m_{ads}$ : 0.6 g/L).....	60

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
5.6	MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonuna pH etkisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; m <sub>ads</sub> : 8 g/L).....	60
5.7	MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonuna pH etkisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; m <sub>ads</sub> : 8 g/L).....	61
5.8	PLa-PEG-NH <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonuna pH etkisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; m <sub>ads</sub> : 5 g/L).....	61
5.9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için zeta potansiyel eğrisi (m <sub>ads</sub> : 5 g/L).....	64
5.10	ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için zeta potansiyel eğrisi (m <sub>ads</sub> : 5 g/L).....	64
5.11	SWNT/BSA adsorpsiyonu için zeta potansiyel eğrisi (m <sub>ads</sub> : 1 g/L).....	65
5.12	MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için zeta potansiyel eğrisi (m <sub>ads</sub> : 2 g/L).....	66
5.13	MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için zeta potansiyel eğrisi (m <sub>ads</sub> : 0.2 g/L).....	67
5.14	MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için zeta potansiyel eğrisi (m <sub>ads</sub> : 2 g/L).....	67
5.15	MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için zeta potansiyel eğrisi (m <sub>ads</sub> : 2 g/L).....	69
5.16	PLa-PEG-NH <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için zeta potansiyel eğrisi (m <sub>ads</sub> : 2 g/L).....	69
5.17	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C <sub>0</sub> :600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 40 g/L).....	71
5.18	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C <sub>0</sub> :600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 40 g/L).....	71
5.19	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C <sub>0</sub> :600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 40 g/L).....	72
5.20	ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C <sub>0</sub> :600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 40 g/L).....	72
5.21	ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C <sub>0</sub> :600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 40 g/L).....	73



## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
5.22	ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C <sub>0</sub> :600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 40 g/L).....	73
5.23	SWNT/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 1.4 g/L).....	74
5.24	SWNT/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 1.4 g/L).....	75
5.25	SWNT/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 1.4 g/L).....	75
5.26	MWNT(1)/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 6 g/L).....	76
5.27	MWNT(1)/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 6 g/L).....	76
5.28	MWNT(1)/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 6 g/L).....	77
5.29	MWNT(2)/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 0.6 g/L).....	78
5.30	MWNT(2)/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 0.6 g/L).....	78
5.31	MWNT(2)/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 0.6 g/L).....	79
5.32	MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 2 g/L).....	79
5.33	MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 8 g/L).....	80
5.34	MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 8 g/L).....	80
5.35	MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 8 g/L).....	81
5.36	MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 8 g/L).....	82
5.37	MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 8 g/L).....	82

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
5.38	PLa-PEG-NH <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 5 g/L).....	83
5.39	PLa-PEG-NH <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 5 g/L).....	83
5.40	PLa-PEG-NH <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 5 g/L).....	84
5.41	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 30 g/L).....	86
5.42	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 30 g/L).....	86
5.43	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 30 g/L).....	87
5.44	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 5-50 g/L).....	87
5.45	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm model eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 5-50 g/L).....	88
5.46	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm model eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 5-50 g/L).....	88
5.47	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm model eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 5-50 g/L).....	89
5.48	ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 30 g/L).....	92
5.49	ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 30 g/L).....	92
5.50	ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 30 g/L).....	93
5.51	ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm model eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 5-50 g/L).....	93
5.52	ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm model eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 5-50 g/L).....	94
5.53	ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm model eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 5-50 g/L).....	94

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
5.54	ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm model eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 5-50 g/L).....	95
5.55	ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm model eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 5-50 g/L).....	95
5.56	ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm model eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 5-50 g/L).....	96
5.57	SWNT/BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 1.4 g/L).....	99
5.58	SWNT/BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 1.4 g/L).....	99
5.59	SWNT/BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 1.4 g/L).....	100
5.60	SWNT/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 1-2 g/L).....	100
5.61	SWNT/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 1-2 g/L).....	101
5.62	SWNT/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 1-2 g/L).....	101
5.63	SWNT/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 1-2 g/L).....	102
5.64	SWNT/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 1-2 g/L).....	102
5.65	SWNT/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 1-2 g/L).....	103
5.66	MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 6 g/L).....	106
5.67	MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 6 g/L).....	106
5.68	MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 6 g/L).....	107
5.69	MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 2-10 g/L).....	107

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
5.70	MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4; $m_{ads}$ : 2-10 g/L).....	108
5.71	MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5; $m_{ads}$ : 2-10 g/L).....	108
5.72	MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5; $m_{ads}$ : 2-10 g/L).....	109
5.73	MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4; $m_{ads}$ : 2-10 g/L).....	109
5.74	MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4; $m_{ads}$ : 2-10 g/L).....	110
5.75	MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4; $m_{ads}$ : 0.6 g/L).....	113
5.76	MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5; $m_{ads}$ : 0.6 g/L).....	113
5.77	MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4; $m_{ads}$ : 0.6 g/L).....	114
5.78	MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4; $m_{ads}$ : 0.2-1.2 g/L).....	114
5.79	MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4; $m_{ads}$ : 0.2-1.2 g/L).....	115
5.80	MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5; $m_{ads}$ : 0.2-1.2 g/L).....	115
5.81	MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5; $m_{ads}$ : 0.2-1.2 g/L).....	116
5.82	MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4; $m_{ads}$ : 0.2-1.2 g/L).....	116
5.83	MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4; $m_{ads}$ : 0.2-1.2 g/L).....	117
5.84	MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4; $m_{ads}$ : 8 g/L).....	120
5.85	MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5; $m_{ads}$ : 8 g/L).....	120

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
5.86	MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 8 g/L)..... 121
5.87	MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 2-12 g/L)..... 121
5.88	MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 2-12 g/L)..... 122
5.89	MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 2-12 g/L)..... 122
5.90	MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 2-12 g/L)..... 123
5.91	MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 2-12 g/L)..... 123
5.92	MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 2-12 g/L)..... 124
5.93	MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 8 g/L)..... 127
5.94	MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 8 g/L)..... 127
5.95	MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 8 g/L)..... 128
5.96	MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 2-12 g/L)..... 128
5.97	MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 2-12 g/L)..... 129
5.98	MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 2-12 g/L)..... 129
5.99	MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 2-12 g/L)..... 130
5.100	MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 2-12 g/L)..... 130
5.101	MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 2-12 g/L)..... 131

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
5.102	PLa-PEG-NH <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 5 g/L).....	134
5.103	PLa-PEG-NH <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 5 g/L).....	134
5.104	PLa-PEG-NH <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 5 g/L).....	135
5.105	PLa-PEG-NH <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 2-7 g/L).....	135
5.106	PLa-PEG-NH <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 2-7 g/L).....	136
5.107	PLa-PEG-NH <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 2-7 g/L).....	136
5.108	PLa-PEG-NH <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 2-7 g/L).....	137
5.109	PLa-PEG-NH <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 2-7 g/L).....	137
5.110	PLa-PEG-NH <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 2-7 g/L).....	138
5.111	pH 4'te adsorbentlerin sıcaklığa karşı maksimum BSA adsorplama kapasiteleri.....	142
5.112	pH 5'te adsorbentlerin sıcaklığa karşı maksimum BSA adsorplama kapasiteleri.....	142
5.113	pH 7.4'te adsorbentlerin sıcaklığa karşı maksimum BSA adsorplama kapasiteleri.....	143
5.114	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 30 g/L).....	145
5.115	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 30 g/L).....	145
5.116	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 30 g/L).....	146
5.117	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 30 g/L).....	146

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
5.118	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 30 g/L).....	147
5.119	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 30 g/L).....	147
5.120	ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 30 g/L).....	150
5.121	ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 30 g/L).....	150
5.122	ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 30 g/L).....	151
5.123	ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 30 g/L).....	151
5.124	ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 30 g/L).....	152
5.125	ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 30 g/L).....	152
5.126	SWNT/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 1.4 g/L).....	155
5.127	SWNT/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 1.4 g/L).....	155
5.128	SWNT/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 1.4 g/L).....	156
5.129	SWNT/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 1.4 g/L).....	156
5.130	SWNT/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 1.4 g/L).....	157
5.131	SWNT/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 1.4 g/L).....	157
5.132	MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 6 g/L).....	160
5.133	MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 6 g/L).....	160

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
5.134	MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5; $m_{ads}$ : 6 g/L).....	161
5.135	MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5; $m_{ads}$ : 6 g/L).....	161
5.136	MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4; $m_{ads}$ : 6 g/L).....	162
5.137	MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4; $m_{ads}$ : 6 g/L).....	162
5.138	MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4; $m_{ads}$ : 0.6 g/L).....	165
5.139	MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4; $m_{ads}$ : 0.6 g/L).....	165
5.140	MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5; $m_{ads}$ : 0.6 g/L).....	166
5.141	MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5; $m_{ads}$ : 0.6 g/L).....	166
5.142	MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4; $m_{ads}$ : 0.6 g/L).....	167
5.143	MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4; $m_{ads}$ : 0.6 g/L).....	167
5.144	MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4; $m_{ads}$ : 8 g/L).....	170
5.145	MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4; $m_{ads}$ : 8 g/L).....	170
5.146	MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5; $m_{ads}$ : 8 g/L).....	171
5.147	MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5; $m_{ads}$ : 8 g/L).....	171
5.148	MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4; $m_{ads}$ : 8 g/L).....	172
5.149	MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4; $m_{ads}$ : 8 g/L).....	172



## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
5.150	MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 8 g/L).....	175
5.151	MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 8 g/L).....	175
5.152	MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 8 g/L).....	176
5.153	MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 8 g/L).....	176
5.154	MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 8 g/L).....	177
5.155	MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 8 g/L).....	177
5.156	PLa-PEG-NH <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 5 g/L).....	180
5.157	PLa-PEG-NH <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 4; m <sub>ads</sub> : 5 g/L).....	180
5.158	PLa-PEG-NH <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 5 g/L).....	181
5.159	PLa-PEG-NH <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 5; m <sub>ads</sub> : 5 g/L).....	181
5.160	PLa-PEG-NH <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 5 g/L).....	182
5.161	PLa-PEG-NH <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C <sub>0</sub> : 600 mg/L; pH: 7.4; m <sub>ads</sub> : 5 g/L).....	182
A1	Bovin serum albümin için kalibrasyon doğrusu.....	207



## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
1.1	Boksit çeşitleri ve özellikleri.....	8
1.2	Alüminanın fiziksel, mekanik ve elektriksel özellikleri.....	10
1.3	Alümina yüzdesine göre kullanım alanları.....	11
1.4	ZrO <sub>2</sub> 'in mekanik özellikleri.....	13
2.1	Yapılarına göre proteinlerin sınıflandırılması.....	24
2.2	Bovin serum albüminin amino asit bileşimi.....	15
2.3	BSA'nın literatürdeki bazı fizikokimyasal özellikler.....	17
4.1	Karbon nanotüplere ait özellikler.....	45
4.2	ZrO <sub>2</sub> ve Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> için yüzey alanı ve porozite değerleri.....	46
4.3	Kompozitlerin ve polimerin BET yüzey alanları.....	49
4.4	Adsorpsiyon hız ve denge deneyleri ile zeta potansiyel ölçümlerinde kullanılan adsorbent miktarları (g/L).....	52
5.1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm model parametreleri.....	90
5.2	ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm model parametreleri.....	97
5.3	SWNT/BSA adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm model parametreleri.....	104
5.4	MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm model parametreleri.....	111
5.5	MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm model parametreleri.....	118
5.6	MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm model parametreleri.....	125

## ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
5.7	MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm model parametreleri.....	132
5.8	PLa-PEG-NH <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm model parametreleri.....	139
5.9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için birinci ve ikinci derece kinetik model parametreleri (m <sub>ads</sub> : 30 g/L).....	148
5.10	ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için birinci ve ikinci derece kinetik parametreleri (m <sub>ads</sub> : 30 g/L).....	153
5.11	SWNT/BSA adsorpsiyonu için birinci ve ikinci derece kinetik parametreleri (m <sub>ads</sub> : 1.4 g/L).....	158
5.12	MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için birinci ve ikinci derece kinetik parametreleri (m <sub>ads</sub> : 6 g/L).....	163
5.13	MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için birinci ve ikinci derece kinetik parametreleri (m <sub>ads</sub> : 0.6 g/L).....	168
5.14	MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BSA adsorpsiyonu için birinci ve ikinci derece kinetik parametreleri (m <sub>ads</sub> : 8 g/L).....	173
5.15	MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için birinci ve ikinci derece kinetik parametreleri (m <sub>ads</sub> : 8 g/L).....	178
5.16	PLa-PEG-NH <sub>2</sub> /BSA adsorpsiyonu için birinci ve ikinci derece kinetik parametreleri (m <sub>ads</sub> : 5 g/L).....	183

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$b$	: Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit
BET	: Brauner Emet Teller izoterm modeli
$C_e$	: Dengedeki çözeltinin derişimi (mg/L)
$C_0$	: Başlangıç derişimi (mg/L)
$C_s$	: Çözeltideki adsorplananın doygunluk derişimi (mg/L)
$E$	: Elektrik alan (V/cm)
$g$	: Yerçekimi ivmesi ( $m/s^2$ )
$k_1$	: Lagergren birinci derece kinetik modeli hız sabiti (1/dak)
$k_2$	: Lagergren ikinci derece kinetik modeli hız sabiti (g/mg dak)
$K_f$	: Freundlich izoterm sabiti
$m_{ads}$	: Birim hacimdeki adsorbent miktarı (g)
$1/n$	: Adsorpsiyon yoğunluğu
NMR	: Nükleer manyetik rezonans spektrometresi (nuclear magnetic resonance)
$P$	: Gözeneklere dolan cıvanın basıncı ( $kg/m^2$ )
$pI$	: İzoelektrik nokta
$R$	: Katı parçacıkların çapı (cm)
$r^2$	: Korelasyon katsayıları karesi
$S$	: Gözenek alanı ( $m^2/g$ )
$q$	: Herhangi bir zamanda adsorbe olan protein miktarı (mg/g)
$q_e$	: Dengede birim adsorbent ağırlığı üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
$Q_0$	: Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan miktar (mg/g)
UV-Vis	: Ultraviyole ve görünür bölge spektrofotometresi
$V$	: Hacim ( $cm^3$ )
$V_s$	: Hız ( $\mu/s$ )
$\epsilon$	: Ortamın dielektrik sabiti ( $C^2/J m$ )
$\lambda$	: Dalga boyu (nm)
$\mu$	: Sıvının viskozitesi ( $N s /m^2$ )

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

- $\mu_e$  : Elektroforetik mobilite ( $\mu/s$ )/(V/cm)  
 $\zeta$  : Zeta potansiyeli (mV)  
 $\eta$  : Dağılım ortamının dinamik viskozitesi (Poise)  
 $\rho$  : Yoğunluk ( $kg/m^3$ )

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Protein adsorpsiyonu farklı ara yüzelerde oluşan moleküler bir toplanma sürecidir. Bu moleküler sürecin üstündeki etkin kontrol eksikliği, biyokatalizde enzim immobilizasyonu, immunoserolojik yöntemde antikorların bağlanması, biyomateryal gelişiminde ve doku mühendisliğinde ECM (ekstra hücrsel matriks) yapı iskele proteinini de içeren birçok biyoteknolojik gelişimleri engelleyen bir darboğaz konusu olmuştur (Lu et al. 2007). Bu uygulamaların hemen hepsinde protein adsorpsiyonu teşvik edilmiş ve biyoaktivitesinden en iyi şekilde yararlanılmıştır. Protein saflaştırma, gıda üretilen bitkilerin arıtılması ile yeniden kullanılabilir medikal ve ameliyat malzemelerinin temizlenmesi vb. gibi uygulama alanlarında ise adsorplanan artık proteinler v-CJD benzeri sağlığa zararlı prionların ters kontaminasyonları için kaynak teşkil ettiğinden protein adsorpsiyonu istenmemektedir. Bu nedenle protein adsorpsiyonunu etkileyen parametrelerin ne olduğunu ve farklı adsorpsiyon süreçleri altında protein kararlılığının ve biyoaktivitesinin nasıl işletilebildiğini anlamak çok önemlidir.

Proteinlerin katı-sıvı ara yüzeyindeki adsorpsiyon davranışı (özellikle biyolojik kirlenme) yiyecek endüstrisi için de önemli bir konudur. Membran filtrasyonunda membran yüzeyi yanındaki reddedilen çözünen maddelerin derişim polarizasyonu ya da sızma akışındaki azalmanın sonucu oluşan biyolojik kirlenme filtrasyon hızını sınırlandırır. Protein kirlenmesi membranın sınır ve gözenekli yüzeyleri üzerine proteinlerin adsorpsiyonu ile başlamaktadır. Protein-yüzey etkileşimi proteinlerin yüzeylere doğru taşınımı (difüzyonu), tersinir bağlanma, yapısal düzenleme, tersinmez adsorpsiyon ve yüzeyden desorpsiyon gibi birçok dinamik basamaklar içermektedir. Operasyonel değişkenlerden başka, protein kirlenmesi protein ve membran yüzey arasındaki etkileşimlerin azalması ile de sınırlandırılabilir. Protein kirlenmesini en aza düşürmek için, protein ile membran yüzey arasındaki etkileşim kuvvetlerinin büyüklüğü ve membran yüzeyi üzerine proteinin başlangıç adsorpsiyonunun tarzını açıklamak gerekir (Urano and Fukuzaki 2000).

Son yıllarda seramik membranlar yüksek mekanik kuvvetlerinin yanı sıra pH, sıcaklık ve kimyasal toleransları mükemmel olduğu için protein adsorpsiyon çalışmalarında çok fazla ilgi çekmektedir. Seramik membranlar alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ), zirkonyum oksit ( $ZrO_2$ ), titanyum dioksit ( $TiO_2$ ) ve silisyum dioksit ( $SiO_2$ ) gibi metal oksitlerden oluşmaktadır. Oksit yüzeyler sulu çözeltinin pH'ına bağlı olarak proton alabilen ( $M-OH^{+2}$ ) ya da proton verebilen ( $M-O^-$ ) su moleküllerinin kimyasal adsorpsiyonu sonucu oluşan hidroksil grupları ile kaplanmıştır. Bunun sonucu olarak, seramik membranların oksit yüzeyleri amfoteriktir ve pH'ın bir fonksiyonu olarak yüzey yük yoğunlukları ve polariteleri değişir. Oksit yüzeyler üzerindeki yüklü hidroksil grupları protein gibi iyonik bileşiklerin adsorpsiyon bölgeleri olarak davranabilir. Genellikle oksit yüzeyler üzerine proteinlerin adsorpsiyonunu ve proteinin konformasyonunu, protein-protein molekülleri ile protein-oksit yüzeyler arasındaki elektrostatik etkileşimler çok güçlü bir şekilde etkilemektedir (Urano and Fukuzaki 2000).

Et temelli ürünler üreten işletme endüstrilerinde, işlenmesinden paketlenmesine kadar etin sürekli su ile durulanması yüzünden büyük hacimde atık su üretilir. Bunun bir kısmı yüksek biyolojik ve kimyasal oksijen talebi ile atıksu haline gelir. Geriye kalan kısmı ise hafif kontamine olmuş atıksu olarak bilinen yalnızca çözülmüş organik makromoleküllerin (proteinler, polisakkaritler, amino şekerleri, nükleik asitler, humik ve fulvik asitler ve hücre bileşenleri vb. gibi) düşük seviyesini içerir. Et işleme atık suyunda diğer tüm kontaminantların asıl bileşeni proteinlerdir (Mittal 2006). Et endüstrisinde atık suyu yeniden kullanmak ve işlemek amacıyla proteinler vb. gibi kirleticileri gidermek için yüksek verimli bir arıtma metotuna gereksinim duyulmaktadır (Rathinam et al. 2010).

Nanoteknoloji seçicilik, kararlılık ve duyarlılığı da içeren biyoanalitik problemlerin çözümünde yeni kullanışlı materyaller keşfetmek için hızla gelişmektedir. Nanoölçekli materyallerin benzersiz özellikleri, yeni işlevselli biyoelektronik araçların yeni bir neslinin tasarımında, elektronik sinyal transdüksiyonlu biyoaktif türlerin tanınması için mükemmel olasılıklar sunmaktadır (Liu et al. 2011). Karbon nanotüpler (CNT), 1991 yılında keşfedildikten sonra özel kimyasal ve fiziksel karakterleri sayesinde birçok alanda ilgi duyulan ve büyük bir potansiyele sahip materyaller olmuşlardır (Lyons and Keeley 2008). Bu materyallerin olağanüstü mekanik ve elektronik özellikleri elektrokataliz, hidrojen depolama, fotovoltaiik araçların erişim düzeneği, enerji depolama ve kompozit vb. gibi farklı alanlarda uygulama alanı bulmuştur. Biyolojik alanlarda CNT'lerin yüksek kullanım potansiyeline sahip olması, proteinler ve oligosakkaritler gibi biyolojik makromoleküller ile CNT'lerin



işlevselliğini geliştirmek için birçok araştırmacıyı harekete geçirmiştir (Moulton et al. 2005). Elektron transfer reaksiyonlarını kolaylaştırmaları ve yüksek termal kapasitesinden dolayı nanoölçekli elektronik aletlerin ve biyosensörlerin parçası olarak uygulama alanına sahiptirler. Karbon nanotüplerle modifiye edilen elektrotlar enzimler ve diğer redoks proteinlerinin immobilizasyonu için kullanılabilirler (Chen and Cai 2004).

CNT'ler iyi elektrik iletkenliği gösterdiklerinden çeşitli biyomoleküllerin elektrokimyasal katalizi ve elektrotların modifiyesi için kullanılmışlardır. Redoks proteinlerinin elektrokimyası doğrudan biyolojik sistemde enzimlerin elektron transferinin incelenmesi için bir model olarak katkı sağlayabilir ve arabulucu kullanmaksızın yeni bir nesil elektrokimyasal biyosensör üretimi için bir temel kurabilir. Proteinlerin direkt elektrokimyasını aydınlatmak için yeni bir yaklaşım katı elektrotların yüzeyinde modifiye edilen filmlerin içine proteinlerin katılmasıdır (Zhao et al. 2006).

Proteinin yüzey üzerinde birikme eğilimi sonucu çok farklı metaryeller adsorbent yüzeyi olarak seçilmiştir. Bu yüzeylerden birisi de son yıllarda büyük ilgi gören polimer malzemelerdir. Polimer teknolojisinin gelişmesiyle biyosensör, membran vb. gibi birçok alanda polimer malzemelerin kullanım alanı artmıştır. Birçok araştırma alanında polimer yüzeyler ile protein ya da enzim gibi yaşayan bir fonksiyonun etkileşimi de incelenmektedir (Kawakita et al. 2007, Jin and Zhang 2008).

Son birkaç yıldır polimer fırçalar, bir ara yüzeye polimer zincirlerinin sonuna bağlı yoğun sarılmış diziler, geliştirilmiş ve yüzeyler üzerine proteinlerin adsorpsiyonunun kontrolü için kullanılmıştır. Genellikle, yüksüz polimer fırçalar proteinlerin adsorpsiyonunu önlemek için kullanılmıştır. Şişmeye neden olan hacim etkileşimleri hariç tutulan fırça tabakalar bir yenileme güç ile dengesinden (proteinin insersiyonu boyunca) fırça tabakanın herhangi bir deformasyonu için sorumludur. Bu davranış boyunca polimer fırçalar biyolojik kirlenme karşıtı ajanlar olarak uygulanabilirler. Son yıllarda hem protein adsorpsiyonunu önlediği, hem de proteinleri ya da enzimleri immobilize ettikleri için en çok ilgi yüklü polimer fırçaların kullanımına verilmektedir. Protein ve polielektrolit fırça arasındaki çekim sterik engellerin üstesinden gelecek kadar olursa katı bir yüzeyden daha çok miktarda protein adsorplayabilirler (Vos et al. 2008).

Yüzeylere protein adsorpsiyonu, trans membran sinyali ya da kan pıhtılaşma basamakları gibi

birçok biyolojik süreçlerde ilk basamak olmasından dolayı gerçekten yaygın bir olaydır (Hinderliter et al. 2001). Yapay doku iskelelerinde protein adsorpsiyonu uygun bir vaskülarite (yeniden damar oluşumu) için kilit faktördür, çünkü kan akışı ile etkileşimde olan biyomedikal implantlarda protein adsorpsiyonu tromboza neden olabilmektedir (Rabe et al. 2011). Üstelik protein adsorpsiyonu parçacıkların, bakterilerin ya da hücrelerin olası iltihaplarının yapışmasını ya da kirlenme süreçlerini tetikleyebilmektedir (Eloffson et al. 1997, Kalasin 2009). Analitik bilimi alanlarında sensör yüzeylerde, protein çiplerinde ya da deney platformlarında spesifik olmayan protein adsorpsiyonu, aygıtların analitik performanslarını bozan ciddi bir sorundur. Gerçekten de biyomedikal implantlar veya analitik platformlar için uygulanabilir biyouyumlu ve protein dirençli materyaller için yoğun çalışmalar vardır ve son yıllardaki bilimsel yayınların büyük çoğunluğunun bu alana yönelik kapsamlı katkıları olmuştur (Liu and Lee 2006, Roach et al. 2007, Chen et al. 2008, Cole et al. 2009). Bu alandaki ilerlemeler, özellikle de graft yüzeyli polimerlerin (PEG, PAA gibi) ve yarı birleşmiş tek tabakaların (SAM) ortaya çıkışı boyunca olmuştur. Ancak, protein rejeksiyonunun arkasındaki kurallar halen tamamen anlaşılmış değil ve seçilen yüzeylerin stabilitesinin aydınlatılmasına hala gereksinim duyulmaktadır (Huang et al. 2001, Heuberger et al. 2005, Zürcher et al. 2006).

## **1.1 KATI YÜZEYLERDE PROTEİN ADSORPSİYONU**

Hemen hemen 10 yıl önce Nakanishi et al. (2001) katı bir yüzeye protein adsorplanma olayını yaygın ancak çok karmaşık bir olay olarak değerlendirmiştir. Protein adsorpsiyonu konusunda dikkate değer yeni ilerlemeler olmasına rağmen bu kısa ve öz tanım hala geçerlidir. Özellikle yaygın ve karmaşık olması tıp, farmasötik bilimi, analitik bilimi, biyoteknoloji, hücre biyolojisi ya da biyofiziği de içeren çeşitli alanlarda inanılmaz bir araştırma ilgisi uyandırmaktadır. Protein adsorpsiyonunu engelleme ya da isteme arayışları şu soruları ortaya çıkarmaktadır:

- (a) Proteinler niçin ve nasıl adsorplanır,
- (b) Adsorplanan proteinlerin bireysel moleküler ya da ortamdaki davranışı nasıldır,
- (c) Protein adsorpsiyon olayında yapışmak için genel mekanik kurallar nedir,
- (d) Proteinin biyolojik fonksiyonu adsorpsiyon olayını etkiler mi?

Küçük moleküller katı parçacıklar gibi davranmalarına karşılık çoğu protein belli adsorpsiyon ve desorpsiyon olasılıkları ile bir ara yüzeye basitçe bağlanamaz ya da ayrılamaz. Bunun

yerine, proteinlerin yapısının ve kompleks bileşiminin yeniden yapısal düzenlemeleri, adsorpsiyon boyunca değişen yüzey ilgileri, pozitif işbirlikçi etkiler, boyut hariç etkiler, adsorpsiyon kinetiğinin ani artışı ya da yüzeyde yığılmalar gibi daha uyarıcı olaylara açık farkla neden olabilmektedir (Rabe et al. 2011).

Protein adsorpsiyonu hakkındaki edinilen bilgiler aslında deneysel yaklaşımlardan geçerek başarıya ulaşmıştır. Bu alandaki yaklaşık 1970'lerdeki ilk sistematik çalışmalardan beri, metot ve tekniklerin gelişmesindeki sürekli bir ilerleme deneysel verilerin doğruluğunu dikkate değer bir şekilde arttırmıştır. Geçmişte yüksek protein derişimlerinde adsorpsiyon kinetiğinin kaba ölçümleri ile başlayarak günümüzde adsorplanan proteinlerin oryantasyon ve yapısal özelliklerinin ölçülmesi, yüksek çözünürlük ile yüzeye kaplanan proteinlerin görüntülenmesi ya da yüzeydeki tek bir molekülün tespiti bile mümkün hale gelmiştir (Stutz 2009).

Protein adsorpsiyon deneylerinin yapıldığı şartlar adsorpsiyon davranışı üzerinde kesin bir etkiye sahiptir. Dış parametreler temel olarak sıcaklık, pH, iyonik şiddet ve tampon çözeltinin bileşimidir (Norde and Giocemelli 2000).

Sıcaklık hem denge hali hem de protein adsorpsiyon kinetiği için önemli bir etkiye sahiptir. Protein moleküllerinin adsorbent yüzeyine doğru yayılma hızının artmasıyla adsorpsiyon hızının da arttığı düşünülmektedir. Protein adsorpsiyonunda asıl yürütücü kuvvet, yüzeye adsorplanan su molekülleri ve tuz iyonlarının salınmasından ve proteinlerin iç kısmındaki yapısal düzenlemelerden gelen bir entropi kazanımıdır. Yüzeye adsorplanan proteinlerin miktarı bu yüzden yükseltilmiş sıcaklıkla artmaktadır (Malmsten et al. 1998, Thenevot et al. 2008).

pH proteinlerin elektrostatik durumlarını belirlemektedir. pH bir proteinin izoelektrik noktasına ( $pI$ ) eşit olduğu zaman, negatif ve pozitif yüklerin sayısı net yükü nötral olan bir molekülde dengede olmaktadır. Düşük pH şartlarında ( $pH < pI$ ) proteinler pozitif yüklü, yüksek pH'da ( $pH > pI$ ) proteinler negatif yüklenmektedir. Protein-protein elektrostatik itmeler yüzeyde en yüksek dolgu yoğunluklarına izin verilen izoelektrik noktada asgariye düşürülmektedir. Substrat ve protein zıt yüklere sahip olduğu zaman elektrostatik çekmeler yüzeye doğru göçü hızlandırdığından adsorpsiyon hızı en yüksek olmaktadır. Yüklenen toplam protein kütesinin izoelektrik noktada maksimum olduğu gözlenmiştir (Glasmaster et al. 2002, Bremer et al. 2004, Demaneche et al. 2009).

Diğer bir parametre ise iyonik şiddet terimi ile ifade edilen çözünmüş iyonların derişimidir. İyonik şiddet aslında bir elektrolitteki sabit bir yükün elektrik potansiyelinin mesafesi ile ilişkili Debye uzunluğunu belirler. Yüklü maddeler arasında elektrostatik etkileşimler en kısa olduğu zaman iyonik şiddet en yüksek olmaktadır. Bunun sonucu olarak da zıt yüklü substratların yüzeyine yüklü proteinlerin ya da protein alanlarının adsorpsiyonu engellenmektedir. Oysa ki yüklü substratlar benzeri yüzeylerde protein adsorpsiyonun geliştirilmesi için çalışılmaktadır (Jones and O'Melia 2000). Adsorpsiyon kinetiği, elektrostatik vb. gibi faktörlerden etkilenmektedir. Proteinlerin elektrik potansiyellerinin etkili perdelenmesi, genellikle elektrostatığın doğası olan yanal etkileşimleri azaltmaktadır. Bu durum sırayla bağlanma yoğunluğunda, yardımcı etkilerde ya da protein-protein itmelerinde bir artış başlatabilmektedir. Bununla birlikte yüksek iyonik şiddet şartları proteinlerin agregat eğilimlerini de arttırmaktadır (Rabe et al. 2008).

Yüksek tuz derişimlerinin tuz iyonları tarafından absorplanan suyun 'salting out' olarak bilinen kolloidal maddelerin çökmesini teşvik ettiği bir yüzyıldan fazladır bilinmektedir. 1880'de Hofmeister, 'Hofmeister serisi' kavramına dayanarak çözeltiden proteinleri çöktürmek için tuz iyonlarının etkilerinin farklı olduğunu ortaya koymuştur. Protein çökmesini teşvik eden iyonlar kozmotroplar ( $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  ve  $\text{Ca}^{+2}$  vb.), protein çökmesini azaltan iyonlar ise kaotroplar ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$  ve  $\text{NH}^+$  vb.) olarak adlandırılır. Bu etkinin, adsorpsiyon eğilimlerini etkileyen, proteinlerin doğal konformasyonunu kararlı (kozmotropik etki) ya da kararsız (kaotropik etki) yapabilmeleri ile bağlantılı olduğu önerilmiştir (Kunz et al. 2004). Fakat protein adsorpsiyonu üzerine tuz iyonlarının çeşidinin etkisinin tahmini daha çok karışıklık meydana getirmektedir, çünkü son çalışmalar protein adsorpsiyon davranışı ile Hofmeister serisinin basit bağlantı fikrine tezat düşmektedir. Maksimum protein adsorpsiyonunda kaotropik tuzların stabilize edici etkisi gibi anormallikler de bulunmuştur (Evers et al. 2009).

Proteinlerin boyutlarına, yapısal kararlılıklarına ve bileşimlerine göre arayüzey davranışlarında bir sınıflandırma yapılabilmektedir. Lizozim,  $\beta$ -Laktoglobülin ya da  $\alpha$ -simotripsin gibi küçük ve katı proteinler adsorpsiyon yüzeyleri üzerinde çok az bir yapısal değişiklik ('hard' proteinler) gösterdikleri için genellikle yüzeye doğru eğilimi daha az olan proteinlerdir (Norde and Giocemelli 2000, Norde 2008). Plazma proteinlerinin çoğunluğunu (>1 mg/mL) oluşturan albümin, transferin, immünoglobülinler gibi orta boyuttaki proteinler ise etkileşimde oldukları yüzeyde genellikle konformasyonel değişimler ('soft' proteinler)

geçirebilmektedir. Proteinler kompleks yapılarını basitleştirmek için hidrofilik/hidrofobik, polar/apolar ya da yüklü/yüksüz gibi spesifik özellikler sergileyerek bireysel fonksiyonlara sahip oldukları bölümlere de ayrışabilmektedirler. Yüksek moleküler ağırlıklı proteinler lipid veya glikan içeriklerine göre lipoproteinler ve glikoproteinler gibi polimerleri içerirler. Lipoproteinler yapısal olarak değişkendir ve bu yüzden önemli konformasyonel uyum değişiklikleri içeren hidrofobik yüzeylere güçlü bir ilgi göstermektedirler. Buna karşılık hidrofobik yüzeyler üzerinde glikoproteinlerin adsorpsiyonu hidrofilik glikanların yüksek içeriğinden dolayı engellenmiştir (Rabe et al. 2011).

Protein-yüzey etkileşimleri hem protein özelliklerinden hem de yüzey özelliklerinden etkilenmektedir. Yüzey enerjisi, yüzey gerilimi, polarite, yüzey yükü, yüzeyin ıslatma potansiyeli ve morfolojisi protein-yüzey etkileşimlerini etkileyen önemli parametrelerdir (Hlady et al. 1999). Bilimsel çalışmalarda genellikle projenin bilimsel içeriğine göre implant materyaller, hücre duvarları, biyosensörler ya da membran filtrelerin yerine geçebilecek nitelikte yüzey tipleri adsorbent olarak seçilmektedir. Model yüzeylere uygulanan deneysel tekniklere göre (optik geçirgenlik, elektrik iletkenliği ya da esnekliği etkilenebilen atomik düz yüzeyler vb. gibi) bazı tipik kısıtlamalar getirilmektedir. Protein adsorpsiyon çalışmalarında sık sık kuvars, mika, cam, metal ya da grafit gibi modifiye edilmemiş yüzeylerle birlikte ilgili yüzeylerin kimyasal modifikasyonları ile elde edilen modifiye yüzeyler de kullanılmaktadır (Rabe et al. 2011).

## **1.2 ADSORBENTLER**

Hemen her katı bir adsorbent olarak kabul edilebilirse de, endüstriyel olarak kullanılan adsorbentlerin sayısı kısıtlıdır. Bir adsorbentin endüstriyel amaçla kullanılabilmesi için; büyük miktarlarda bulunabilmesi, ucuz olması, fiziksel olarak sağlam olması, kimyasal tepkimelere girmemesi, rejenere edilerek tekrar kullanılabilmesi, adsorplaması düşünülen bileşiklere karşı yüksek adsorplama kapasitesinin olması, bir karışımdan ayrılması istenen madde veya maddelere karşı seçicilik göstermesi gerekir (Başar 2006).

Adsorbentler değişik çaplarda tanecikler halinde bulunabilir. Adsorbentler tanecik büyüklüğüne göre mikro gözenekli (<2 nm), mezo gözenekli (2-50 nm) ve makro gözenekli (>50 nm) olarak üç kısma ayrılırlar. Mikro gözenekli adsorbentler, adsorbat birikimi için büyük ve spesifik bir iç yüzey oluşturur. Spesifik yüzeyleri 200-2500 m<sup>2</sup>/g arasındadır

(Çırakoğlu 2008). Adsorbentin yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktarı da artacaktır (Yılmaz 2007).

### 1.2.1 Alüminyum Oksit ( $Al_2O_3$ )

$Al_2O_3$ , yarı kristal yapıda, granüler, yüksek poroziteli, kurutucu olarak ticari amaçlı kullanılan inorganik bir adsorbenttir. Alüminyum oksit amfoterik bir oksittir. Doğada ve endüstriyel alanda yaygın olan kristal yapılarından birinin adı korundum ya da alümina olarak bilinir. Alümina, yerkürede doğal olarak en fazla bulunan minerallerden olan boksit içinde bulunur. Boksitler karışık veya saf olarak üç çeşit mineral ihtiva ederler. Bunlar gibbsit ( $Al(OH)_3$ ), böhmit ( $AlO(OH)$ ) ve diyaspor ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ )'dur (Çizelge 1.1) (Hacıoğlu 2007).

Çizelge 1.1 Boksit çeşitleri ve özellikleri (Hacıoğlu 2007).

	<b>Kimyasal Formülü</b>	<b>Kristal Yapısı</b>	<b>Özgül Ağırlığı</b>	<b>Sertliği (mohs)</b>
<b>Gibbsit</b>	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	Monoklinik	2.3 – 2.4	2.5–3.5
<b>Böhmit</b>	$AlO(OH)$	Ortorombik	3.01 – 3.06	3.5–6.5
<b>Diyasporit</b>	$Al_2O_3 \cdot H_2O$	Ortorombik	3.3 – 3.5	6.5–7.0

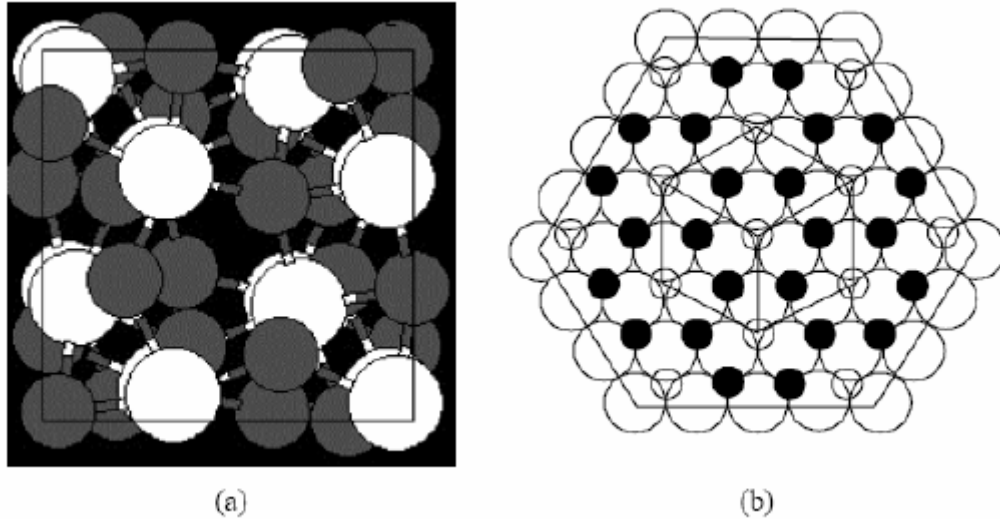
Bayer yöntemi sonunda elde edilen alüminyum hidroksit ( $Al(OH)_3$ ) fırınlarda  $1100-1200^\circ C$  sıcaklıkta kimyasal bağlı suyu uçurmak amacıyla kalsine edilerek alümina ( $Al_2O_3$ ) elde edilmektedir.  $1000^\circ C$ 'nin altındakilere aktifleşmiş alümina,  $1150^\circ C$ 'nin üzerindeki ısı işlemlerde ise kalsine edilmiş  $\alpha-Al_2O_3$  (korundum) oluşmaktadır. Bu iki sıcaklık arasındaki fazların adı kalsine edilmiş  $\beta-Al_2O_3$  olarak kabul edilmiştir. Kalsine edilmiş  $\alpha-Al_2O_3$ 'e belirli işlemler uygulanarak kesme (tabular) alümina ve ergitilmiş (fused) alümina elde edilebilmektedir. Tabular alümina ismini tipik olarak 50 mikrondan başlayıp 400 mikronun üzerine kadar çıkabilen, tablet şeklinde iri  $\alpha-Al_2O_3$  kristallerinden almaktadır. Ergitilmiş alümina, alüminalı hammaddelerin elektrik ertilmesiyle elde edilmektedir (Neşet 2008).

Bayer trihidratı kolayca böhmite ( $\gamma-AlO(OH)$ ),  $\theta$  ve  $\alpha-Al_2O_3$ 'e dönüşür. Hidrotermal böhmite önce  $\gamma$ -,  $\Delta$ -,  $\theta$ - ve  $\alpha-Al_2O_3$  çevrilir. Bu isimlendirmeler X ışınları difraksiyonunda elde edilen değişik spektrumlara göre verilmiştir. Diyaspor  $\sim 500^\circ C$ 'de termodinamik olarak kararlı bir şekilde  $\alpha-Al_2O_3$ 'ü oluşturmaktadır. Gibbsit ( $Al(OH)_3$ ) veya bayerit ( $\alpha-Al(OH)_3$ ) son derece

yavaş kurutulursa  $\sim 300^{\circ}\text{C}$ 'de suyunu terk etmektedir. Bu yolla işleme giren bu madde,  $x\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'i ve bu formda yaklaşık  $\sim 800^{\circ}\text{C}$ 'de  $k\text{-Al}_2\text{O}_3$  formunu meydana getirir, daha sonra  $1300^{\circ}\text{C}$  civarında çok yavaş işlenerek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  elde edilir. Bu iki form, hidrotermal şartlar altında önce  $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 'e, sonra diyaspora ( $\alpha\text{-AlO(OH)}$ ) dönüştürülebilmektedir (Çoşkun 2007).

Erime noktasına kadar en kararlı faz hekzagonal kafes yapısına sahip  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  olmasına rağmen, çeşitli katı çözeltileriyle ve diğer oksitlerle oluşan reaksiyonlar neticesinde değişik spinel ve diğer fazlar ile kafes yapıları da olabilmektedir. Bunlar;  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\mu$ -,  $\theta$ ,  $k$ -,  $x\text{-Al}_2\text{O}_3$  şeklinde gösterilmektedir (Kaya 2006).

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , alüminyum oksitler arasında termodinamik olarak en kararlı formdur. Korundum, elmas ve sentetik olarak elde edilen elmas formundaki birkaç bileşikten sonra en sert yapıdır ve MOH ölçeğinde 10 sertlik derecesindeki elmastan sonra, 9.13 sertlik derecesindedir (Neşet 2008).  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  endüstriyel kullanımında en fazla uygulaması olanıdır,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  koordinasyon sayısı 6 ve valansı 3'tür, birim kristal kafesinde taban yüzeyindeki atomlar arası mesafe  $0.4758\text{ nm}$  ve kafes yüksekliği ise  $1.2991\text{ nm}$ 'dir (Kaya 2006).



Şekil 1.1a)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in yapısı (beyaz renkli daire oksijen, gri aluminyum), b)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in bazal düzlemi (büyük açık daireler oksijen, küçük dolu aluminyum, küçük açık daireler oktahedral boşluklar) (Öztürk 2007).

$Al_2O_3$ 'in özellikleri doğrudan kristal yapıları ile ilişkilidir.  $\alpha-Al_2O_3$ 'den yapılan seramikler (yüksek gerilim direnci, yüksek sıkıştırma direnci, yüksek sıcaklıklara dayanım, yüksek dielektrik direnci, yüksek ısı geçirgenlik, ısıl şoka dayanıklılık, kimyasallara dayanıklılık, sert aşındırıcı ve bu gibi) üstün özellikleriyle tercih edilmektedir. Bu üstün özelliklerinin asıl sebebi de kristal kafes yapısındanadır. Şekil 1.1'de görüldüğü gibi kristal yapısı sıkı paketlenmiş hekzagonal sistem olan  $\alpha-Al_2O_3$ 'in ergime sıcaklığı  $2053^{\circ}C$ 'dir. Kristal yapı içerisinde  $Al^{+3}$  iyonlarının bulunduğu koordinasyon sayısı 6 olan sıkı paket pozisyonlarının  $2/3$ 'ü  $Al^{+3}$  iyonlarınca doldurulmuştur,  $1/3$ 'ü ise boş bulunmaktadır (Öztürk 2007).

Çizelge 1.2'de fiziksel, mekaniksel ve elektriksel özellikleri verilen  $Al_2O_3$ 'in ergime noktası  $2000^{\circ}C$ 'dir.  $Al_2O_3$  yüksek sıcaklıklarda kimyasal maddelere ve mekanik yüklere karşı en dayanıklı refrakter malzemelerden birisidir. Kullanımındaki sınırlama nispeten düşük ergime noktasından kaynaklanmaktadır.  $Al_2O_3$  suda ve şayet iyi kalsine edilmişse hem mineral asitlerinde hem de bazlarda çözünmez.  $Al_2O_3$ , HF'ye karşı da dayanıklıdır. Sodyum karbonat, kostik soda ve sodyum peroksit, saf  $Al_2O_3$  potalarda çok az tahribatla eritilebilir.  $1700-1800^{\circ}C$  gibi yüksek sıcaklıklarda  $F_2$  gazı dışında bütün gazlara karşı direnç gösterir.  $Al_2O_3$ , oksitleyici ve redükleyici atmosferde  $1900^{\circ}C$ 'ye kadar kullanılabilir (Kıran 2006).

Çizelge 1.2 Alüminanın fiziksel, mekanik ve elektriksel özellikleri (URL-1 2012).

<b>Özellik</b>	
Atomik bileşim	>99%
Kristal yapı	Korundum
Tane boyutu ( $\mu$ )	1-5
Yoğunluk ( $g/cm^3$ )	3.95
Su absorpsiyonu (%)	0
Gerilme direnci ( $N/mm^2$ ) ( $20^{\circ}C$ )	200-250
Eğilme direnci ( $N/mm^2$ ) ( $20^{\circ}C$ )	200-600
Sıkıştırma direnci ( $N/mm^2$ ) ( $20^{\circ}C$ )	1900-2000
Young's modülü ( $N/mm^2$ ) ( $20^{\circ}C$ )	$3.8 \times 10^5$
Poisson's oranı ( $20^{\circ}C$ )	0.25-0.30
Direnç ( $20^{\circ}C$ ) (ohm cm)	$>10^{14}$
Dielektrik sabiti ( $20^{\circ}C$ ve 1 GHz)	9.5
Dielektrik direnci (50 Hz) (kV/mm)	30

$Al_2O_3$ 'in üretimindeki imkânların gelişmesi ve araştırılmasından dolayı elde edilen bilgi birikimi sayesinde günümüzde  $Al_2O_3$ 'in kullanım alanı önemli miktarda artmıştır (Çizelge



1.3). Alümina başlıca; makine ve tezgâhlarda aşınmaya dayanıklı malzeme olarak, kimya endüstrisinde korozyona dayanıklı malzeme olarak, elektronik ve elektro-teknikte yalıtım malzemesi olarak, ısıtma sistemlerinde yüksek sıcaklık malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca optik ve tıp tekniklerinde özel amaçlı kullanım alanları mevcuttur (Kaya 2006).

Çizelge 1.3 Alümina yüzdesine göre kullanım alanları (Kaya 2006).

Alümina (%)	Uygulama Alanı
85	Elektrik ve mekanik uygulamalarının çoğunda: Yalıtkanlık, öğütme, nozül, tebeşir pompa daldırmalarında (piston)
90	Daha çok mekanik kullanımlarda
94	Entegre devre, transistör altlık
96	Özellikli elektronik uygulamalarında
98-99.5	İnce film altlık, bilgisayar bant rehberi
99.8	Korozyon ortamlarında kullanılan fırın tüpü, laboratuvar gereçleri
99.9	Kesme uçları, nükleer seramik ve diğer gereksinimler

$Al_2O_3$ , tek kristal ve polikristalin yapıya çok güzel bir örnek olarak verilebilir. Yüksek yoğunluk, yüksek saflık, yüksek mukavemet, iyi biyouyumluluk, mükemmel korozyon direnci gibi özelliklerinden dolayı yük taşıyan kalça ve diğer eklem protezlerinde ve diş hekimliği implantları olarak kullanılmaktadır. Bazı dişçilik malzemeleri tek kristal  $Al_3O_3$  (safir) olmakla beraber  $Al_2O_3$  malzemesinin büyük çoğunluğu çok ince taneli, polikristalin  $\alpha-Al_2O_3$ 'den üretilmektedir (Çoşkun 2007).

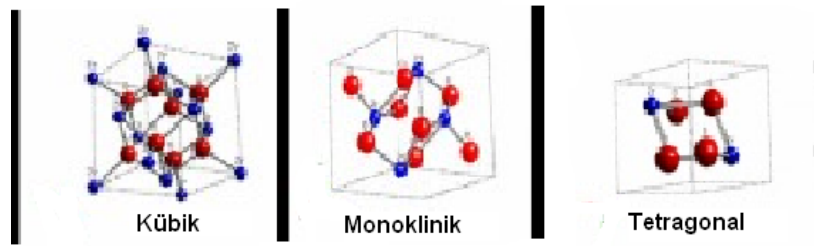
$\gamma-Al_2O_3$  kataliz ve kataliz kaynağı olarak doğrudan kullanılmaktadır. Bu oksidin yapısal özellikleri (yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı vb. gibi), uygun bileşimi ve asit/baz özellikleri ile ilgilidir (Valles et al. 2011).

### 1.2.2 Zirkonyum Oksit ( $ZrO_2$ )

Zirkonyum oksit doğada zirkonya ( $ZrO_2$ ) ve zirkon ( $ZrSiO_4$ ) mineralleri şeklinde bulunur. Zirkonya allotropik özellik gösteren bir seramiktir, yani sıcaklık değişimi sonucu kristal kafes parametreleri değişime uğrar. Farklı sıcaklıklarda 3 kristal yapısı vardır: Kübik yapı (>2377 K), tetragonal yapı (1205 -2377 K), monoklinik yapı(<1205 K). Bu yapıların genel özellikleri

yüksek ergime sıcaklığına, düşük genleşme katsayısına, aşınmaya karşı yüksek dirence vb. sahip olmalarıdır (Kayış 2006).

Şekil 1.2’de kristal yapıları verilen  $ZrO_2$ ’in monoklinik yapısı  $1170^\circ C$ ’nin altındaki tüm sıcaklıklarda kararlıdır. Tetragonal yapı  $1170-2370^\circ C$  sıcaklıkları arasında kararlıdır. Tetragonal  $ZrO_2$  basit olarak, bozulmuş  $CaF_2$  yapısı şeklinde tanımlanır. Kübik yapı,  $2370^\circ C$ ’den ergime noktası  $2680^\circ C$ ’ye kadar kararlı olan bir fazdır. Bu faz, her bir  $Zr^{+2}$ , ye eşit uzaklıktaki sekiz oksijen ile koordine olan florit tipi bir kristal yapıya sahiptir ve buradaki her oksijen dört zirkonyumla tetrahedral olarak koordine olur (Sağlam 2005).



Şekil 1.2 Zirconsium oksitin kristal yapıları (URL-2 2012).

Saf  $ZrO_2$ ’in erime sıcaklığı  $1852^\circ C$  olup, kaynama sıcaklığı  $3860^\circ C$ ’dir ve düşük termal iletkenliğe sahiptir.  $ZrO_2$ ’in mekanik özelliklerinin yüksek olması, yapının mekanik stres karşısında kafes şeklinde organize olmasına ve  $ZrO_2$  kristallerinin tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşmesine bağlıdır. Monoklinik yapıdan tetragonal yapıya geçiş %3-5 oranında hacim değişikliği içerdiğinden teknolojik uygulamalarda sorun olmaktadır. Bu faz dönüşümü sonucu seramik malzeme genellikle parçalanmaktadır. Yayılan kırık stresini, sonradan yarı kararlı tetragonal yapıdan monoklinik faza geçen komşu taneciğe bırakabilir. Oluşan hacim artışı kırığın ön kenarında kompresif streslerle sonuçlanır ve kırığın ilerlemesi için ekstra enerjiye ihtiyaç gerekir. Kırık yayılmasıyla oluşan enerji hacim artışına bağlı olarak hem tetragonal-monoklinik dönüşümünde, hem de kompresif streslerde yayılır ve doyumlukta artış elde edilir. Transformasyon doyumluğu olarak bilinen bu olay sonunda çatlak ilerlemesi durur ve tüm yapı güçlenmiş olur (Ramazanoğlu 2008). Bu durumu önlemek ve yapıyı oda sıcaklığında kübik yapıda kararlı kılmak amacıyla  $ZrO_2$ ’e  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Y_2O_3$  gibi toprak alkali ve nadir elementlerin oksitleri katılır (Kayış 2006). Kısmen ve tam kararlı  $ZrO_2$  için Çizelge 1.4’te bazı mekanik özellikleri verilmiştir.

Zirkonya içeren seramiklerin ileri-teknoloji malzemeleri olarak kabul edilmelerinin nedeni ergime sıcaklığının yüksek olması, asidik kimyasal maddelere, cürufa, cama, korozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olması, düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olması (ısıl şoka dayanıklı olması), kırılma tokluğunun yüksek olması ve yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip olması gibi özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 1.4 ZrO<sub>2</sub>'in mekanik özellikleri (URL-3 2012).

<b>Özellik</b>	<b>Kısmen Kararlı</b>	<b>Tam Kararlı</b>
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	5.7 - 5.75	5.56 - 6.1
Sertlik (GPa)	10-11	10-15
Kırılma modülü (Mpa)	700	245
Sertlik çatlama (Mpa. m <sup>-1/2</sup> )	8	2.8
Young's modülü (Gpa)	205	100 -200
Poisson's oranı	0.23	0.23-0.32
Termal Genleşme (10 <sup>-6</sup> /°K)	8-10.6	13.5
Termal iletkenlik (W/m K)	1.8-2.2	1.7
Spesifik ısı (J/kg K)	400	502

ZrO<sub>2</sub>, refrakter malzemesi, ısıtıcı ve yalıtım malzemesi, aşınmaya dayanıklı makine parçaları, oksitlenmeye karşı seramik kaplamalarda, seramik filtre üretiminde, yakıt hücrelerinde, elektrooptik devrelerde, oksijen ve kimyasal sensörlerde, dizel ve ısı motorlarında olmak üzere çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ayrıca biyouyumluluğu nedeniyle implant malzeme olarak diş hekimliğinde ve medikal alanlarda da sıklıkla kullanılmaktadır (Ramazanoğlu 2008).

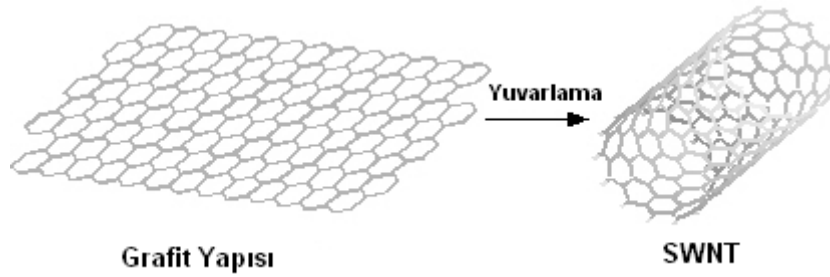
Termal kararlılığı, kimyasal inertliği ve oksijen içeren gruplarının toksisite ve afinite eksikliğinden dolayı ZrO<sub>2</sub>, biyomoleküllerin immobilizasyonu için ideal bir materyal olmaktadır.

### 1.2.3 Karbon Nanotüpler (CNT)

Karbon nanotüplerle ilgili ilk araştırma 1985'te 60 ya da daha fazla karbon atomunun birleştirilmesiyle oluşan futbol topu şeklindeki moleküllerin (fulleren) keşfiyle başlamıştır. Bu keşiften sonra ilk tüp şeklindeki CNT molekülleri 1991'de elektron mikroskobu uzmanı Sumia Iijima'nın fullerenlerin ark boşalımı sentezi sırasında katodda biriken malzemeyi

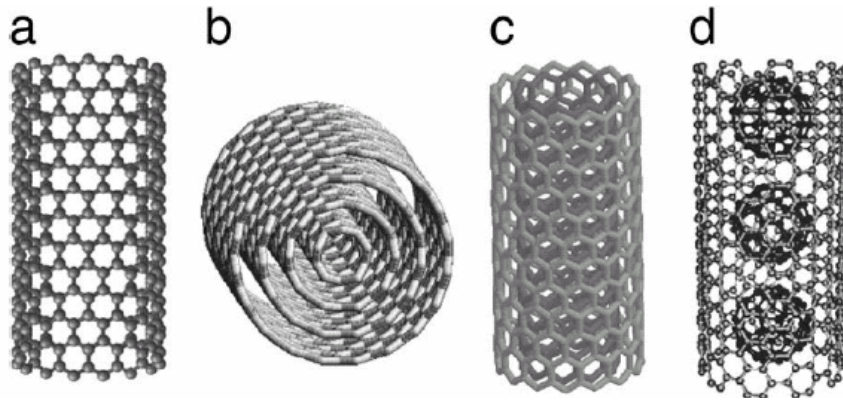
araştırması sırasında bulunmuştur. Kısa bir süre sonra Thomas Ebbeson ve Pulickel Ajayan çeşitli ark boşalımı koşulları altında büyük miktarlarda nanotüp üretilebileceğini göstermiştir (Eser 2006).

Karbon nanotüplerin yapısı altıgen biçimindeki benzen halkalarından meydana gelen iki boyutlu bir grafit yaprağının bir eksen etrafında dönerek silindir şeklinde katlanması şeklinde oluşmaktadır (Şekil 1.3) (Eser 2006).



Şekil 1.3 Bir grafit yapısından karbon nanotüp oluşumu (URL-4 2012).

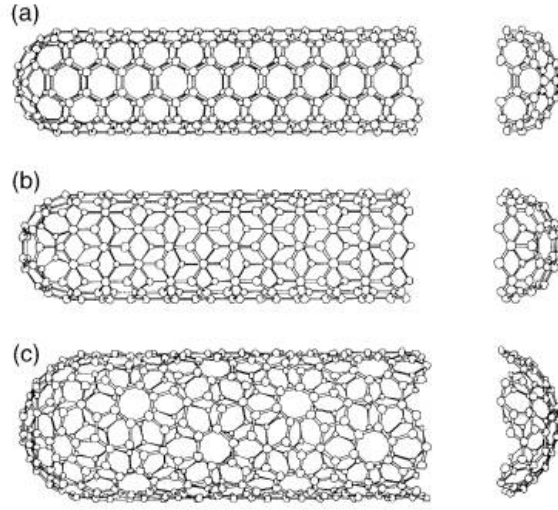
Şekil 1.4'te genel yapıları verilen karbon nanotüpleri içiçe geçmiş tüp sayılarına göre tek duvarlı (SWNT), çift duvarlı (DWNT), çok duvarlı (MWNT) vb. şeklinde isimlendirilir. Uzunlukları ve çapları üretim yöntemlerine göre değişmekle birlikte çap uzunluk oranı 100 ile 1000 arasında değişmektedir (Kocabaş 2006).



Şekil 1.4 Karbon nanotüp şekilleri; a) Tek duvarlı, b) Çok duvarlı, c) Çift duvarlı d) Fulleren içeren tek duvarlı (URL-5 2012).

Tek duvar karbon nanotüpler zigzag, koltuk ve kiral olmak üzere üç çeşittir (Şekil 1.5). Bu tek duvar karbon nanotüplerde petek örgünün altı üye halkasının yönleri neredeyse keyfi

seçilmiştir ve karbon nanotüpün eğriliğinden dolayı altıgenlerin herhangi birinin bükülmesi hariç, diğer bükülmeler beklenmez (Vural 2006).



Şekil 1.5 SWNT'nin kristal yapıları: (a) Zig zag (b) Koltuk (armchair) (c) Kiral (URL-6 2012).

Karbon nanotüpler, keşfinden günümüze kadar geçen zaman sürecinde olağanüstü fiziksel, kimyasal özellikleri nedeniyle nanoteknoloji araştırmalarında ilgi odağı olmuştur. Çelikten 10 kat daha güçlü; 6 kat hafif olmaları nedeniyle köprü, uçak, uzay asansörü, otomobil lastiklerinde kullanılması hedeflenmektedir. Ayrıca geleceğin elektronik teknolojisinde iletken tel, kapasitör, pil, amplifikatör, elektronik anahtar, alan emisyon düz panel ekran, diyot, transistör vb. çeşitli devre elemanlarında kullanım alanları doğmuştur. Özellikle elektronik devrelerin temel elemanlarının yapımında kullanılan silisyum yarıiletkeni yerine karbon nanotüpler kullanılarak günümüz işlemcilerinden ve belleklerinden çok daha hızlı ve daha yüksek kapasitelere sahip bilgisayarların yapımı, nanoteknoloji araştırmalarında ilk sıralarda yer almaktadır (Süngü 2006).

Diğer taraftan tıp alanında da CNT lerin kullanım alanları doğmuştur. Hücrelerle ve diğer organik maddelerle uyumlu olduğundan gelecek vaat eden bir malzemedir. CNT ile tasarlanan nanorobotlar sayesinde damar tıkanıklığı yapan kolesterol moleküllerinin veya kanser hücrelerinin yok edilmesi; yeni sinir dokuları ile felçli organların iyileştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu alanda da birçok aşama sağlanmıştır (Süngü 2006).

#### **1.2.4 Polimerler**

Polimerler çok sayıda aynı ya da farklı atomik grupların kimyasal bağlarla az ya da çok düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı yapılardır (Tay 2004). Polimerik adsorbentler opak küresel tanecikler şeklindedir, ancak renkleri ürüne kuvvetli şekilde bağlıdır. Kullanım amacına göre yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olacak şekilde farklı işlemlerle üretilmektedirler. Polimerler yapılarında mikrotanecikler içerirler ve makro gözenekli bir yapı oluşturacak şekilde birbirlerine birkaç noktada bağlanmışlardır. Her mikrotanecik jel şeklinde sıkıştırılmıştır. Bu sıkıştırma işlemi sırasında da gözenek oluşumu sözkonusudur. Polimerik adsorbentlerin bazıları kurutucu olarak uygun hidrofikliğe sahipken bir kısmında hidrofobiktir (Yener 2004).

Vücudun büyük bir yüzdesinin su olması ve dokuların oldukça esnek bir yapıda bulunması, buna karşılık metal ve seramiklerin esnek olmaması, aksine sert yapıda olması ve özellikle yoğunluklarının suya göre çok yüksek olması hatırlanırsa, polimerlerin biyomalzeme olarak kullanımının iyi bir seçenek olduğu açıkça görülmektedir. Polimerlerin yoğunluklarının dokuların yoğunluk değerlerine çok yakın olmaları yanında çok değişik bileşimlerde ve şekillerde (lif, film, jel, boncuk, nanopartikül) hazırlanabilmeleri, bu malzemelerin kontakt lenslerde, kontrollü ilaç salım sistemlerinde, parmak eklemleri, kan damarı, kalp kapakçıkları, göğüs implantları, dış kulak, çene ve burun implantları protezlerinde yaygın olarak geniş kullanım alanına sahip olmalarını sağlamaktadır (Başar 2006).

Polimerik malzemeler yüksek elastik ve üretimlerindeki kolaylıktan dolayı yapay organ ve protez olarak doku mühendisliği çalışmalarında kullanılmaktadır. Örneğin, poli(3-hidroksibütirik asit-ko-3-hidrovalerik asit) (PHVB) bakterilerden elde edilen doğal bir poliesterdir. Bu poliester biyodegradat ve biyoyumlu bir polimerdir. PHVB, cerrahi dikişler, yara sargıları, damar grefti ve büyümekte olan yeni dokular için yapı iskeleleri gibi biyomedikal uygulamalarda kullanılabilir (Özgür 2008).

#### **1.3 TEZ ÇALIŞMASININ AMAÇLARI**

Bu çalışmada örnek protein olarak bovin serum albümin (BSA) seçilmiştir. Albümin, bir kan plazması proteindir. Molekül ağırlığı 60 000–70 000 g/mol aralığında, izoelektrik noktası ise 4.8-5.0 civarında olan albümin ‘soft globular’ protein olarak da bilinmektedir. BSA ‘soft’

yapısına bağlı konformasyonel uyumluluğu nedeniyle günümüze kadar yapılmış birçok bilimsel çalışmada yer alan bir protein olmuştur. BSA'nın farklı adsorbent yüzeyleri ile etkileşimi yıllardır farklı metotlar kullanılarak anlaşılmaya ve geliştirilmeye çalışılmıştır.

Literatürde yapılan birçok bilimsel alışma BSA benzeri proteinlerin bir ara yüzey üzerine adsorplanırken ne tür bir mekanizma ile bunu gerçekleştirdiği ve yüzey ile ne tür etkileşim (hidrofobik, hidrofilik, hidrojen bağları, elektrostatik etkileşim vb.) içinde olduğunu bulmaya yöneliktir. Bu bilgi tıp, biyomedikal, biyosensör vb. gibi alanlarda kullanılan otoanalizör benzeri sistemlerde proteinlerin yapışıp yapışmaması durumunun belirlenmesi ve protein saflaştırma tekniklerinde kullanılması açısından önemlidir. Bu uygulama alanlarında kullanılan kan ve doku ile ilişkili biyometaryel yüzeylerin özellikleri hücre sayımı gibi analizlerin seyrini ve dolayısıyla sonuçlarını etkileyebilmektedir. Bu nedenle biyomateryal olarak kullanılan malzemenin enzim, protein, hücre ile etkileşimi önemlidir.

Son yıllarda metal oksitler, polimer malzemeler yanında karbon nanotüpler ile ilgili biyometaryel çalışmaları devam etmektedir. Metal oksitler ve polimerler ile proteinlerin etkileşimi incelenmesine rağmen karbon nanotüpler ile ilgili çalışmalara çok sık rastlanılmamaktadır. Bu tez çalışmasında,

- 1) Zirkonyum oksit ( $ZrO_2$ ), alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ), tek duvarlı karbon nanotüpler (SWNT), saflık oranı düşük ve yüksek olan çok duvarlı karbon nanotüpler (MWNT) ve poli(laktid)-poli(etilen glikol)-amin (PLa-PEG-NH<sub>2</sub>) gibi bir polimer adsorbent yüzeyleri üzerinde BSA proteininin adsorpsiyonunun incelenmesi,
- 2) Adsorpsiyon zerine ortam sıcaklığının ve pH'nın etkilerinin araştırılması,
- 3) Her bir adsorbent ile BSA'nın deneysel adsorpsiyon izotermelerinin elde edilmesi, deneysel adsorpsiyon izoterm verilerinin çeşitli adsorpsiyon modelleri ile karşılaştırılması ve model parametrelerinin belirlenmesi,
- 4) Herbir adsorbent yüzeyi üzerinde BSA'nın adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi,
- 5) Daha yeni özelliklere sahip biyometaryel geliştirmek için metal oksitler ( $Al_2O_3$  ve  $ZrO_2$ ) ile MWNT'lere kimyasal yöntemlerle yüzey modifikasyon işlemleri uygulanması,

- 6) Elde edilen  $Al_2O_3$ -MWNT ve  $ZrO_2$ -MWNT kompozitler üzerinde BSA'nın adsorpsiyon denge ve kinetiğinin incelenmesi,
- 7) Zeta potansiyel ölçümleri ile her bir adsorbent yüzeyi ile BSA arasındaki etkileşimlerin araştırılması amaçlanmaktadır.



## BÖLÜM 2

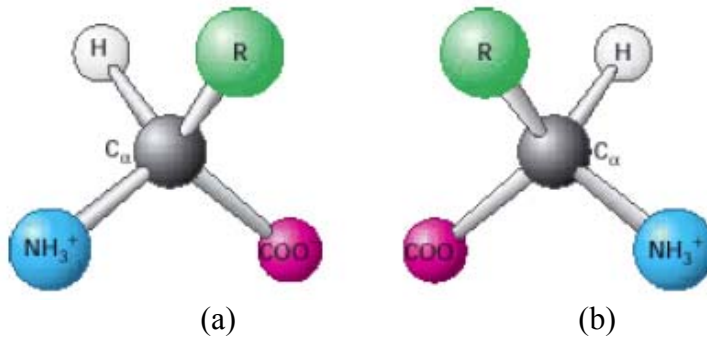
### GENEL BİLGİLER

#### 2.1 PROTEİNLER

Proteinler yaşayan sistemler içinde en fazla miktarda bulunan ve biyolojik fonksiyonları gereği önemli olan birçok göreve sahip moleküllerdir. Aslında her bir yaşamsal işlev bu molekül sınıfına bağlıdır. Örneğin, enzimler ve polipeptid hormonlar vücutta metabolizmayı düzenlerken, kastaki kontraktıl proteinler hareketi sağlamaktadır. Kemikte bir protein olan kollajen, güçlendirilmiş betondaki çelik kablolar gibi davranarak kalsiyum fosfat kristallerinin oluşturacağı bir iskelet yapı oluşturmaktadır. Kısacası, proteinler inanılmayacak kadar çok çeşitte fonksiyon üstlenirler ve bu arada bütün proteinler lineer aminoasit polimerleri olarak ortak bir yapısal özelliğe sahiptir (Champe et al. 2007).

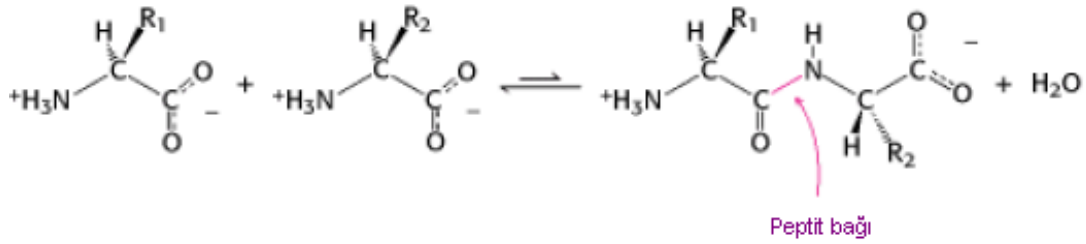
##### 2.1.1 Aminoasitlerin Yapısı

Her bir aminoasit, merkez karbona bağlı bir karboksilat grubu, bir amino grubu ve farklı bir yan gruba (R-grubu) sahiptir (El 1993). R grubunun hidrojen dışındaki durumlarında  $\alpha$ -karbon atomu asimetrik olduğundan, aminoasitler optikçe aktiftirler. D- ve L- izomerleri mevcuttur, ancak proteinlerin yapısında L-aminoasitler bulunmaktadır (Şekil 2.1) (Özcan 2007).



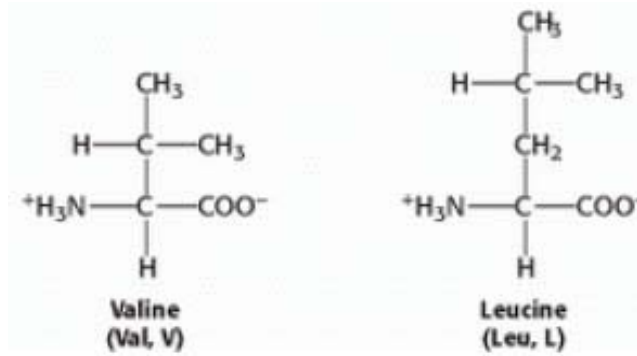
Şekil 2.1 Aminoasitlerin (a) L- ve (b) D- izomerleri (Berg et al. 1975).

Fizyolojik pH'da (yaklaşık olarak pH 7.4), karboksil grubu negatif yüklü ( $-\text{COO}^-$ ) ve amino grupları protonlanır ( $-\text{NH}_3^+$ ). Proteinlerde bu karboksil ve amino gruplarının hemen tamamı peptid bağının yapısında yer alır ve hidrojen bağı oluşumu hariç genellikle kimyasal reaksiyonlara girmez (Şekil 2.2). Bu nedenle, bir aminoasidin proteindeki rolünü belirleyen yan zincirlerin yapısıdır (Champe et al. 2007).



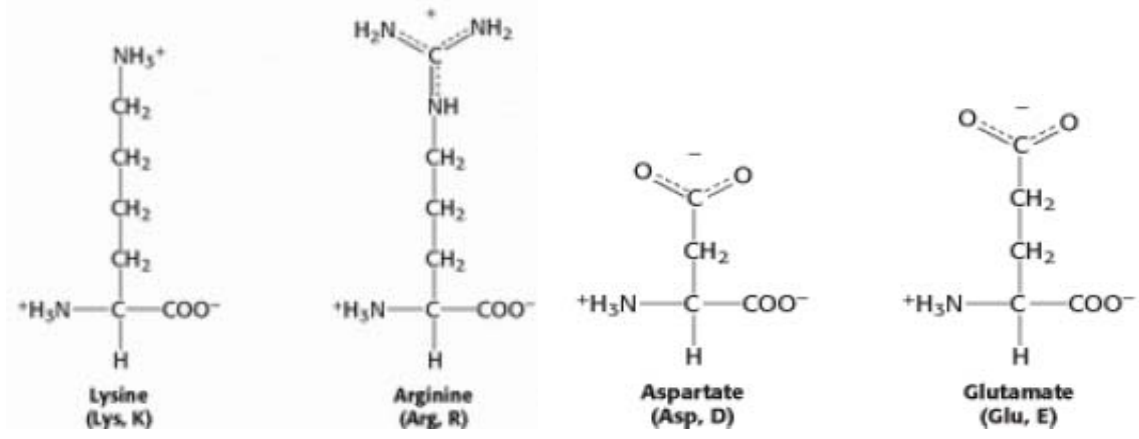
Şekil 2.2 İki aminoasidin birleşerek peptid bağını oluşturması (Berg et al. 1975).

Aminoasitler yan zincirlerinin özelliklerine göre non-polar ya da polar olup olmadıklarına göre sınıflandırılabilirler. Non-polar yan zincirli aminoasitlerin her biri proton bağlamayan ya da vermeyen hidrojen ya da iyonik bağlara katılmayan non-polar bir yan zincir içerir (Şekil 2.3). Sulu çözeltilerde bulunan proteinlerde non-polar aminoasitlerin yan zincirleri proteinin iç kısmında bir araya gelmeye çalışırlar (Özcan 2007).



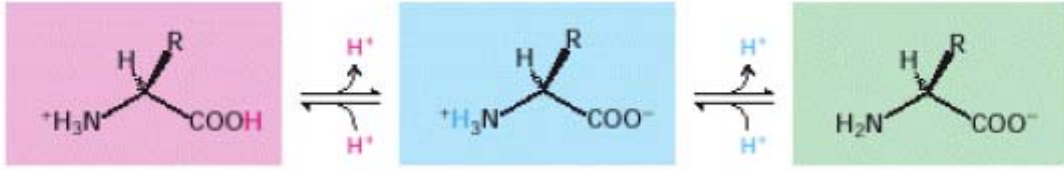
Şekil 2.3 Yan grupları polar olmayan aminoasitler (Berg et al. 1975).

Yan zincirleri polar olan aminoasitlerde elektronlar eşit olmayan biçimde dağıldıklarından asit veya baz gibi davranırlar. Aspartik ve glutamik asit gibi aminoasitler proton vericidirler. Nötral pH'da negatif yüklü karboksilat grubu ( $-\text{COO}^-$ ) taşırlar. Bazik aminoasitlerin yan zincirleri proton alıcısıdır. Lizin ve arginin gibi kuvvetli bazik özellik gösteren aminoasitler fizyolojik pH'da pozitif yüklüdürler (Şekil 2.4) (Champe et al. 2007).



Şekil 2.4 Asidik ve bazik yan zincirli aminoasitler (Berg et al. 1975).

Aminoasitler sulu çözeltilerinde zayıf asidik  $\alpha$ -karboksil grubu ve zayıf bazik  $\alpha$ -amino grubu taşır. Nötralliğe yakın çözeltilerinde bu şekilde dipolar olan aminoasitler düşük pH ortamlarında katyon ( $-\text{NH}_3^+$ ), yüksek pH'da ise anyon ( $-\text{COO}^-$ ) şekli gözlenmektedir (Şekil 2.5) (Battal 2006).



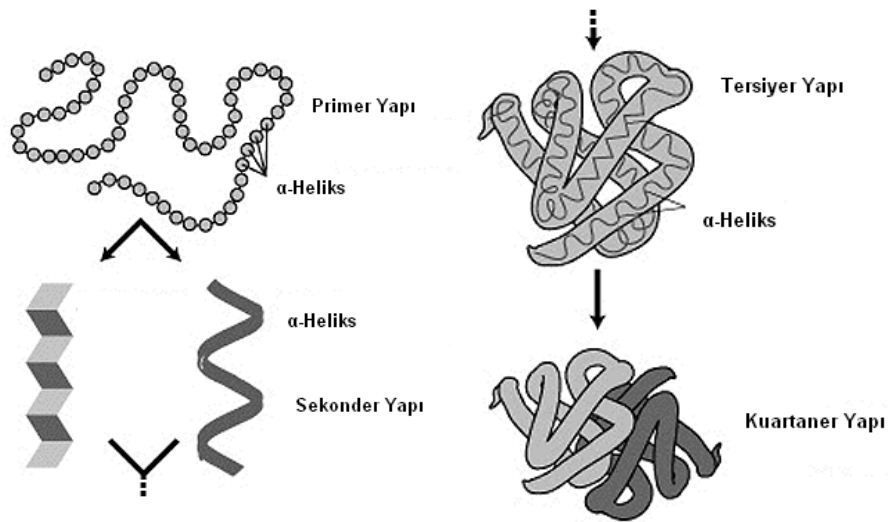
Şekil 2.5 Asidik, nötral ve bazik çözeltilerde bir aminoasitin iyonik şekilleri (Berg et al. 1975).

Bir aminoasit üzerindeki toplam yükün sıfır olduğu pH değerine izoelektrik nokta denir ve  $pI$  ile gösterilir. Bu noktada aminoasit zwitter iyon halindedir ve molekül bir elektrik alanına maruz bırakılırsa hiçbir tarafa hareket etmez (Battal 2006).

### 2.1.2 Proteinlerin Yapısı

Proteinlerde ortak olarak bulunan 20 aminoasit birbirlerine, bir aminoasidin  $\alpha$ -karboksil grubuyla diğer aminoasidin  $\alpha$ -amino grubu arasındaki peptid bağlarıyla kovalent olarak bağlıdır (Şekil 2.2). Bağlanmış aminoasitlerin dizilişi, protein molekülünün kendine özgü üç boyutlu yapısının oluşması için gereken bilgiyi içermektedir. Protein yapısının karmaşıklığı, molekülü dört organizasyon düzeyinde, primer, sekonder, tersiyer ve kuartar düzeylerde düşünülerek incelenebilir (Şekil 2.6).

Primer yapı, yalnızca aminoasit moleküllerinin yan yana gelip zincir oluşturmalarından ibarettir. Polipeptid omurgası gelişigüzel bir üç boyutlu yapı oluşturmayıp, genellikle lineer dizide birbirine yakın olan aminoasitlerin kurallı düzenlenmesiyle yapılır ve bu düzenlemelere polipeptidin sekonder yapısı denir.  $\alpha$ -heliks,  $\beta$ -tabaka ve  $\beta$ -kıvrım proteinlerde sıklıkla karşılaşılan sekonder yapılara örnektir. Heliks ve tabakalı yapıyı kazanmış polipeptid zincirlerinin çeşitli şekillerde katlanıp kıvrılarak küçük hacme sığacak şekilde kazandıkları doğal üç boyutlu yapıya tersiyer veya üçüncül yapı denir. Tersiyer yapı içinde zincirin bir kısmı heliks, bir kısmı tabakalı yapı, bazı kısımlar ise rastgele katlanmalar gösterebilir. Tersiyer yapı kazanmış iki ya da daha fazla polipeptidin bir araya gelerek oluşturdukları makro yapılar proteinlerin kuartarner yapısı denir. Pek çok proteinin alt birimleri biyolojik fonksiyonlarını kuartarner yapıyı kazandıktan sonra göstermektedir (Battal 2006, Demirbaş 2006, Champe et al. 2007).



Şekil 2.6 Protein yapısının dört düzeyi (Battal 2006).

### 2.1.3 Proteinlerin Çözünürlük Özelliği

Proteinlerin çözüldüğü ortamlar genellikle su, gliserol, dietilformamit, dimetilformamit veya formik asit gibi kuvvetli polar çözücülerdir. Çözünürlük protein yapısındaki hidrofilik (polar) ve hidrofobik (apolar) gruplara bağlı olarak değişmektedir. Prolaminler gibi sınırlı sayıda bazı proteinler düşük düzeyde polar olan etil alkol gibi çözücülerde çözünebilmektedir.

Proteinlerin çözünürlük karakteristiklerini etkileyen başlıca etkileşimler hidrofobik ve iyonik yapılardır. Bunun bir sonucu olarak hidrofobik interaksiyon protein-protein etkileşimini

oluşturur ve sonuçta çözünürlüğün azalmasına yol açar. Buna karşın iyonik interaksiyon protein-çözücü etkileşimini sağlayarak sonuçta çözünürlüğün artmasına yol açar (Tay 2004). Proteinlerin sudaki çözünürlüğü pH ve tuz derişimine bağılı olarak değişebilmektedir. Amonyum sülfat gibi nötral tuzlar protein çözünürlüğü üzerinde iki farklı etkiye sahiptir. Bu tuzlar düşük derişimlerde elektrostatik protein-protein etkileşimini (bağlama gücünü) önleyerek, proteinin çözünürlüğünü artırmaktadır (salting-in etkisi). Buna karşılık yüksek nötral tuz derişimlerde, tuzdaki iyonların hidrasyon eğilimi nedeniyle protein çözünürlüğü azalmaktadır (salting-out etkisi).

Proteinler polar bileşiklerdir ve bu nedenle de su içinde hidrate olur. Çözünürlük özelliği göstermeyen proteinlerin şişmesi, çözücü proteinlerin hidrasyonuna karşılık gelir. Bunun bir sonucu olarak peptid zincirleri arasına su molekülleri girerek hacmin artmasına ve diğer bazı fiziksel özellikler de değişimlere yol açar. Şişme sırasında alınan su, proteinin kuru ağırlığının birkaç kat artmasına neden olur. Proteinlerin çözünürlüğü üzerine çözücünün pH'ı, iyonik kuvvet, sıcaklık ve organik çözücünün varlığı gibi faktörler de etkilidir.

#### **2.1.4 Proteinlerin Denatürasyonu**

Proteinin denatürasyonu peptid bağları hidroliz olmadan proteinin sekonder ve tersiyer yapısının çözülüp bütünlüğünün bozulması ile sonuçlanır. Denatürasyon sırasında kovalent bağlar korunur. Ancak disülfid bağları kırılarak çok sayıda sülfidril grubu açığa çıkarır. Yani molekül yumak şeklini koruyamayıp açılmaya, düz şekil almaya başlar. Bu denatüre edici ajanlar; ısı, organik çözücüler, mekanik karıştırma, güçlü asitler ve bazlar, deterjanlar ve civa, kurşun gibi ağır metal iyonlarıdır. İdeal koşullar altında denatüre edici ajan uzaklaştırıldığında protein eski orijinal yapısına dönerek yeniden katlanır. Ancak disülfid bağlarının kırıldığı ve konformasyon değişikliklerinin olduğu denatürasyonlar tersinmezdir. Proteinler kuru ortamlarda ısı denatürasyonuna daha dirençlidir. Ortamda suyun bulunması denatürasyonu kolaylaştırır ve sıcaklıktaki her 10°C'lik artış denatürasyon hızını iki katına çıkarır. Bazı proteinler soğuk uygulamalarında aktivitelerini kaybeder. Denatüre proteinler sıklıkla suda çözünmezler ve bu yüzden çözeltide çökerler (Özcan 2007, Champe et al. 2007).

### 2.1.5 Proteinlerin Sınıflandırılması

Proteinlerin yapılarına göre yapılan basit ve kompleks proteinler ayrımı, proteinler için yapılan birçok sınıflandırmadan yalnızca biridir. Basit proteinler, hidrolizlendiklerinde yalnız aminoasitlere ayrılır. Bu gruba giren proteinler albuminler, globulinler, histon ve protaminlerdir. Bileşik proteinler, hidrolizlendiklerinde aminoasit ve aminoasit olmayan moleküllere ayrılır. Bileşik proteinler arasında nükleoproteinler, glikoproteinler, lipoproteinler ve fosfoproteinleri sayabiliriz (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1 Yapılarına göre proteinlerin sınıflandırılması (Özcan 2007).

Protein	Yapısal Bileşenleri ve Özellikleri	Örnek
<b>Basit Proteinler</b>		
Albuminler	Suda çözünür	Serum albumin
Globulinler	Suda çözünmez, HCl'de çözünür	Serum globulini
<b>Konjuge Proteinler</b>		
Nükleoproteinler	Nükleik asitlerle kompleks yapmış kromozomlar	Proteinler
Glikoproteinler	Karbohidratlarla kompleks yapmış proteinler	Mukopolisakkaritler
Lipoproteinler	Lipidlerle ester yapmış proteinler	Serum Lipoprotein
Fosfoproteinler	Fosfatlarla ester yapmış proteinler	Kazein
Kromoproteinler	Fe-porfirin ile kompleks yapmış proteinler	Sitokrom-c
Metalloproteinler	Fe, Cu ve Zn ile kompleks yapmış proteinler	Transferin Seruloplazmin

Proteinler bundan başka, çözünürlüklerine, şekillerine, fonksiyonlarına, fiziksel özelliklerine ve 3-boyutlu yapılarına göre de sınıflandırılabilirler. Çözünürlüğe göre sınıflandırma, proteinlerin sudaki ve tuz çözeltilerindeki çözünürlük ayrımına dayandırılmıştır ve bugün sınırlı da olsa, hala kullanımı vardır.

Şekle göre sınıflandırma, eksen oranı adı verilen uzunluğun genişliğe oranına göre yapılır. Mesela, globüler proteinler daha çok küresel yapıdayken (genelde  $\frac{3}{4}$ 'ün üzerinde olmayan bir eksen oranına sahiplerdir) keratin, kollajen, fibrin gibi fibröz proteinlerin 10'dan daha büyük eksen oranları vardır ve uzunlamasına, sarmal biçimde kıvrılmış ve birbirine çapraz

bağlanmış polipeptid zincirleri taşırlar. Proteinlerin fonksiyonlarına göre sınıflandırılması bu sınıflandırmalar içinde en yaygın olanıdır. Bu fonksiyonlar yapısal, enzim, taşıma ve tanıma, besin kaynağı, hormonal ve savunma fonksiyonları olarak sıralanabilir. Üç boyutlu yapıya göre sınıflandırma, adından da anlaşılacağı üzere proteinlerin üç boyutlu şekillerinin benzerliğine göre yapılır. Mesela, proteinler kuaterner yapıya sahip olup olmama esasına dayanarak ayırt edilebilir (Berg et al. 1975).

### **2.1.6 Bovin (Sığır) Serum Albümin (BSA)**

Kan plazması, kanın sıvı kısmıdır. Pıhtılaşmayı önleyen bir antikoagulan madde üzerine alınan kan santrifüj edilirse şekilli elemanlar çöker ve plazma üst faz olarak elde edilir. Pıhtılaşmış kanın santrifüj edilmesiyle elde edilen sıvı üst faz serumdur. Serumun plazmadan farkı, fibrinojen ve diğer bazı pıhtılaşma faktörlerini içermemesidir. Plazma hafif sarı renklidir. İnsan kan plazmasının %90'ını su ve %10'unu suda çözülmüş katı maddeler oluşturur. Kan plazmasındaki çözülmüş katı maddelerin büyük çoğunluğunu proteinler (yaklaşık %7) oluşturmaktadır. İnsan kan plazma veya serumunun toplam protein miktarının yaklaşık olarak %60'ını serum albümin, %36'sını globülinler ( $\alpha$ -,  $\beta$ - ve  $\gamma$ -globülinler) ve %4'ünü pıhtılaşma proteinleri (fibrinojen ve protrombin) oluşturmaktadır (Champe et al. 2007).

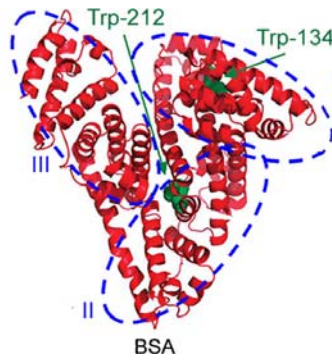
Bovine (sığır) ve insan serum albuminin birincil yapısı detaylı olarak karşılaştırıldığında, genellikle, bovine serum albuminin (BSA) molekül yapısının ve fonksiyonlarının insan serum albumininkiler ile birbirine çok benzediği belirtilmektedir (Kowalczyńska et al. 2011).

Globüler bir protein olan serum albümin 101 karboksilat grubu (41 aspartik asit kalıntısı, 59 glutamik asit kalıntısı ve yan zincir için 1 ) içermektedir (Jin et al. 1997). Albümin molekülü üç homolog ünitelerden oluşan,  $\alpha$ -heliks (%67) yapısının baskın olduğu ve düşük triptofan ve metionin ancak yüksek sistein aminoasit içeriğine sahip bir proteindir (Altuner 2006). Albüminin moleküler şekli pH değişimi ile kolaylıkla değişir ve farklı  $\alpha$ -heliks ve diğer yapıları içeren konformasyonlara sahip olabilmektedir (Kowalczyńska et al. 2011).

Suda çözünebilir bir protein olan albüminin molekül ağırlığı 60000 Dalton olup tek peptid zincirinden oluşmuştur ve 17 disülfid bağı içerir. Üç boyutlu yapısının nötral pH'da korunabilmesi için aminoasit rezüdüleri arasında disülfid (-SS-) bağları bulunur. Disülfid

bağları yapıyı pH 5-7 aralığında korurken çok düşük ya da çok yüksek pH'larda bazı yükseltgeyici reaktiflerden koruyamamaktadır. Albüminin başlıca sentez yeri karaciğerdir ve plazma yarılanma ömrü 15-19 gündür (Demirbaş 2006, Günsev 2008).

Albümin molekülünün birincil yapısında yükler tek dağılım göstermezler. BSA Şekil 2.7'de görüldüğü gibi 3 benzer domain (I, II ve III) içerir ve nötral pH'da I, II ve III numaralı domainler sırayla -10, -8 ve 0 net yüke sahiptir. Birincil yapıdaki asimetric yük dağılımına karşın, üçüncül yapıdaki yükler üniform özellik gösterirler (Carter and Ho 1994, Wu et al. 2011).



Şekil 2.7 Triptofan kalıntılı BSA'nın kimyasal yapısı ve domainlerinin şematik gösterimi (Wu et al. 2011).

Albüminin en ilginç özelliği taşıyabildiği maddelerin çeşitliliğidir. Albümin, suda çözünürlükleri düşük olan yağ asitlerinin kandaki başlıca taşıyıcısıdır. Bunun yanı sıra, oksijen serbest radikallerine bağlanarak bunları kontrol altına alır, ayrıca bilirubin (hem molekülünün yıkımı sırasında ortaya çıkar) gibi suda çözünmeyen bazı toksik metabolizma ürünlerine bağlanarak onları zararsız kılar. Albümin, bir kısmı yüksek derişimde zehirli olabilecek olan çeşitli metal iyonlarına da bağlanabilir. Pek çok fizyolojik süreçte yer alan nitrik oksitin (NO) kandaki başlıca taşıyıcısı da gene albümindir. Bu maddelere bağlanması sayesinde albümin hem bu maddelerin kandaki derişimlerini düşük ve zararsız düzeylerde tutar, hem de onların ihtiyaç duyuldukları yerlere ulaşmalarını sağlar (Günsev 2008).

## 2.2 ADSORPSİYON

Katı ya da sıvı yüzeylerine değmekte olan gazlar ya da çözünen maddelerin bu yüzeyde tutunmalarına adsorpsiyon, bu maddeleri yüzeyinde tutan faza adsorbent, tutunan maddeye de



adsorplanan denir. Adsorpsiyon bir ara yüzey olgusudur ve ara yüzeydeki ve bitişik fazlardaki derişimlerinin ölçülmesiyle belirlenir. Ara yüzeydeki derişimin artması ile pozitif adsorpsiyon, azalması ile negatif adsorpsiyon meydana gelmektedir (Roque-Malherbe 2007).

Sulu çözeltilerde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı-katı adsorpsiyonu olup, suda çözünmüş maddelerin ara yüzeyde birikimi, adsorbent ve çözücü arasındaki çekim kuvvetlerine bağlıdır. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelmektedir. Katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çeker ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir (Rouquerol et al. 1999, Roque-Malherbe 2007).

Adsorpsiyon büyük bir teknolojik öneme sahiptir. Farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri göstermektedir. Bu yüzden bazı adsorbentler, nem tutucu, katalizör ya da katalizör yatağı; diğerleri ise gazların ayrılması, sıvıların saflaştırılması, kirlilik kontrolü gibi geniş bir alanda kullanılmaktadır. Ayrıca, adsorpsiyon olayı birçok katı-hal reaksiyonları ve biyolojik mekanizmalarda da önemli bir rol oynamaktadır (Rouquerol et al. 1999).

## **2.2.1 Adsorpsiyon Mekanizmaları**

### **2.2.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon ve Kimyasal Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon, sıvı fazdaki moleküller ve katı yüzey arasındaki etkileşimler ile meydana gelir. Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki tür etkileşim kuvveti vardır. Fiziksel adsorpsiyonda gazların ideal halden sapmalarına sıvılaşımlarına neden olan kuvvetin Van Der Waals kuvvetleriyle aynı cinsten; kimyasal adsorpsiyondaki etkileşimlerin ise kimyasal bileşiklerin oluşumundan sorumlu kimyasal bağlarla aynı cinsten olduğu kabul edilmektedir (Brunaner and Emmett 1940).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyona ait en önemli farklar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- (a) Fiziksel adsorpsiyon adsorbent ve adsorplananın türüne çok bağlı olmayan genel bir olaydır. Kimyasal adsorpsiyon ise adsorbent-adsorplananın türüne bağlı olup ikili arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir.
- (b) Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek tabaka (monolayer) şeklinde olabilir. Fiziksel

- adsorpsiyon da ise tek tabaka ya da çoklu tabaka (multilayer) şeklinde olabilmektedir.
- (c) Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinir olduğundan derişimin düşmesi halinde adsorbe olan molekül yüzeyden ayrılır (desorpsiyon). Kimyasal adsorpsiyon ise genellikle tersinir değildir.
- (d) Kimyasal adsorpsiyonun adsorpsiyon ısısı kimyasal tepkime ısıları ile aynı büyüklüktedir. Fiziksel adsorpsiyonda ise gazların yoğunlaşması ile ortaya çıkar.
- (e) Kimyasal adsorpsiyon hızını aktifleşme enerjisi belirler. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür (Brunaner and Emmett 1940, Rouquerol et al. 1999).

### 2.2.1.2 İyon Değişim Adsorpsiyonu

Adsorplanan ile yüzey arasındaki elektriksel çekim kuvveti neden olmaktadır. Negatif yüklü adsorbent parçacıkları ile pozitif yüklü adsorplanan iyonları arasındaki elektriksel çekim difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve bu yüzden de adsorpsiyonun verimliliğini artırır. İyon değişimi bu sınıfa dâhil edilir. Burada zıt elektrik yüklerine sahip adsorplanan ile adsorbent yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Bu nedenle, elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar (Boyd et al. 1947).

### 2.2.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Sıcaklık, ortamın pH'ı, adsorbentin yüzey alanı, adsorbentin parçacık boyutu, adsorplananın çözünürlüğü vb. gibi parametreler adsorpsiyon olayını doğrudan etkileyebilen faktörlerdir. Örneğin, sıcaklık adsorpsiyonda çok önemli bir değişkendir. Genellikle ısıveren adsorpsiyon işleminde sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon büyüklüğü artmaktadır.  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonları adsorbentin yüzeyine kuvvetlice adsorlandıkları için pH adsorpsiyonu etkilemektedir. Genel olarak adsorbentin parçacık boyutu azalıp, yüzey alanı büyüdükçe ise adsorpsiyon miktarı artabilmektedir. Bir çözültideki maddenin adsorpsiyonu ise, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur. Adsorpsiyonu etkileyen diğer bir faktör ise karıştırma hızıdır. Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por noktasına doğru artar (Ateş 2006, Yılmaz 2007, Çırakoğlu 2008).

### 2.2.3 Adsorpsiyon İzotermi

Sıvı-katı adsorpsiyonun söz konusu olduğu sistemler için adsorpsiyon izotermi tek bileşenlidir. Yani bir çözümden sadece çözünmüş olan maddenin adsorplanmasını ifade eder (Çoban 2005). Adsorpsiyon sürecinin değerlendirilmesinde iki önemli fizikokimyasal faktör adsorpsiyonun dengesi ve kinetiğidir. Denge çalışmaları adsorbent kapasitesini açıklar. Sabit sıcaklıklarda adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden birçok model ortaya konulmuştur (Aktaş 2008). Sulu sistemler için yaygın olarak kullanılan izoterm modelleri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleridir.

#### 2.2.3.1 Langmuir İzoterm Modeli

1916 yılında Irving Langmuir tarafından geliştirilen izoterm modeli, adsorbent yüzeyinin aktif adsorpsiyon merkezlerinden oluştuğunu kabul eder. Adsorbent sıvıyla temas ettiğinde içindeki molekül ve atomlar bu aktif adsorpsiyon merkezlerince adsorplanırlar. Bu merkezlerin her biri tek bir molekül adsorplar. Adsorpsiyon merkezlerinin bağlanma enerjisi aynıdır. Adsorpsiyon tek tabakada oluşur ve dinamik bir adsorpsiyon dengesi söz konusudur (Langmuir 1916). Langmuir adsorpsiyon izotermi genellikle bir sıvı çözümden çözünen maddenin adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. Langmuir adsorpsiyon izotermine matematiksel ifadesi aşağıdaki gibi verilir:

$$q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.1)$$

Burada  $q_e$ , dengede birim adsorbent ağırlığı üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g);  $C_e$ , dengedeki çözeltinin derişimi (mg/L);  $Q_o$ , yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan miktar yani maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve b adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir denge sabitidir (Langmuir 1916).

Langmuir denklemi doğrusal şekle dönüştürülebilir:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_o} + \frac{1}{Q_o b} \frac{1}{C_e} \quad (2.2)$$

$1/C_e$ 'ye karşı  $1/q_e$  grafiğinin çizilmesi ile elde edilen doğrunun kesim noktasından  $Q_0$  ve eğiminden b değerleri bulunabilir.

### 2.2.3.2. Freundlich İzoterm Modeli

1926'da Freundlich bir sulu çözeltideki tek bir adsorplananın adsorpsiyonunu bir tersinir denge olarak tanımlamıştır. Freundlich'e göre çözünen derişimi arttıkça adsorplanan miktarı artmaktadır. Adsorpsiyon enerji açısından heterojen olan yüzey bölgeleri üzerinde gerçekleşmektedir. Adsorplanan moleküller arasında etkileşimler de mevcuttur. Çok tabakalı adsorpsiyonlara da uygulanabilen Freundlich izoterm model eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilmiştir:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

Burada  $q_e$ , dengedeki adsorplanan maddenin miktarı (mg/g);  $C_e$ , dengedeki çözeltinin derişimi (mg/L);  $K_f$ , adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti ve  $1/n$  adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eden bir parametredir (Freundlich 1926).

Freundlich izoterm modeline ait eşitliğin lineer şekli aşağıdaki gibidir:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.4)$$

$\ln C_e$ 'ye karşı  $\ln q_e$  grafiğinin çizilmesi ile elde edilen doğrunun eğiminden  $1/n$  ve kesim noktasından  $K_f$  değerleri bulunabilir.  $1/n$  adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgilidir ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense,  $1/n$  değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir (Uğurlu 2009).

### 2.2.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon hızı, kesikli adsorpsiyon sistemlerinin tanımlanması için önemli bilgiler verir. Sulu çözeltiden adsorpsiyon kinetiği ile ilgili bilgiler, tam ölçekli bir kesikli adsorpsiyon sürecinin seçici olarak yönetilmesinde en uygun şartların belirlenmesi için gereklidir (Barka

et al. 2011). Adsorpsiyon, bir çözünenin çözeltilen adsorbent yüzeyine kütle transferini içeren fizikokimyasal bir yöntemdir. Sıvı-katı sistemlerinde adsorplananın adsorpsiyon kinetik davranışının incelenmesi için Lagergren-birinci derece hız eşitliği ve ikinci derece hız eşitlikleri yaygın olarak kullanılan kinetik modellerinden ikisidir.

Lagergren-birinci derece kinetik modeli (Lagergren 1898) aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir:

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2.6)$$

Burada  $q_e$ , dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g);  $q$ , herhangi bir andaki adsorplanan madde miktarı (mg/g);  $k_1$ , Lagergren-birinci derece kinetik modelinin hız sabitidir (1/dakika).  $\log(q_e - q)$ 'e karşı  $t$  grafiğinin çizilmesi ile elde edilen doğrunun eğiminden  $k_1$  değeri bulunabilir.

İkinci derece kinetik modelinin (Ho and McKay 1999) lineer bir şekli aşağıdaki eşitlik ile verilebilir:

$$\frac{1}{(q_e - q)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.7)$$

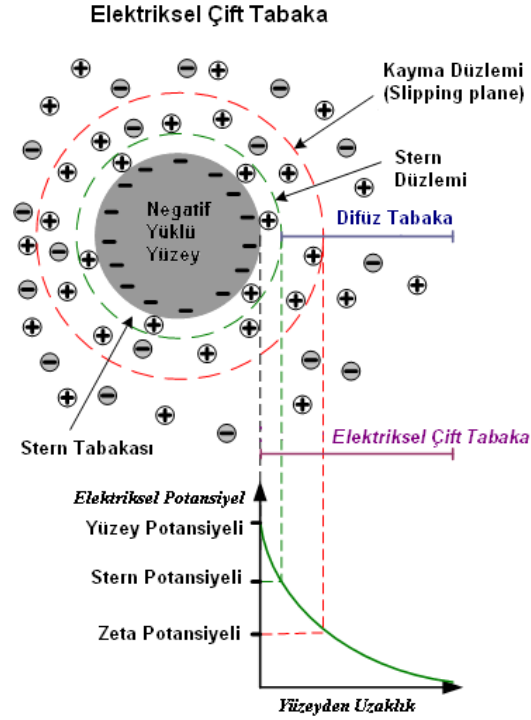
Bu eşitlik de  $k_2$ , ikinci derece kinetik modeline ait hız sabitidir (g/mg dakika).  $1/(q_e - q)$  değerine karşı  $t$  değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden  $k_2$  değeri hesaplanır.

## 2.3 ELEKTROKİNETİK ÖZELLİKLER

### 2.3.1 Elektriksel Çift Tabaka ve Zeta Potansiyeli

İlk ve en basit kuram 1879 yılında Helmholtz tarafından ortaya konulmuştur. Bu modele göre katı yüzeyi artı ya da eksi yüklü olabilmektedir. Eğer artı yüklü ise çözeltilen eksi yüklü tanecikler, tersine eksi yüklü ise artı yüklü tanecikler katı yüzeyinde tutunarak monomoleküler bir film oluşturmaktadırlar. Katı yüzeyindeki yük tabakası ile çözeltilen gelen ters yüklü taneciklerin oluşturduğu monomoleküler tabaka sistemine elektriksel çift

tabaka adı verilmektedir (Sarıkaya 2000). Elektriksel çift tabaka bir yüzeyin yakınındaki elektriksel potansiyel değişimini açıklar ve çözelti ile temasta olan koloidal tanecikler ve diğer taneciklerin davranışı hakkında birçok bilgi verir.



Şekil 2.8 Negatif yüklü bir parçacığın çevresinde oluşturduğu elektriksel potansiyel (URL-7 2012).

Eğer bir çözelti içinde bulunan katının yüzeyi negatif yüklü ise ortamda bulunan iyonlarla etkileşime girer ve pozitif iyonları çekerken negatif iyonları iter (Şekil 2.8). Katı yüzeyinin hemen dışında, pozitif iyonların yüzeye sıkı bağlı olduğu bir tabaka bulunur. Bu tabakaya Stern tabakası denir. Stern tabakasından sonra bir yayınma (difüz) tabakası vardır ki iyonlar bu tabakada hareket etmektedirler. Yayınma tabakasında öyle hayali bir düzlem mevcuttur ki, bu düzlemin içinde kalan pozitif iyonlar, katı ile birlikte hareket etmeye zorlanırlar, dışında kalanlar ise bağımsız olarak hareket edebilirler. Bir başka ifadeyle, düzlemin ister içinde olsun ister dışında olsun bir iyon hem katı yüzeyinin hem de diğer iyonların etkisi olur. Ancak düzlemin içindeki pozitif iyonların üzerinde negatif yüklü katı yüzeyin çekim kuvveti baskındır ve iyonu kendisiyle birlikte harekete zorlar. Düzlemin dışında ise iyon üzerinde diğer iyonların etkisi baskındır ve katı yüzeyi o bölgeden gitse bile iyonu beraber sürükleyemez. Bu hayali düzleme kayma düzlemi (slipping plane) denir. Stern tabakası, kayma düzlemi üzerindeki elektrik potansiyeline de elektrokinetik (zeta,  $\zeta$ ) potansiyeli denir. Kayma

düzleminin yeri kesin değil, ancak yaklaşıktır (Dalgakıran 2006).

### 2.3.2 Zeta ( $\zeta$ ) Potansiyel Ölçüm Yöntemleri

Zeta potansiyel ölçümleri, ince taneli sistemlerde birçok özelliklerin açıklanması için kullanılmaktadır. Zeta potansiyel değeri, sistemdeki katı parçacığa, bu parçacıkların dağıldığı ortama, bu ortamın pH'ına, ortamdaki diğer iyonlara ve iyonların derişimine bağlıdır. Zeta potansiyel değeri pozitif, negatif, ya da sıfır olabilir. Belli bir pH değerinde katının yüzey yükü nötr olmaktadır. Zeta potansiyel değerinin sıfır olduğu bu pH'a, sıfır yük noktası ya da izoelektrik nokta ( $pI_{iep}$ ) denilmektedir (Russel et al. 1995).

Yüzeye iyonların adsorplanması zeta potansiyeli ile doğrudan ilgilidir. Bu nedenle zeta potansiyel verileri adsorpsiyon mekanizmalarını anlamamıza ve açıklamamıza yardımcı olmaktadır.

Zeta potansiyelini ölçmede kullanılan dört temel yöntem vardır. Bunlar;

- (a) Elektroforesiz,
- (b) Elektrosmosiz,
- (c) Akım potansiyeli,
- (d) Sedimantasyon (çökeltme) potansiyeli yöntemleridir (Russel et al. 1995).

Bu yöntemler içinde kolloidal dağılımlar için en kullanışlı teknik elektroforesizdir.

#### 2.3.2.1 Elektroforesiz Yöntemi

Yüklü bir parçacık, bir hücre içerisinde bulunan iletken bir çözelti içerisine konulup, bu hücreye de elektrotlar yardımıyla bir elektrik alan (E) uygulandığında parçacıklar kendi yükünün ters işaretindeki elektrota doğru hareket eder. Viskoz kuvvetler, parçacıkların bu hareketine karşı koyarlar. Bu zıt kuvvetler arasında denge oluştuğunda, parçacıklar sabit bir hızla hareket etmeye başlarlar. Bu hız ( $V_s$ ), uygulanan elektrik alanın şiddetine, ortamın dielektrik sabiti ile viskozitesine ve zeta potansiyeline bağlıdır. Parçacığın zeta potansiyeli ne kadar yüksek ise parçacığın hareket hızı da o oranda yüksek olacaktır. İşte parçacıkların bu hareketi ve mobilitesi ( $\mu_e$ ) Laser Doppler (elektroforetik ışık saçılması tekniği) gibi cihazlar tarafından ölçülür. Bu şekilde belirlenen parçacığın elektrik alanda hareket hızı (elektroforetik

mobilitesi,  $\mu_e$ ) aşağıdaki eşitlik ile verilir (Henry 1931, O'Brien and White 1975):

$$V_s = \mu_e E \quad (2.8)$$

Burada genellikle, elektrik alan,  $E$ , Volt/cm; hız,  $V_s$ ,  $\mu/s$  ve elektroforetik mobilite,  $\mu_e$ , ( $\mu/s$ )/(Volt/cm) birimleriyle verilir.

Parçacığın hızına etki eden tüm değişkenler birbirine Henry denklemi ile bağlıdır (Lyklema 2003):

$$\mu_e = \left( \frac{2\varepsilon \cdot \zeta \cdot f(\kappa a)}{3\eta} \right) \quad (2.9)$$

Burada  $\zeta$ , zeta potansiyeli (milivolt, mV);  $\varepsilon$ , ortamın dielektrik sabiti ( $C^2/J m$ );  $f(\kappa a)$ , Henry fonksiyonu ve  $\eta$  dağılım ortamının dinamik vizkozitesidir (Poise, 1 Poise=0.1 kg/m s).

Henry denklemindeki  $f(\kappa a)$  fonksiyonundaki  $\kappa$  parametresinin tersi  $1/\kappa$  değeri, elektriksel çift tabakanın genişliğidir ve Debye uzunluğu adını alır.  $a$  ise parçacığın kendi yarıçapıdır. Bu fonksiyonla ilgili iki genelleme yapılır: Fonksiyonun değerini polar ortamlar için Smoluchowski, apolar ortamlar için de Hückel çeşitli yaklaşımlarla hesaplamışlardır. Smoluchowski yaklaşımında  $f(\kappa a)=1.5$ , Hückel yaklaşımında ise  $f(\kappa a)=1$  olarak bulunmuştur. Dolayısıyla, Henry denkleminde ya 1.5 ya da 1 değeri sabit gibi kullanılır (Lyklema 2003).

Henry denkleminde sadece elektroforetik mobilite ve zeta potansiyeli değişkendir. Böylece elektroforetik mobilite ölçülebilirse, denklemden zeta potansiyeli hesaplanabilir (Lyklema 2003).



## BÖLÜM 3

### LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Biyomateryal yüzeyler üzerine proteinlerin adsorpsiyonu, proteinlerin inorganik yüzey ile biyolojik bir ortam arasındaki etkileşimde oynadıkları esas rolden dolayı, biyomoleküllerin ayrılması, ilaç salınımı, biyokataliz, biyokirlenme gibi alanları içeren materyal bilimlerinde önemli bir noktada yer almaktadır (Long et al. 2009, Mavropoulos et al. 2011). Özellikle biyokirlenme, çevre, tıp ve taşımacılıkta (inşaat mühendisliğinde kullanılan boru ve filtrelerin tıkanması, biyosensör duyarlılığında azalma ve gemi gövdelerinin su akışına karşı direncinin azalması vb. gibi) giderek yayılan oldukça büyük sosyoekonomik etki ile esaslı teknolojik bir öneme sahiptir (Cha et al. 2008).

Hem endüstriyel hem de biyomedikal alanlarda kullanmak için yeni fonksiyonel materyallerin geliştirilmesi, protein-yüzey etkileşiminin yüksek derecede anlaşılmasını gerektirir (Patterson et al. 2011). Bir proteinin adsorpsiyon özellikleri güçlü bir biçimde pH, sıcaklık ve yüzey materyalinin özelliklerine bağlıdır (Nagayasu et al. 2005, Imamura et al. 2010). Protein adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması için çeşitli metot ve parametreler kullanılarak farklı biyomateryal yüzeylerle farklı biyomoleküllerin (protein, enzim, aminoasit, DNA vb. gibi) etkileşimi hakkında birçok bilimsel çalışma yapılmıştır.

Suzawa and Murakami (1980) tarafından poli(stiren) (PS) ve poli(metil metakrilat) (PMMA) lâteksler üzerinde bovin serum albüminin (BSA) davranışı adsorplanan protein miktarının belirlenmesi ile çalışılmıştır. Monodispers lâteksler emülsiyonlaştırıcı kullanılmadan hazırlanmıştır. Adsorplanan BSA miktarının BSA'nın izoelektrik noktasına komşu bir pH'da maksimum olduğu bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon pH'ı iyonik kuvvetin artmasıyla daha asidik bir bölgeye kaymıştır. Daha hidrofobik olan PS lâteksi üzerine adsorplanan miktarın, PMMA lâteksinden daha büyük olduğu belirlenmiştir.

Shirama and Suzawa (1985) stiren (S)/2-hidroksietil metakrilat (HE) kopolimer (PS/PHEMA) lâteksi üzerine BSA'nın adsorpsiyonunu incelemiştir. Adsorpsiyon izotermelerinin plato

değerleri proteinin izoelektrik noktasının yakınında bir yan formda polistiren (PS) ve PS/HEMA lâteksler üzerine adsorplanan BSA moleküllerini kapsamıştır. HEMA-kopolimer lâtekxi üzerine BSA'nın adsorplanma yeteneği izoelektrik noktadan daha düşük bir asidik pH bölgesinde PS lâtekxi bir yan eğilim göstermiştir. Ancak, alkalın pH bölgesinde özellikle en yüksek iyonik şiddette, HEMA-kopolimer lâtekxi üzerine BSA adsorpsiyonunun PS lâtekxi üzerine adsorpsiyonundan oldukça farklı bulunmuştur. Yani, HEMA-kopolimer lâtekxi üzerine adsorplanan miktar, iyonik şiddet ne olursa olsun, bu pH bölgesinde güçlükle fark edilmiştir.

Raspor (1991) tarafından 0.7 M NaCl derişimli model bir deniz suyundan ve gerçek deniz suyundan BSA monomerinin adsorpsiyonu, zamanın ve BSA bulk derişiminin bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Faz dışı değişen akım (ac) voltametrisi metodu, asılı bir civa damla elektrodunun (HMDE) üç farklı yüklü yüzeylerinde BSA adsorpsiyonunun ölçülmesi için kullanılmıştır. Adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu bulunmuştur. pH'ı 7 olan 0.7 M NaCl derişimli deniz suyundan BSA'nın adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi B değeri, HMDE'nin yüzey yükleri pozitiften yüksüze ve yüksüzden negatife değişirken, sırayla  $3.4 \times 10^8$ ,  $7.5 \times 10^8$  ve  $13.6 \times 10^8$  dm<sup>3</sup>/mol şeklinde artmıştır. Gerçek deniz suyundan (pH 7.8) BSA'nın adsorpsiyonu için B değerleri, HMDE'nin yüzey yükleri pozitiften yüksüze ve yüksüzden negatife değişirken, sırayla  $7.0 \times 10^8$ ,  $5.5 \times 10^8$  ve  $9.0 \times 10^8$  dm<sup>3</sup>/mol bulunmuştur.

Anzai et al. (1996) kuartz kristal mikrodenge (QCM) ve çevrimsel voltametri (CV) kullanarak kendi kendini düzenleyen tiyol tek tabakasının dört farklı yüzeyinde BSA'nın adsorpsiyon davranışını incelemişlerdir. BSA'nın farklı verimlilikle tiyol tek tabakalarına bağlanmasında yüzey özelliklerinin önemli olduğu bulunmuştur. BSA hidrofilik tiyol tek tabakalarından daha çok hidrofobik tiyol tek tabakalara adsorplanmıştır. BSA molekülleri ile tek tabak yüzeyler arasındaki elektrostatik çekme ya da itme kuvvetleri BSA'nın adsorpsiyon davranışının belirlenmesinde temel bir rol oynamıştır. BSA'nın bağlanma hızının izoelektrik noktası (pH 5) civarında daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Fukuzaki et al. (1996) tarafından yapılan bir çalışmada BSA'nın silikon dioksit (silika), titanyum dioksit (titanya), zikonyum dioksit (zirkonya) ve alüminyum oksit (alümina) üzerinde adsorpsiyonu pH'ın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Bu metal oksitler için elde edilen adsorpsiyon izotermi 3.5'ten 9'a kadar değişen pH aralığında iyi tanımlı doygun

platolar göstermişlerdir. Pozitif yüklü metal oksitler üzerindeki izoterm bir afinite özellik olan başlangıç eğimlerinde bir basamak oluşturmuşlardır. pH ile değişen BSA adsorpsiyonunun doymuş değerleri, tüm metal oksitler için, BSA'nın izoelektrik noktası civarında maksimum değere sahip olmuşlardır. Adsorplanan BSA'nın maksimum miktarları silika için  $2.2 \text{ mg/m}^2$ , titanya için  $3.4 \text{ mg/m}^2$ , zirkonya için  $4.2 \text{ mg/m}^2$  ve alümina için  $4.7 \text{ mg/m}^2$  bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyonun metal oksitlerin yüzey yük yoğunluğuna bağlı olduğu da belirlenmiştir.

Martin et al. (2002)  $0.1 \text{ }\mu\text{m}$  nominal gözenek çaplı bir Anodisc alümina membranı kirleten gamma-globülinin miktarını birkaç derişim ve pH'da ölçmüştür. Bu kirlenme bir sürekli geri dönüşüm aygıtında membrandan süzme ile oluşmuştur. Düşük derişimli kirlenme adsorpsiyon için başlıca bir yükleme olabilir. Adsorpsiyon izotermi Freundlich heterojen izotermi ile uyumlu bulunmuştur. Adsorpsiyon çözünen ve membran arasındaki elektrostatik kuvvetlerin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Elektrostatik kuvvetlerin sıfır olduğu noktada adsorplanan miktar maksimum olmuştur. Yüksek derişimlerde alkali pH'da yığılma ilgili bir rol oynamıştır ve akış bozunma deneyleri, alıkonma ölçümleri ve atomik güç mikroskopi (AFM) ile bu sonuçlar onaylanmıştır.

Karajanagi et al. (2004) tek duvarlı karbon nanotüpler (SWNT) üzerine adsorplanan R-simotripsin (CT) ve fasulye peroksidaz (SBP) gibi iki enzimin yapısını ve fonksiyonlarını incelemişlerdir. Adsorplanan CT'nin doğal aktivitesinin yalnızca %1'i korunurken, SBP'nin adsorpsiyona bağlı olarak doğal aktivitesinin %30'unu muhafaza ettiği bulunmuştur. FT-IR spektroskopisi yöntemiyle proteinlerin ikincil yapılarının analizi, CT için gözlenen esaslı ikincil yapı sarsımı ile her iki enziminde adsorpsiyona bağlı yapısal değişiklikler gösterdiğini açığa çıkarmıştır. Bu sonuçlar ile uyumlu, adsorplanan enzimlerin AFM görüntüleri SWNT yüzeyi üzerinde CT'nin katlarını açtığı ortadayken, SBP'nin üç boyutlu doğal yapısını koruduğunu göstermiştir. Bu çalışma, en uygun karbon nanotüp-protein konjugelerinin tasarlanmasında kritik bir önemi olan karbon nanotüpler üzerinde protein yapı ve fonksiyonunun derinlemesine araştırılmasında ilk olmuştur.

Rezwan et al. (2004) UV-vis spektroskopisini kullanarak sulu ortamda bulunan kolloidal  $\text{Al}_2\text{O}_3$  parçacıkları üzerinde BSA adsorpsiyonunu incelemiştir. BSA adsorpsiyonu ile  $\text{Al}_2\text{O}_3$  parçacıklarının zeta potansiyelindeki değişimler elektro-akustik teknik ile ölçülmüştür.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tozları ile proteinden oluşan süspansiyonun izoelektrik nokta değişimlerinin adsorplanan

protein miktarına bağılı olduğu bulunmuştur. Bu, BSA'nın yaklaşık olarak tek tabaka oluşturması için,  $Al_2O_3$ 'in yüzey yükünden taviz vermesi gerektiğini göstermiştir. Titrasyon deneylerinden, protonlanan ve yüklü  $Al_2O_3$  yüzeyi ile proteinin negatif yüklü gruplarının yaklaşık %30-36'sı arasında bağlar olduğu bulunmuştur. Bu gözlemler, BSA için  $Al_2O_3$  parçacıkları üzerinde yeni bir adsorpsiyon modeli sunulabileceğini göstermiştir.

Meng et al. (2005) tarafından yapılan çalışmada serum albümin, fibrinojen, trombositlerin örülü olmayan SWNT üzerindeki adsorpsiyon davranışı taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. SWNT üzerine fibrinojenin albüminden daha çok adsorplandığı bulunmuştur.

Rezwan et al. (2005) tarafından gerçekleştirilen çalışmada pH 7.5'te  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  ve silika partikülleri ile negatif yüklü BSA ve pozitif yüklü lizozimin etkileşimi incelenmiştir. Elektrostatik itme şartları altında en yüksek BSA adsorplama kapasitesinin en az hidrofilik olan  $ZrO_2$ 'a ait olduğu bulunmuştur. Adsorplanan protein miktarı arttıkça yüzeydeki zeta potansiyel değerlerinin değiştiği belirlenmiştir.

Li and Li (2007) tarafından yapılan çalışmada elektrostatik sülfolanmış poli(metil metakrilat) mikroküreler üzerine BSA adsorpsiyonuna sülfanat gruplarının, protein derişiminin, pH şartlarının ve iyonik şiddetin etkisi incelenmiştir. Sülfanat gruplarından kaynaklanan elektrostatik etkileşimin adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilediği, yalnız adsorpsiyon miktarını arttırmadığı aynı zaman da protein molekülleri arasındaki etkileşimleri de etkilediği belirtilmiştir. BSA'nın izoelektrik noktasında adsorpsiyonun maksimum, çok düşük ve yüksek pH'larda ise minimum olduğu bulunmuştur. Ayrıca iyonik şiddetin de adsorbent-protein ilgisini etkilediği tespit edilmiştir.

Salgın (2007) bir çapraz akış ultra filtrasyon sisteminde çözültiden BSA'nın ayrılması süresince membranın kirlenmesi üzerinde elektrostatik etkileşimlerin etkisini incelemiştir. Biyomolekül çözültülerinin çapraz akış ultra filtrasyonunda iyonik şiddetin ve pH'ın önemli bir rol oynadığı bulunmuştur. Sonuçlar, membran kirlenmesinde protein-membran etkileşimlerinin protein-protein etkileşimlerinden daha önemli olduğunu göstermiştir.

Valenti et al. (2007) tarafından yapılan çalışmada TDR (time domain reflectometry) yöntemi ile karbon nanotüpler (CNT) üzerine BSA adsorpsiyon ve desorpsiyonu çalışılmıştır. Elde

edilen sonuçlar BSA moleküllerinin CNT yüzeyi üzerine doğru ilerlemesinin, kontrollü adsorpsiyon süreci içinde, hidrofobik sorbent yüzey ve proteinin pozitif ve polar olmayan uçları ile istenilen oryantasyona bağlı olduğunu göstermiştir. Uygun olmayan elektrostatik şartlar altında, polar olmayan bölgelerin ve yüzey dehidrasyonunun CNT üzerinde BSA adsorpsiyonunun ilerlemesine yardımcı olduğu belirlenmiştir.

Byrne et al. (2008) altın substrat üzerinde  $Al_{1-x}Ti_x$  ve  $Al_{1-x}Nb_x$ 'in ( $0 \leq x \leq 1$ ) ikili filmleri ve saf element filmlerini, bir UMS (unique magnetron sputtering) tekniği kullanarak üretmişlerdir. Fibrinojen ve albümin adsorpsiyon miktarlarını ise dalga boyu-dağıtıcı spektroskopisi (WDS) ve spektroskopik elipsometri (SE) ile ölçmüşlerdir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi ise film yüzeyinde tercihli bir şekilde  $Al_2O_3$  oluştuğunu göstermiştir. Bu filmler üzerinde protein adsorpsiyonunun yüzeyin alümina kısmı ile bağlantısı olduğu bulunmuştur. Tüm filmler için adsorplanan protein miktarları WDS ve SE ile mükemmel bir şekilde elde edilmiştir. Tüm bu sonuçlar, metal/metal oksit materyallerinin yüzeyinde yer alan protein adsorpsiyonunun izlenmesinde kullanılan ölçüm teknikleri için yeni bir yöntem olduğunu göstermiştir.

Dolatshahi-Pirouz et al. (2008) tarafından iki farklı derişimde (50  $\mu$ g/ml ve 1 mg/ml) hazırlanan BSA adsorpsiyonu üzerinde nano-pürüzlü yüzeyin (1.49-4.62 nm) etkisi kuvars kristal mikro kalıntı (QCM-D) kullanılarak incelenmiştir. Düz ve nano-pürüzlü yüzeylerdeki protein adsorpsiyonları karşılaştırıldığında, yüzey alanında düz alan arttıkça adsorplanan protein tabakasının yüzey kütle yoğunluğunun da arttığı gözlenmiştir. Protein adsorpsiyonu sonrası yüzey kütle yoğunluğundaki artış, düşük protein derişiminde %  $29 \pm 14$  ve yüksek derişimde ise %  $34 \pm 18$  olmuştur.

Kawakita et al. (2007) tarafından gerçekleştirilen çalışmada gözenekli bir membran olan ve atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile elde edilen fırça tipi polimer üzerinde protein adsorpsiyonu incelenmiştir. Yapılan çalışmada fırça tipi SPG-poliGMA (shirasu gözenekli cam-poli glisidil metakrilat) üzerine BSA'nın adsorplandığı, dietilamin ile modifiye edilen SPG-poliGMA(DEA) üzerine BSA'nın adsorplanmadığı bulunmuştur.

Pinto et al. (2008) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada fosfat tamponu çözeltisinde bakır ve oksitlenmiş bakır yüzeyler üzerine BSA adsorpsiyonu ve bakır iyonları ile BSA kompleksleri arasındaki etkileşimi elektrokimyasal kuvars kristal mikrobals (EQCM) ve

elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile incelenmiştir. Deneylerde adsorplanan BSA üzerinde oksijenin varlığının, uygulanan potansiyelin ve yüzeyden ayrılan bakır iyonlarının etkisini çalışmışlardır. Sonuçlar protein/metal etkileşimi üzerinde O<sub>2</sub>'nin ve en büyük pozitif potansiyelin daha etkili olduğunu bulmuşlardır. Bu çalışmada elde edilen verilere dayanılarak korozyon inhibitörü olarak kullanılan proteinlerin görevlerinin daha iyi anlaşılabilceğini ve gelecekte farklı sistemlerde de kullanılabileceğini önermişlerdir.

Shamim et al. (2008) tarafından yapılan çalışmada ısıya duyarlı poli(N-izopropilakrilamit) kaplı nano manyetik parçacıklar üzerinde lizozimin adsorpsiyon davranışı farklı sıcaklık ve pH'larda incelenmiştir. Maksimum protein adsorpsiyonun (121 mg/g), polimerin en düşük kritik çözelti sıcaklığının (32°C) üzerinde, 40°C ve lizozimin izoelektrik noktası olan pH 11'de olduğu bulunmuştur.

Teichroeb et al. (2008) tarafından yapılan çalışmada çok geniş bir alanda bir biyo materyal olarak kullanılan poli(2-hidroksimetil metakrilat) (poliHEMA) ile lizozimin, BSA ve laktoferinin etkileşimi kuvars kristal mikrobaleans (QCM) kullanılarak incelenmiştir. n-tabakalı Voinova'nın viskoelastik modeli, adsorpsiyon için kalınlık-zaman grafiklerini oluşturmak için kullanılmıştır. poliHEMA üzerindeki protein adsorpsiyonunun farklı zamanlara bağlı olduğu görülmüştür. BSA'nın tekli zaman çizelgesinde derişime bağlı bir yoldan adsorplandığı, lizozim ve laktoferinin ise çoklu zaman çizelgesinde derişime bağlı bir adsorpsiyon sergilediği bulunmuştur. Bu sonucun iki farklı adsorpsiyon mekanizmasını gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca adsorpsiyonun birinci basamağında laktoferinin tekli tabaka, lizozimin ise çoklu tabaka oluşturduğu bulunmuştur.

Wang et al. (2008) manyetik çitosan nano parçacıklar üzerindeki BSA adsorpsiyonunu Folin metodu ile çalışmışlardır. Su/yağ mikroemülsiyon sistemine çöktürücü NaOH çözeltisi eklenerek çapları 10-20 nm aralığında olan manyetik çitosan nanoparçacıkları elde edilmiştir. Farklı pH'larda gerçekleştirilen deneylerde manyetik çitosan nanoparçacıkları üzerine BSA'nın maksimum adsorpsiyonunun pH 4'de ve adsorplanan miktarın 110 mg/g olduğu bulunmuştur. Denge verilerinin de en iyi Freundlich modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür. Deneysel sonuçlar manyetik çitosan nano parçacıklarının iyi adsorpsiyon kapasitesi ve kinetik karaktere sahip olduğunu göstermiştir.

Antiohos et al. (2010) immunoglobülin G (IgG) ve insan serum albümin (HSA) kullanarak

elektrokimyasal aktivitelerde protein adsorpsiyonunun etkisini incelemek için karbon nanotüp nanoağ modifiyeli karbon fiber kâğıt (CNT-NW/CFP) sentezlemiştir. CV ve EIS (elektrokimyasal impedans spektroskopisi) ölçümleri CNT-NW/CFP elektrotunun, HSA adsorpsiyonundan sonra %27 ve IgG adsorpsiyonundan sonra %4 geriliminde bir azalma ile protein adsorpsiyonundan sonraki güçlü mantıklı elektro aktivite sergilediğini göstermiştir. Bu bulgular, CNT-NW'nin biyolojik uygulamalar için ümit verici bir elektrot materyal olarak kullanılabileceğini önermektedir.

Che et al. (2010) nano-Au/CS-MnO<sub>2</sub>/MWNT-Ag film ile modifiye edilen elektrot üzerinde hareketsiz hale getirilmiş anti-AFP ( $\alpha$ -1-fetoprotein) yardımıyla yeni bir AFP ( $\alpha$ -1-fetoprotein) amperometric immunosensor geliştirmiştir. Üretilen immuno sensörü bir kaç avantaj sağlamaktadır. Bunlardan ilki, MWNT-Ag (çok duvarlı karbon nanotüpler-gümüş) bileşiğinin büyük etkili bir yüzey alanına ve mükemmel iletkenliğe sahip olmasıdır. İkincisi ise, mükemmel film oluşturabilme yeteneği ile CS-MnO<sub>2</sub> (çitosan-MnO<sub>2</sub>), elektrottan sızarak MWNT-Ag bileşiğini koruyabilmesidir. Bu avantajları ile immobilize tekniği ve saptama metodunun diğer proteinlerin saptanması için değerli olabileceği önerilmiştir.

Meng et al. (2010) tarafından BSA'nın hidrofobik adsorpsiyonu için gözenekli nano yapıları yüzeyler ve graft-poli(N-isopropilakrilamit) PNIPAM yüzey tabakası ile ısıya duyarlı membranlar geliştirilmiştir. Nano-yapılı membran gözenekli yüzeyler SPG (shirasu gözenekli cam) membran gözenekli yüzeyler üzerine SiO<sub>2</sub> nano parçacıklarının yüklenmesi ile elde edilmiştir. Fırça tipi PNIPAM, plazma indükte graft polimerizasyonu ile nano yapıları gözenekli yüzeyler üzerinde graflandırılmıştır. Membran gözenekli yüzeyler üzerinde nano yapıların yalnızca LCST'nin (en düşük kritik çözelti sıcaklığı) üstündeki sıcaklıkta hidrofobitesi değil aynı zamanda bunun altındaki sıcaklıkta da hidrofobitesi de geliştirilmiştir. Hazırlanan membranın (Graft verimi,  $Y_{PNIPAM} = 0.1$  ile) BSA adsorpsiyon kapasitesi bu çalışma için 2.95 mg/m<sup>2</sup> olarak bulunmuştur. Desorpsiyon verimliliği de sıcaklık 40°C' den 20°C'e düşerken %90'dan daha fazla olmuştur. Bu çalışma, hidrofobik adsorpsiyon için ısıya duyarlı membranların verimli şekilde elde edilmesi için bir yöntem olarak gösterilmiştir.

Rathinam et al. (2010) *Ulva lactuca* deniz yosunu üzerine yapay endüstriyel atıklardan BSA'nın adsorpsiyonu için kesikli adsorpsiyon deneyleri yapmışlardır. Biyosorpsiyon sürecinde BSA'nın başlangıç derişimi, pH, adsorbent miktarı ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkisini belirlenmiştir. Biyosorpsiyon kinetiğinin pseudo-ikinci derece kinetiği

ile ve denge izotermelerinin ise Freundlich izoterm modeli ile uyumlu bulunmuştur. Bu heterojen sorpsiyon olayının gösterir. Entalpi, serbest enerji ve entropi gibi çeşitli termodinamik parametreler de hesaplanmıştır.  $\Delta G^{\circ}$ 'nin negatif ve  $\Delta H^{\circ}$ 'ın pozitif değerleri sorpsiyon sürecinin endotermik ve kendiliğinden olduğunu ve  $\Delta S^{\circ}$ 'deki değerlerin değişimi de *Ulva lactuca* deniz yosunu üzerine BSA'nın katı-sıvı ara yüzeyindeki biyosorpsiyon rastgeleliğinin arttığını göstermiştir.

Vidal et al. (2010) tarafından elektrokimyasal tekniklerle, CoCrMo yüzeyi üzerine BSA'nın adsorpsiyonuna BSA derişiminin ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği açık devre potansiyelinde (OCP) BSA'nın ara yüzey davranışını incelemek için kullanılmıştır. Yük transfer direnci adsorplanan protein miktarına karşı çok hassas ve korozyon reaksiyonunun mekanizmasından ve kinetiğinden etkilenmektedir. Çalışılan tüm sıcaklıklarda CoCrMo üzerine BSA adsorpsiyonu en iyi Langmuir izotermi ile tanımlanmıştır. Ayrıca, EIS çalışması, protein adsorpsiyonundan sonuçlanan yüzey yük yoğunluğunu da belirlemiştir ve adsorplanan protein miktarı ile doğrudan orantılı olduğu da bulunmuştur. Termodinamik parametreler CoCrMo üzerine BSA adsorpsiyonunun endotermik bir süreç olduğunu ve metalik yüzey üzerine adsorplandığı zaman molekül de yapısal değişiklikler olduğu gözlenmiştir.

Pandey et al. (2011) aynı molekül üzerinde kısa zincirli hidrofobik ve hidrofilik gruplu kendiliğinden toplanan (SAM) hibrid sentezlemiştir. Sentezlenen hibrid SAM'ın yüzey pürüzlülüğü ve yüzey enerjisi gibi fiziksel karakteristikleri, amin SAM, oktil SAM ve karışık aminaoktil SAM ile karşılaştırmıştır. BSA'nın bu farklı yüzeylere doğru adsorpsiyon nedenleri de kuvars kristal mikrobals (QCM) kullanılarak çalışılmıştır. Çeşitli protein derişimlerinden farklı yüzeylere adsorplanan BSA miktarı belirlenmiştir. Çalışılan derişim aralığında denge verilerinin Langmuir adsorpsiyon modeline uymuştur. Adsorplanan proteinin şiddeti yok etme faktörü ( $\Delta D$ ) ile karakterize edilmiştir. Adsorplanan BSA'nın en yüksek  $\Delta D$  değeri hibrid yüzeyi üzerindeki adsorpsiyonu için bulunmuştur. Hibrid yüzeyi üzerinde BSA'nın düzenlenmesi, onun yumuşak tabakaya sahip olmasındandır. Bu sonuçlar, hibrid yüzeyinin, biyomateryallerin modifiye ajanı olabilecek bir potansiyel yüzeye sahip olduğunu göstermiştir.

Kopaç et al. (2008) kesikli bir sistemde  $TiO_2$  üzerine BSA adsorpsiyonunu farklı pH ve sıcaklıkta Lowry yöntemi ile çalışmıştır. Adsorpsiyon hız ve denge deneyleri pH 4, 5 ve 10



ortamında 20-40°C sıcaklık aralığında farklı adsorbent miktarları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel adsorpsiyon denge verilerinin hem Langmuir hem de Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleri ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. BSA/TiO<sub>2</sub> adsorpsiyon sisteminin sırayla 20, 30 ve 40 °C için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ( $Q_0$ ) pH 4 için 35.8, 40.0 ve 42.6 mg/g ve pH 5 için 24.5, 29.1 ve 33.4 mg/g olarak saptanmıştır. Adsorpsiyon hız verileri birinci merteye ve ikinci merteye hız kinetiği karşılaştırılmıştır. TiO<sub>2</sub> üzerine BSA adsorpsiyonunun farklı pH ve sıcaklıklarda birinci derece kinetik modeli ile en iyi uyumu sağladığı bulunmuştur.

Kopaç et al. (2010) ısıtma işlemiyle yüzey alanı değiştirilen TiO<sub>2</sub> üzerine BSA adsorpsiyonunun denge ve kinetiğini spektroskopik yöntemle çalışmıştır. TiO<sub>2</sub> adsorpsiyon deneyleri öncesi 100 ve 200 °C de 24 saat süreyle ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Isıtma işlemi sonrası TiO<sub>2</sub>'nin yüzey alanı 100°C için 48.9 m<sup>2</sup>/g ve 200 °C için 53 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon hız ve denge deneyleri pH 4'de 40 °C' de farklı adsorbent miktarları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen adsorpsiyon denge verileri kullanılarak Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin parametreleri belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, yüzey alanı 48.9 m<sup>2</sup>/g olan TiO<sub>2</sub> için 40.6 mg/g ve 53 m<sup>2</sup>/g için 44.4 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon hız verileri birinci merteye ve ikinci merteye hız kinetiği ile karşılaştırıldığında yüzey alanı artırılan TiO<sub>2</sub> üzerine BSA adsorpsiyonunun birinci derece hız kinetiği ile daha uyumlu olduğu bulunmuştur. Isıtma işlemi etkisiyle yüzey alanı artırılan TiO<sub>2</sub> numuneleri üzerinde BSA'nın 40°C ve pH 4'de adsorpsiyon hızlarının arttığı saptanmıştır.

Daha önceki yıllarda tarafımızdan yapılan çalışmalarda TiO<sub>2</sub> ve yüzey alanı ısıtma işlemleriyle artırılmış olan TiO<sub>2</sub> üzerinde BSA'nın adsorpsiyonunun denge ve kinetiği farklı pH ve sıcaklıklarda incelenmiştir. Bu çalışmaların sonucunda BSA adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi ile birlikte adsorplanan protein miktarları için optimum koşullar da belirlenmiştir. Ancak sadece tek bir adsorbent kullanarak protein ile yüzey arasındaki etkileşim incelenmeye ve adsorpsiyon mekanizması anlaşılmasına çalışılmıştır. Yaptığımız çalışmaları geliştirebilmek, eksiklerini tamamlayabilmek ve adsorpsiyon davranışlarını karşılaştırabilmek için bu tez çalışmamızda daha farklı özelliklere sahip metal oksitler, karbon nanotüpler, polimer yüzeyler ve kimyasal modifikasyonla üretilen metal oksit-karbon nanotüp kompozitleri adsorbent olarak seçilmiştir. Ayrıca, pH aralığı da genişletilerek ve yüzey-protein etkileşimlerini daha iyi anlayabilmek için zeta potansiyel ölçümlerini de yaparak BSA'nın adsorpsiyon davranışını fizikokimyasal bir yöntemle daha kapsamlı bir şekilde incelemeyi hedefliyoruz.



## BÖLÜM 4

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 4.1 ADSORBENTLER

Bu çalışmada alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) ve zirkonyum oksit ( $ZrO_2$ ) gibi metal oksitler, tek duvarlı karbon nano tüpler (SWNT), saflık oranı düşük çok duvarlı karbon nanotüpler (MWNT(1)) ve saflık oranı yüksek çok duvarlı karbon nanotüpler (MWNT(2)) gibi karbon yapılar,  $Al_2O_3$ -MWNT(2) ve  $ZrO_2$ -MWNT(2) gibi kompozitler ve Poli(Laktid)-poli(etilenglikol)amin (PLa-PEG-NH<sub>2</sub>) gibi polimer yüzeyler adsorbent olarak seçilmiştir.

##### 4.1.1 Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler ticari olarak temin edilmiştir. Çizelge 4.1’de bu çalışmada kullanılan karbon nanotüplere ait bazı özellikler verilmiştir. SWNT, MWNT(1) ve MWNT(2) adsorpsiyon deneylerinden önce herhangi bir işleme tabi tutulmadan doğrudan kullanılmıştır. SWNT ve MWNT(1)’in BET yüzey alanları Quantochrome NOVA 2200 Multi Station High Speed Automated Gas Sorption Analyzer Version 7.11 ile, MWNT(2)’nin BET yüzey alanı ise Quantachrome Autosorb-1 BET Yüzey Analizörü 77.4 K’de ölçülmüştür.

Çizelge 4.1 Karbon nanotüplere ait özellikler.

Adsorbentler	SWNT	MWNT(1)	MWNT(2)
Marka	Mer	Mer	C <sub>TUBE</sub> (100)
Saflık (%)	12+	30-40	> 93
Ortalama çapı (nm)	1.2-1.4	6-20	10-40
Uzunluk (µm)	10-50	1-5	1-25
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	0.025	0.7	0.03-0.12
BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	191.2	16.16	205.3
BJH Gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	0.095	0.0016	0.783

### 4.1.2 Metal Oksitler

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ZrO<sub>2</sub> metal oksitleri Sigma Corp.'den satın alınmıştır. Metal oksitler 400°C'de 4 saatlik bir ısıtım işlemi sonrası protein adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ZrO<sub>2</sub>'in yüzey alanı ve porozitesi civa porozimetri yöntemi ile Quantachrome Poremaster cihazı ve azot adsorpsiyon tekniği (BET) ile Quantachrome Automated Gas Sorption cihazı kullanılarak ölçülmüştür (Çizelge 4.2). Tüm gözeneklerin yüzey alanı Washburn eşitliği (Eş. 4.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$S = \frac{1}{\gamma |\cos \theta|} \int_0^V P dV \quad (4.1)$$

Burada  $S$  gözenek alanı, m<sup>2</sup>/g;  $P$ , the gözeneklere dolan civanın basıncı, kg/m<sup>2</sup>;  $V$ , gözeneklere dolan civanın hacmi, cm<sup>3</sup>;  $\theta=140^\circ$  ve  $\gamma=480$  erg/cm<sup>2</sup>.  $\theta$  ve  $\gamma$  değişmeden kalan sabitlerdir ve gittikçe daralan gözeneklere civanın izinsiz girişlerini ifade eder (Lowell 2004).

Çizelge 4.2 ZrO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için yüzey alanı ve porozite değerleri.

Adsorbent	Yüzey alanı BET (m <sup>2</sup> /g)	Yüzey alanı Hg porozimetrisi (m <sup>2</sup> /g)	Toplam porozite (%)
ZrO <sub>2</sub>	5.7	5.9	23.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	161.5	149.7	27.4

### 4.1.3 Kompozitler

İki veya daha fazla malzemenin bir araya gelmesiyle ortaya çıkan yapıya kompozit malzeme denir. Kompozit malzeme; farklı kimyasal yapıya sahip, birbirleri içinde çözünmemiş bileşenlerden meydana gelmiş, iki veya daha fazla kristal, molekül veya faz yapılarının bir arada bulunduğu, içerdiği malzemelerin üç boyutlu olarak birleşmesinden oluşmuş, kendisini meydana getiren bileşenlerin tek başına sahip olamayacakları özelliklerden daha iyi özelliklere sahip yapılardır. Kompozit malzemelerin amacı; iki ya da daha fazla farklı malzemelerin bir araya getirilerek, malzemeye üstün özellikler kazandırmaktır (Kaya 2006).

Bir kompozit malzeme takviye malzemesi ve bu takviye malzemesinin etrafını sararak kuvvetli bir şekilde bağ oluşturan matris malzemesinden oluşur. Matrisin asıl görevi içindeki takviye elemanlarını bir arada tutarak onların malzeme üzerine gelen gerilmelere en üst düzeyde karşı koyabilmesi için düzenlenen yerleşimlerini muhafaza etmektir. Kompozit malzemeye gelen tüm yükler matris yoluyla takviye elemanına aktarılır. Bu çalışmada kullanılan  $Al_2O_3$ -MWNT(2) ve  $ZrO_2$ -MWNT(2) kompozitleri de bir matris ortamında elde edilmiştir. Elde edilen kompozitlerin partikül boyutları Olympus Bx51 Mikroskopu ve Olympus DP20 kamerası ile  $Al_2O_3$ -MWNT(2)'in  $0.734 \mu m$  ve  $ZrO_2$ -MWNT(2)'in  $0.424 \mu m$  olarak ölçülmüştür. Ayrıca kompozitlerin BET yüzey alanları ise Quantachrome Autosorb-1 BET Yüzey Analizörü ölçülmüştür.

#### 4.1.3.1 MWNT(2)- $Al_2O_3$ 'in Eldesi

Karbon nanotüpler kayda değer mekanik özelliklerinden dolayı mükemmel bir takviye malzemesi olarak kullanılmaktadır (He et. al. 2009).

MWNT(2)- $Al_2O_3$  kompoziti saflık oranı yüksek çok duvarlı karbon nanotüpler (MWNT(2)) ile  $Al_2O_3$  kullanılarak Yang et al. (2009) tarafından yapılan bir çalışmaya göre elde edilmiştir. Bu yöntemde poli(vinilalkol) gibi bir matris ortamında karbon nanotüpler takviye malzemesi gibi davranmış ve diğer bir takviye malzemesi olan  $Al_2O_3$  kaynağı ile biraraya getirilmiştir. Bu yöntem aşağıdaki şekilde uygulanmıştır:

- MWNT(2), 1M  $HNO_3$  içinde 6 saatten fazla karıştırılır, süzülür ve birkaç kez saf su ile yıkanır.
- Asit ile muamele edilerek saflaştırılan MWNT(2), %2.5'lik poli(vinilalkol) (PVA) sulu çözeltisi içinde yaklaşık 6 saat magnetik karıştırıcıda karıştırılır, süzülür ve saf su ile yıkanır. Elde edilen PVA-modifiye MWNT(2) 12 saat etüvde kurutulur.
- PVA-modifiye MWNT(2) ile %10'luk  $Al(NO_3)_3$  çözeltisi ultrasonik banyoda 2 saat muamele edilir. Daha sonra elde edilen çözeltiliye pH'ı 9.5 oluncaya kadar %2.5'luk  $NH_3$  çözeltisi damla damla ilave edilir.
- Çözelti 1 saat daha karıştırıldıktan sonra süzülür, yıkanır ve  $60^\circ C$ 'de 12 saat kurutulur.
- Elde edilen son ürün döner fırında azot ( $N_2$ ) gazı altında  $500^\circ C$ 'de yaklaşık 2 saat kurutulur ve MWNT(2)- $Al_2O_3$  kompoziti elde edilir.

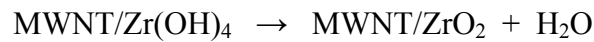
#### 4.1.3.2 MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>'in Eldesi

MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub> kompoziti de sodyum dodesil sülfat gibi bir matris ortamında MWNT(2) ve bir ZrO<sub>2</sub> kaynağı (ZrCl<sub>4</sub>) kullanılarak Zhu et al. (2008) tarafından yapılan bir yonteme göre aşağıdaki gibi elde edilmiştir:

- MWNT(2) yüzeyindeki amorf karbonları gidermek için derişik HF asit ile 2 saat muamele edilir. Sonra ise çözelti süzölür ve pH'ı nötr oluncaya kadar saf su ile yıkanır.
- Saflaştırılan MWNT(2) ile %0.3'lük sodyum dodesil sülfat (SDS) çözeltisi ultrasonik banyoda yaklaşık 2 saat karıştırılır.
- Sonra oluşan bu süspansiyona 4:40 oranında ZrCl<sub>4</sub> (zirkonyum tetra klorür) eklenir. Zr(OH)<sub>4</sub> jelleri oluşuncaya kadar derişik NH<sub>3</sub> eklenerek süspansiyon hızla karıştırılır ve pH'ı nötr oluncaya kadar saf su ile yıkanır.

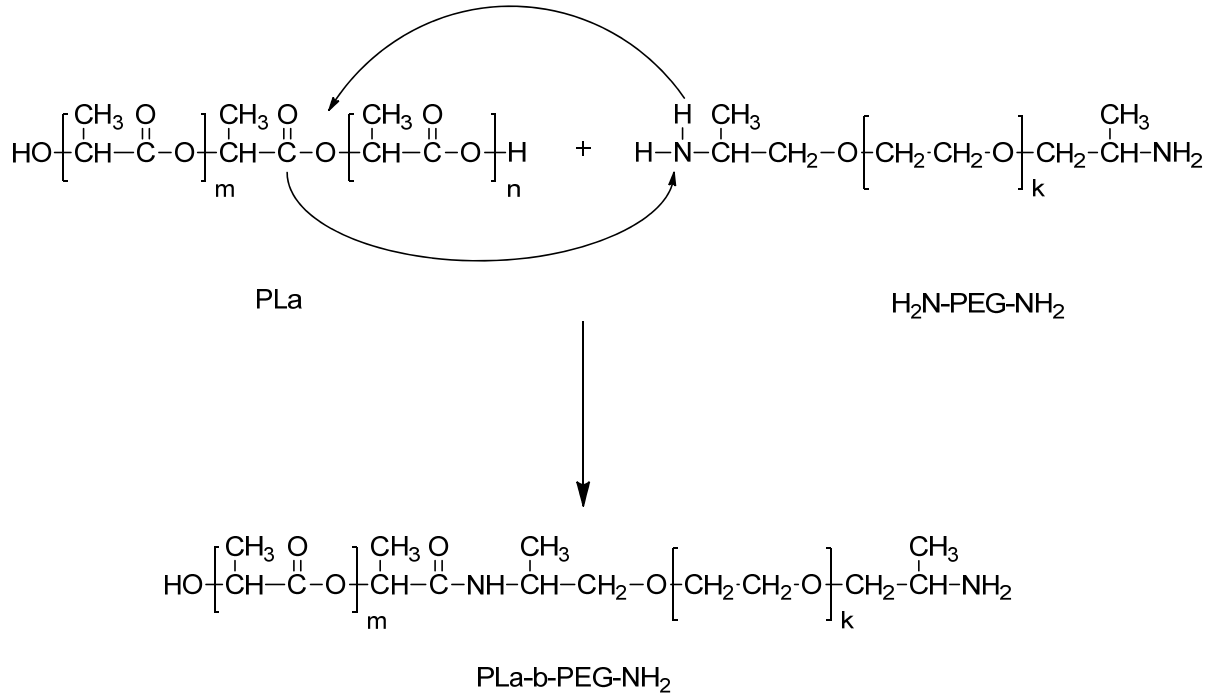


- Yapısındaki su uçuncaya kadar jelin 200-300°C'de etüvde kurutulur.
- Elde edilen toz karışım döner fırında azot (N<sub>2</sub>) gazı altında 600°C'de yaklaşık 2 saat kalsine edilerek MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub> kompoziti elde edilir.



#### 4.1.4 Polimer Eldesi

Poli(Laktid)-poli(etilenglikol)amin (PLa-PEG-NH<sub>2</sub>) polimeri aşağıdaki şekilde verilen reaksiyona göre sentezlenmiştir (Şekil 4.1). Bunun için ticari olarak temin edilmiş 1 g poli(laktid) (PLa) ve 1 g poli(etilenglikol)-amin (PEG-1000 NH<sub>2</sub>) ile 2 damla kalay oktoat (Sn(Oct)<sub>2</sub>) kloroform içinde 3 saat reflaks edilmiş ve sonra da petrol eterinde çöktürme işlemi yapılmıştır. Sonuçta, partikül boyutu 1-7 µm aralığında olan beyaz toz halinde PLa-PEG-NH<sub>2</sub> polimerleri elde edilmiştir (Zhu et al. 1990).



Şekil 4.1 PLa-PEG-NH<sub>2</sub> polimerinin sentez reaksiyonu (Zhu et al. 1990).

Çizelge 4.3 Kompozitlerin ve polimerin BET yüzey alanları.

Adsorbent	MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub>	PLa-PGN-NH <sub>2</sub>
BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	178.9	142	3.04
BJH Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	0.33	0.32	0.004

## 4.2 PROTEİN ADSORPSİYON DENEYLERİ

Katı-sıvı adsorpsiyon sisteminde çözeltide kalan çözünenin belirlenmesi için birçok farklı metot kullanılmaktadır. Bu çalışmada, çözeltideki protein miktarını belirleyebilmek için UV-visible ile ölçülen absorbans değerlerinden yararlanılmıştır. Sulu çözeltideki renksiz protein derişiminin tespiti için Lowry yöntemi kullanılmıştır. Lowry yöntemi (Lowry et al. 1951), fosfomolibdotungstik asit çözeltisinin (Folin-Cicaltaeus) tirozin kökleri ile reaksiyona girerek mavi bir kompleks oluşturması esasına dayanmaktadır. Reaksiyon bakır ile protein arasında kompleks oluşumu ile başlar; alkali çözeltide oda sıcaklığında 5-10 dakika içinde tamamlanır. Bakırın varlığı yöntemin duyarlılığını 3-15 kat arttırmaktadır. Çünkü bakır ile yapılan kompleksler, folin belirtecindeki molibden ve tungsten ile birleşerek yeni bir kompleks ortaya çıkarır. Ancak örneklerdeki fenolik maddeler hatalara neden olabilir. Bu yöntemin kullanılabilmesi için 1 mL reaksiyon karışımında 2 mg protein bulunmalıdır. Bu yöntemde

kullanılan çözeltiler aşağıda verilmiştir:

**A belirteci:** 0.1 N NaOH (sodyum hidroksit) ile %2 (w/v) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (sodyum karbonat) çözeltisi hazırlanır.

**B belirteci:** %1 (w/v) Na- veya K-tartarat içinde %0.5 (w/v) CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O (bakır sülfat penta hidrat) çözünmesiyle hazırlanır.

**C belirteci:** 50 mL A belirteci ile 1 mL B belirtecinin karışımından oluşur (taze olmalı).

**D belirteci:** 1 hacim Folin (fosfomolibdotungstik asit) belirteci ile 2 hacim su (taze olmalı) karıştırılır.

**Stok protein çözeltisi:** %0.9'luk NaCl (sodyum klorür) çözeltisi ile derişimi 2 mg/mL olacak şekilde stok Bovin Serum Albümin (BSA, Merck 112018) çözeltisi hazırlanır.

**pH 10 Tamponu:** 250 mL'lik bir balon jodede 17.5 g NH<sub>4</sub>Cl (amonyum klorür) 142 mL derişik NH<sub>3</sub> (amonyak) ile çözülür ve 250 mL'ye saf su ile tamamlanır.

**pH 2.8 Tamponu:** 100 mL'lik bir balon joje içinde 0.624 g NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (sodyum dihidrojen fosfat dihidrat) üzerine 0.068 mL %85'lik H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (fosforik asit) eklenir ve 100 mL'ye saf su ile tamamlanır.

Adsorpsiyon sisteminde sulu çözeltideki protein derişiminin belirlenmesi için öncelikle absorbansa karşı çizilen derişim grafiği yani kalibrasyon eğrisinin elde edilmesi gerekmektedir. Bunun için, bu çalışmada model protein olarak seçilen BSA'nın farklı derişimlerde (0.25-1.25 g/L) çözeltileri hazırlanmıştır. Derişimleri farklı olan her bir protein çözeltisinden 0.5 mL protein örneği alınıp 5 mL C belirteci ile karıştırılmıştır. Bu karışım oda sıcaklığında 10 dakika bekletilmiştir. Daha sonra ise 0.5 mL D belirteci hızla karıştırılarak eklenmiş (D çözeltisinin ortama katılması ve homojen bir şekilde karıştırma işlemi 2-3 saniye içinde tamamlanmalıdır) ve 30 dakika karanlıkta bekletilmiştir. Hazırlanan bu protein çözeltilerinin Shimadzu 1700-E type UV spektrofotometresi ile maksimum absorbans (BSA için yaklaşık 730 nm'de) değerleri ölçülmüştür. pH 4, 5 ve 7.4'te hazırlanan tüm protein çözeltileri için ayrı ayrı yapılan ölçümler sonucu BSA'nın maksimum absorbans değerlerinin her pH ortamında aynı yani 730 nm olduğu bulunmuştur. Hazırlanan protein çözeltilerinin elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil A1'de verilmiştir.



#### 4.2.1 Adsorpsiyon Hız ve Denge Deneyleri

$Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , SWNT, MWNT(1), MWNT(2),  $Al_2O_3$ -MWNT(2),  $ZrO_2$ -MWNT(2) ve PLa-PEG-NH<sub>2</sub> yüzeyler üzerinde BSA adsorpsiyon hız ve denge deneyleri kesikli sistemde pH 4, 5 ve 7.4'te 20, 30 ve 40°C sıcaklık ortamlarında yürütülmüştür. Başlangıç derişimi, pH, ortam sıcaklığı ve karıştırma hızı tüm adsorbent/protein adsorpsiyon sistemleri için sabit kalmak üzere, adsorpsiyon hız ve denge deneyleri Çizelge 4.4'te verilen adsorbent miktarları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Proteinin başlangıç derişimi 600 mg/L, hacmi 100 mL olacak şekilde BSA çözeltileri 250 mL kapaklı erlenlerde hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler sabit sıcaklık ve sabit karıştırma hızındaki (120 rpm) çalkalayıcılı su banyosuna yerleştirilmiştir.

Adsorpsiyon hız deneyleri için, her bir adsorbent için farklı olan sabit bir adsorbent miktarında, deney öncesi ( $t=0$ ) ve deney sırasında belli zaman aralıklarında protein numuneleri alınmıştır. Numune alma işlemi, çözeltiler derişimi sabit değerlere ulaşmaya kadar sürdürülmüştür. Adsorpsiyon denge deneyleri içinse, her bir adsorbent için farklı miktar aralığında (Çizelge 4.4) adsorbent eklenerek deney öncesi ve adsorpsiyon hız deneylerinden belirlenen dengeye varış süresinin sonunda protein numuneleri alınmıştır. Alınan protein numunelerinin Lowry yöntemi kullanılarak UV-visible'da absorbans değerleri ölçülmüştür. Absorbans miktarlarını kullanarak kalibrasyon eğrisinden elde edilen Eşitlik A1 ile BSA derişimleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.4 Adsorpsiyon hız ve denge deneyleri ile zeta potansiyel ölçümlerinde kullanılan adsorbent miktarları (g/L).

Adsorbent	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SWNT	MWNT(1)	MWNT(2)	MWNT(2)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MWNT(2)-ZrO <sub>2</sub>	PLa-PEG-NH <sub>2</sub>
Hız	30	30	1.2	6	0.6	8	8	5
Denge	5-50	5-50	1-2	2-10	0.2-1.2	2-12	2-12	2-7
Zeta potansiyel	5	5	1	2	0.2	2	2	2

### 4.3 ELEKTROKİNETİK DENEYLERİ

BSA ile seçilen her bir adsorbent yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşimlerin anlaşılması için protein, adsorbent ve protein/adsorbent sistemlerinin sabit sıcaklıkta Brookhaven ZetaPlus cihazı ile zeta potansiyelleri ölçülmüştür. BSA'nın zeta potansiyel ölçümü için adsorpsiyon deneylerindeki ile aynı derişimde (600 mg/L) olan çözeltisi kullanılmıştır. Her bir adsorbentin adsorpsiyon deneylerinde kullanılan en az miktarları ile süspansiyonları hazırlanmıştır (Çizelge 4.4). Adsorbentlerin zeta potansiyel ölçümleri için %0.9'luk NaCl'ün 25 mL içerisinde hazırlanan süspansiyonları kullanılmıştır. Protein/adsorbent sistemi için 600 mg/L BSA çözeltisinin 25 mL'sinde süspansiyonlar hazırlanmıştır. pH ayarları, pH 2.8 (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O/ H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ve pH 10 (NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>3</sub>) tamponları kullanılarak yapılmıştır.

Zeta potansiyel değerlerini ölçmeden önce, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ZrO<sub>2</sub> metal oksitlerinin süspansiyonları hazırlandıktan sonra büyük parçacıklarının dibe çökmesi için Stoke's yasasına (Stokes 1850) göre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için 1 saat ve ZrO<sub>2</sub> için 2 saat bekletilmiştir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ZrO<sub>2</sub> için bu süreler aşağıdaki Stoke's eşitliği ile belirlenmiştir. Stoke's yasası:

$$v_s = \frac{2}{9} \left( \frac{\rho_p - \rho_s}{\mu} \right) g R^2 \quad (4.2)$$

Burada  $v_s$ , katı parçacıkların çökme hızını (m/s);  $\rho_p$ , katı parçacıkların yoğunluğunu (kg/m<sup>3</sup>);  $\rho_s$ , sıvıların yoğunluğunu (kg/m<sup>3</sup>);  $\mu$ , sıvının viskozitesini (N.s/m<sup>2</sup>);  $g$ , yerçekimi ivmesini (m/s<sup>2</sup>) ve  $R$ , katı parçacıkların çapını (cm) ifade etmektedir.

Karbon nanotüpler için  $\rho_s < \rho_p$  olduğundan büyük parçacıkların çökmesi mümkün değildir. Bu nedenle SWNT, MWNT(1) ve MWNT(2)'nin süspansiyonları hazırlanır hazırlanmaz zeta potansiyel değerleri ölçülmüştür.



## BÖLÜM 5

### DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

Proteinler gibi büyük biyomoleküller buldukları yüzeyle sürekli etkileşim içindedirler. Bu etkileşim, bulunulan ortama bağlı olarak istenebilir ya da istenmeyebilir. Bundan dolayı, proteinlerin yüzeyle olan etkileşimlerinin anlaşılabilmesi için adsorpsiyon mekanizmalarının da anlaşılması gerekmektedir. Protein adsorpsiyonuna ortam şartlarının (pH, sıcaklık, iyonik şiddet vb.) yanında seçilen adsorbent yüzeylerinin de önemli bir katkısı vardır. Bu çalışma kapsamında medikal implantlardan biyosensör yapımına kadar birçok farklı alanda bir biyomateryal olarak kullanılması olası farklı tür adsorbent (metal oksitler, karbon nanotüpler, polimerler ile karbon nanotüp-metal oksit kompozitler) yüzeyleri üzerinde BSA'nın adsorpsiyon özellikleri karşılaştırılmıştır. Deneysel koşullar sabit tutularak,  $Al_2O_3$  ve  $ZrO_2$  gibi metal oksitler, SWNT, MWNT(1) ve MWNT(2) gibi karbon nanotüpler, yeni özellikler kazandırılmış MWNT(2)- $Al_2O_3$  ve MWNT(2)- $ZrO_2$  gibi kompozitler ile PLa-PEG-NH<sub>2</sub> (PLPGN) gibi polimer yüzeyleri üzerinde BSA'nın adsorpsiyon davranışı ve protein/yüzey etkileşiminin elektrokinetik özellikleri fizikokimyasal yöntemle incelenmiştir.

Seçilen adsorbentlerin protein adsorplama kapasitelerini belirlemek için ortam pH'nın ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Adsorbentler ile protein arasındaki elektrostatik etkileşimlerin incelenmesi için zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Kesikli sistemlerde gerçekleştirilen deneylerden elde edilen adsorpsiyon denge izoterm verileri literatürdeki katı-sıvı adsorpsiyon sistemlerinde yaygın olarak kullanılan Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin doğrusal şekli kullanılarak yorumlanmıştır. Adsorpsiyon denge çalışmaları adsorbentlerin kapasiteleri hakkında bilgi vermektedir. Farklı tür adsorbentler ile BSA için elde edilen deneysel adsorpsiyon hız sonuçları, adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi amacıyla incelenmiş ve adsorpsiyon hız verileri birinci ve ikinci derece hız eşitliklerine uyumu açısından karşılaştırılmıştır.

## 5.1 BSA ADSORPSİYONUNA pH ETKİSİ

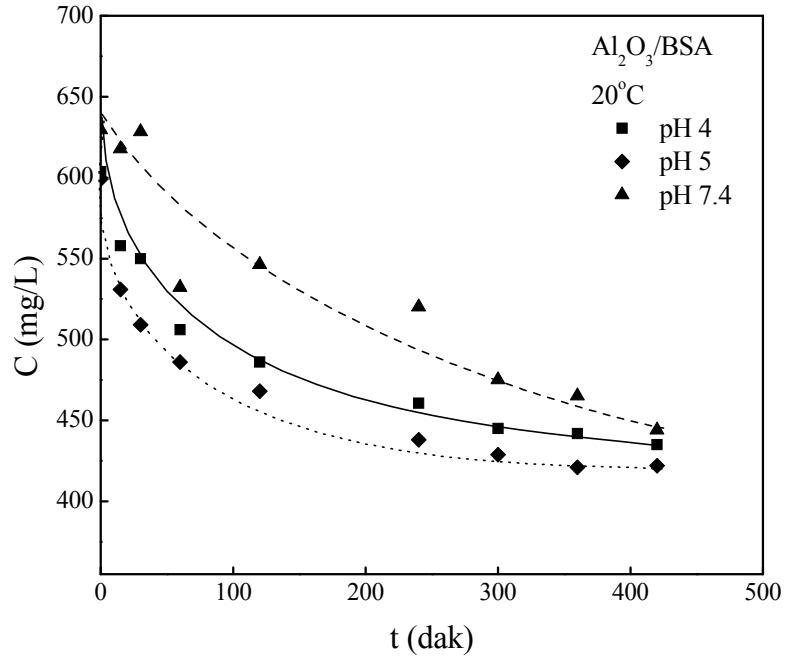
Protein adsorpsiyonu üzerinde ortam pH'nın önemli bir etkisi vardır. Çünkü, proteinler izoelektrik noktalarının ( $pI$ ) olduğu pH'da nötr, altındaki pH'da pozitif ve üstündeki pH'larda negatif yüklüdürler. Ayrıca, pH 'soft' proteinlerin konformasyonel değişimlerinde de büyük bir rol oynar. Soft proteinler yüzeye temas ettiklerinde yapısal değişikliklerle uyum sağlarlar (Nakanishi et al. 2001). 'Soft' bir protein olan BSA için  $pI$  çalışılan ortama bağlı olarak 4.7-5 arasındadır (Jones et al. 2000, Katiyar et al. 2005). BSA'nın,  $pI$ 'nin altındaki ve üstündeki pH ortamları ile  $pI$ 'daki adsorpsiyon davranışını incelemek amacıyla pH 4, 5 ve 7.4 (kan pH'ı) ortamları adsorpsiyon hız deneyleri için seçilmiştir.  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , SWNT, MWNT(1), MWNT(2), MWNT(2)- $Al_2O_3$ , MWNT(2)- $ZrO_2$  ve PLa-PEG-NH<sub>2</sub> gibi polimer yüzeylerin BSA adsorplama kapasitelerinin en yüksek olduğu pH ortamını tespit etmek için öncelikle pH'ın etkisi incelenmiştir.

Öncelikle metal oksitler üzerine pH'ın etkisi incelenmiştir. 20°C'de adsorbent miktarı sabit tutularak pH 4, 5 ve 7.4'te protein derişimindeki azalma zamana göre izlenmiştir. Şekil 5.1'de  $Al_2O_3$  üzerine BSA adsorpsiyonunun pH değişimiyle nasıl değiştiği verilmiştir.  $Al_2O_3$ /BSA adsorpsiyonu için pH 5'teki protein derişimindeki azalmanın pH 4 ve 7.4'e göre daha fazla olduğu görülmektedir. pH 4'te ise çözeltide kalan protein derişiminin pH 7.4'e göre daha da az olduğu bulunmuştur. BSA'nın  $pI$ 'sına yakın bir pH olan pH 5'te  $Al_2O_3$  üzerinde BSA adsorpsiyonunun en fazla olduğu belirlenmiştir. Çizelge 5.1'de verilen deneysel denge verileri ( $q_e-C_e$ ) kullanılarak elde edilen Langmuir model parametresi olan,  $Q_0$ , protein adsorplama kapasiteleri incelendiğinde, pH 4 ve 7.4 için bu değerler elde edilemezken pH 5 için elde edilmiş ve 20°C'de 81.6 mg/g olduğu bulunmuştur. Bu sonuç, izoelektrik noktada yüksüz olan proteinin sulu ortamdaki çözünürlüğünün azalmasıyla  $Al_2O_3$  yüzeyine olan ilgisinin arttığını göstermektedir.  $ZrO_2$  üzerinde BSA adsorpsiyon hızına pH'ın etkisi ise Şekil 5.2'de verilmiştir. Şekil 5.2 incelendiğinde, pH azaldıkça çok fazla olmamakla birlikte protein derişimindeki azalmanın yani yüzeye tutunan protein miktarının (Çizelge 5.2'de pH 4, 5 ve 7.4 için  $Q_0$  değerleri sırayla 12.4, 11.9 ve 12.6 mg/g) arttığı görülmektedir. Bu sonuç,  $ZrO_2$  için optimum pH ortamının pH 4 olduğunu ve izoelektrik noktasının altındaki pH ortamında pozitif yüklenen protein ile negatif yüklü yüzey arasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkin olduğunu göstermiştir.  $Al_2O_3$  ve  $ZrO_2$  için verilen derişim-zaman grafiklerinden her iki adsorbent için de adsorpsiyonun dengeye varış süreleri 420 dakika olarak bulunmuştur.

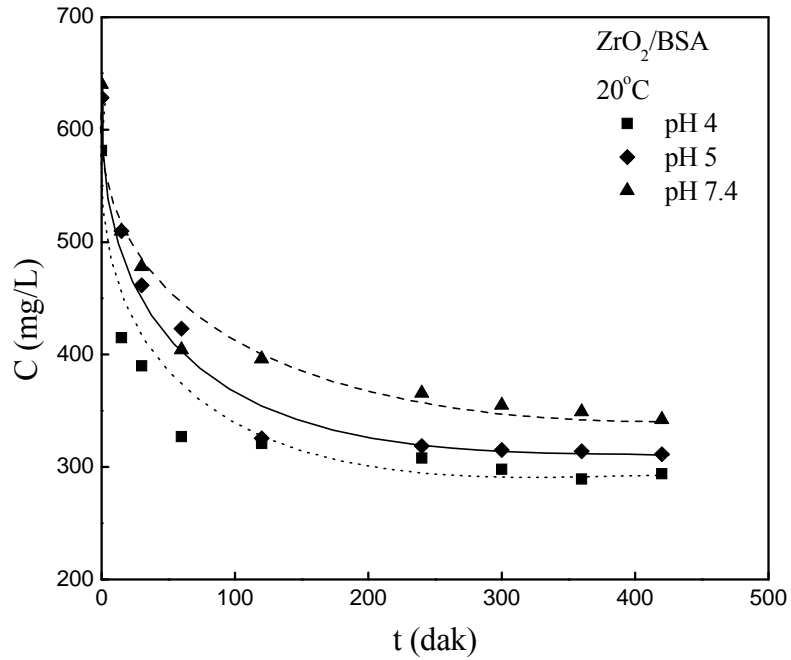
Sıcaklık ve adsorbent miktarı sabit tutularak, SWNT, MWNT(1) ve MWNT(2) karbon nanotüpler üzerine BSA adsorpsiyonuna pH'ın etkisi incelenmiştir (Şekil 5.3-5.5). Şekil 5.3'te SWNT/BSA için verilen grafikten, ZrO<sub>2</sub>'de olduğu gibi, SWNT için de pH azaldıkça yani 20°C'de pH 7.4'ten pH 4'e düştükçe yüzeye adsorplanan BSA miktarının ( $Q_0$  değerlerinin) 200 mg/g'dan 411 mg/g'a arttığı gözlenmiştir (Çizelge 5.3). MWNT(1) ve MWNT(2) için Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te pH ile protein derişimindeki değişimler verilmiştir. Protein adsorplama kapasiteleri (Langmuir model parametresi,  $Q_0$ ) 20°C için pH 4, 5 ve 7.4'te MWNT(1) için sırayla 64.5, 58.9 ve 37 mg/g (Çizelge 5.4) ve MWNT(2) içinse sırayla 649.4, 478.5 ve 671 mg/g (Çizelge 5.5) olduğu bulunmuştur. Protein derişimindeki azalmalara göre SWNT, MWNT(1) ve MWNT(2) adsorbentleri için en uygun ortamın pH 4 olduğu görülmektedir. Bu adsorbentler üzerinde de protein adsorpsiyonunun dengeye varış süreleri Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ZrO<sub>2</sub> de olduğu gibi 420 dakika olarak belirlenmiştir (Şekil 5.3-5.5).

Karbon nanotüplerle metal oksitlerin kimyasal modifikasyonu sonucu elde edilen MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub> nano kompozitleri üzerinde protein adsorpsiyonuna pH'ın etkisi sırayla Şekil 5.6 ve 5.7'de verilmiştir. 20°C'de MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için şekil incelendiğinde, pH değeri arttıkça sulu çözeltideki protein derişiminin çok fazla olmamakla birlikte azaldığı görülmektedir (Çizelge 5.6'dan adsorplanan protein miktarları,  $Q_0$ , pH 4'te 47.2 mg/g, pH 5'te 46.7 mg/g ve pH 7.4'te 53.5 mg/g). Şekil 5.7'de ise MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA sistemi için pH 7.4'ten pH 4'e azaldıkça yüzeye adsorplanan madde miktarının çok az da olsa ( $Q_0$ , 47.6 mg/g'dan 55 mg/g'a) arttığı gözlenmektedir (Çizelge 5.7). Hem MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hem de MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub> kompoziti için dengeye varış sürelerinin 240 dakika olduğu bulunmuştur. Karbon nanotüpler ve metal oksitler ile kimyasal modifikasyon sonrası elde edilen kompozitlerin dengeye varış süreleri kıyaslandığında, kimyasal modifikasyon sonrası dengeye varış sürelerinin azaldığı gözlenmiştir.

Şekil 5.8'de PLa-PEG-NH<sub>2</sub> üzerine BSA adsorpsiyonuna pH'ın etkisi görülmektedir. Adsorbent miktarı ve sıcaklık sabit (20°C) tutularak pH ortamlarını karşılaştırdığımızda, pH 4'te sulu çözeltide kalan protein derişiminin pH 5 ve 7.4'e göre daha az olduğu, yani pH değeri azaldıkça polimer yüzeyine adsorplanan madde miktarı  $Q_0$  değerlerinin sırayla 113.6 mg/g, 60.2 mg/g ve 27.1 mg/g şeklinde arttığı görülmektedir (Çizelge 5.8). PLa-PEG-NH<sub>2</sub> üzerine BSA adsorpsiyonunun da 420 dakikada dengeye geldiği görülmüştür.

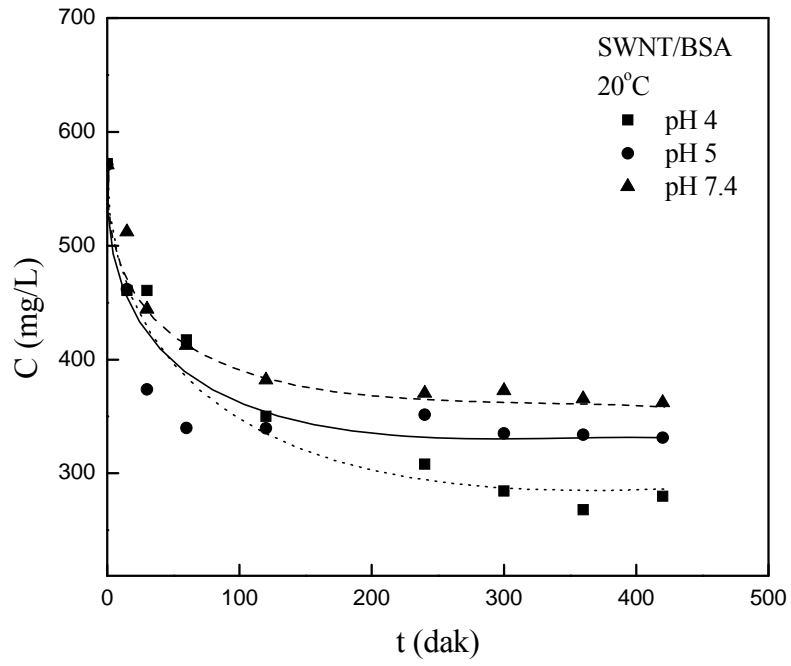


Şekil 5.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonuna pH etkisi (C<sub>0</sub>: 600 mg/L ; m<sub>ads</sub>: 30 g/L).

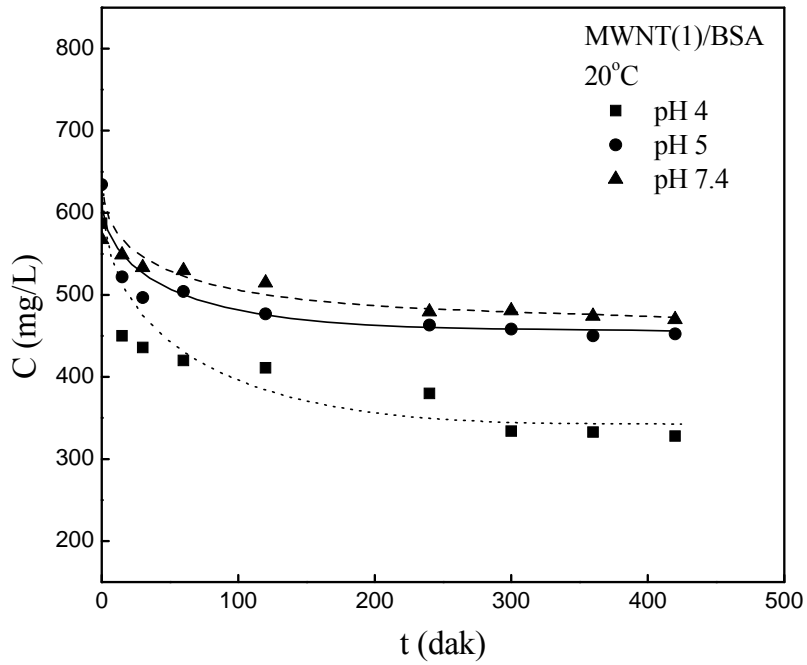


Şekil 5.2 ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonuna pH etkisi (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; m<sub>ads</sub>: 30 g/L).

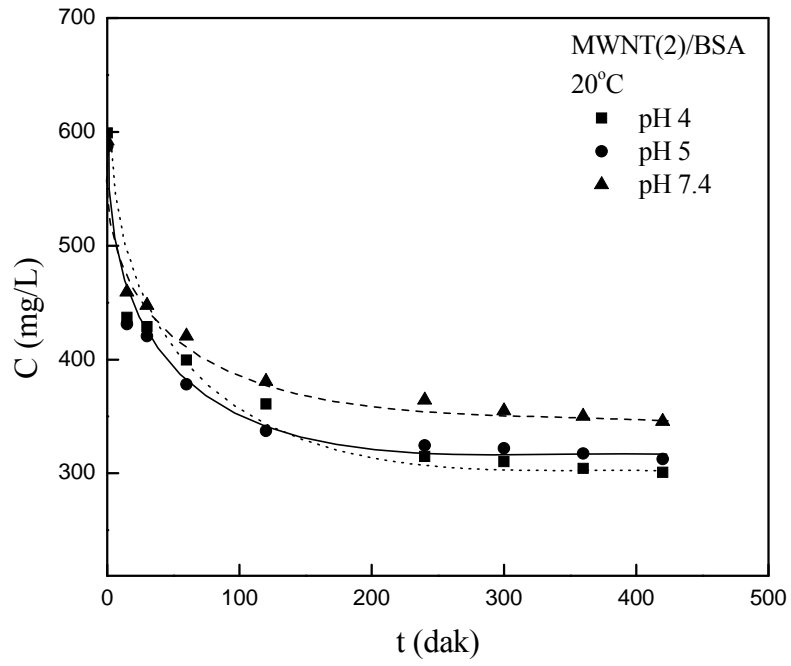




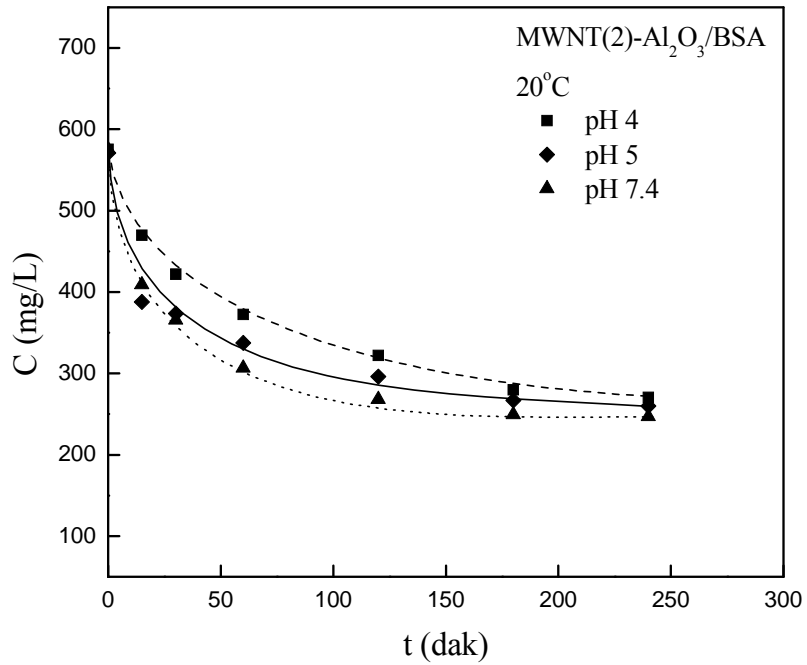
Şekil 5.3 SWNT/BSA adsorpsiyonuna pH etkisi ( $C_0$ : 600 mg/L;  $m_{ads}$ : 1.4 g/L).



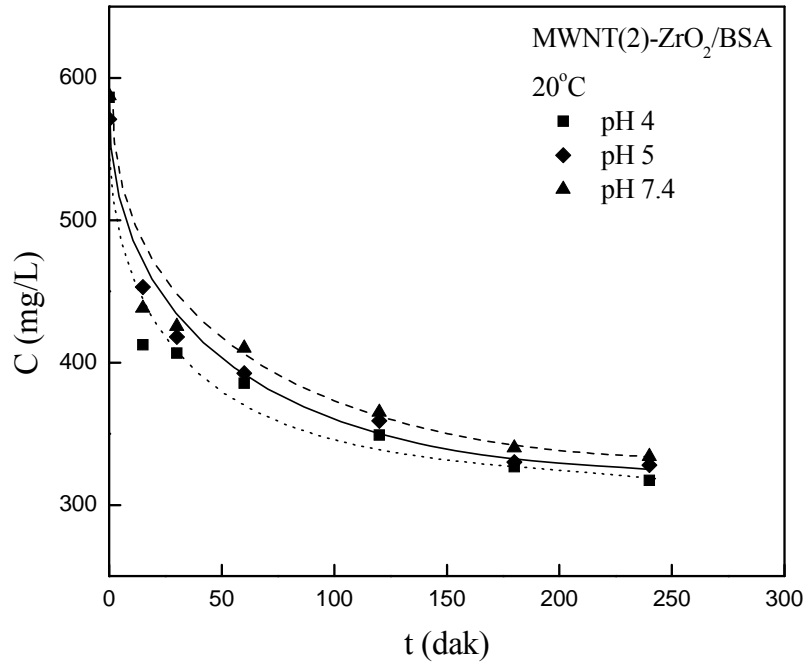
Şekil 5.4 MWNT(1)/BSA adsorpsiyonuna pH etkisi ( $C_0$ : 600 mg/L;  $m_{ads}$ : 6 g/L).



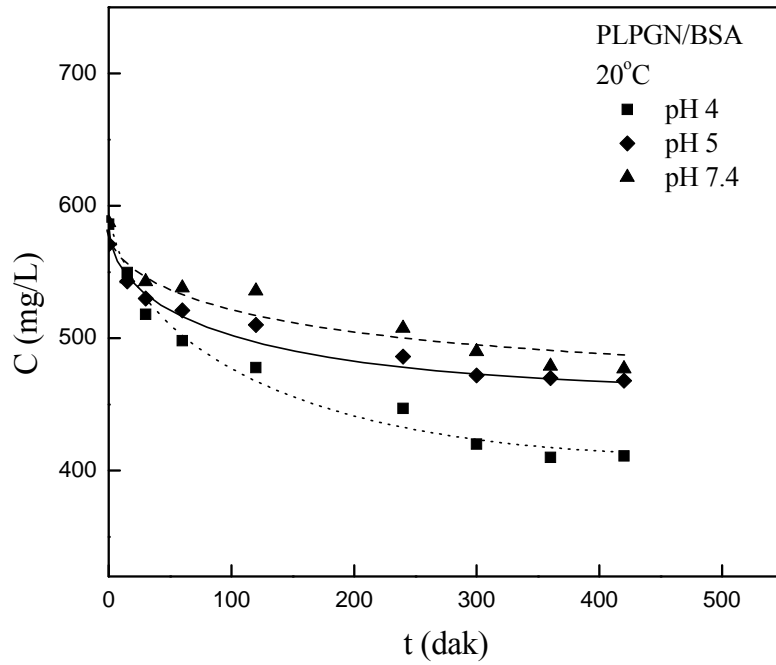
Şekil 5.5 MWNT(2)/BSA adsorpsiyonuna pH etkisi ( $C_0$ : 600 mg/L;  $m_{ads}$ : 0.6 g/L).



Şekil 5.6 MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonuna pH etkisi ( $C_0$ : 600 mg/L;  $m_{ads}$ : 8 g/L).



Şekil 5.7 MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonuna pH etkisi ( $C_0$ : 600 mg/L;  $m_{ads}$ : 8 g/L).



Şekil 5.8 PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonuna pH etkisi ( $C_0$ : 600 mg/L;  $m_{ads}$ : 5 g/L).

## 5.2 ZETA POTANSİYEL ÖLÇÜMLERİ

Zeta potansiyel ölçümü yüzeydeki elektrostatik etkileşimlerin varlığını belirlemekte kolay ve anlaşılır bir metottur (Lee et al. 2002). Yüzey ile protein arasındaki elektrostatik etkileşimlerin aydınlatılması için her bir adsorbentin, proteinin ve protein-adsorbent ikilisinin zeta potansiyel değerleri ölçülmüştür. Zeta potansiyel ölçümleri pH'ın bir fonksiyonu olarak verilmiştir.

### 5.2.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA Sonuçları

BSA, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA için ölçülen zeta potansiyel değerlerine ait grafik Şekil 5.9'da verilmiştir. Şekil 5.9'da 0.15 M NaCl çözeltisi ile hazırlanan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> süspansiyonlarının ölçülen tüm pH ortamlarında zeta potansiyel değerlerinin negatif olduğu ((-2)–(-40) mV) görülmektedir. Aynı şekilde, BSA'nın zeta potansiyel değerinin sıfır olduğu noktaya karşılık gelen izoelektrik noktasının (pI) yaklaşık 4.7 olduğu bulunmuştur. BSA pI'dan daha düşük pH'da pozitif, daha yüksek pH'larda negatif zeta potansiyel değerlere sahip olmuştur. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA ikilisi için ölçülen zeta potansiyel değerleri de negatif büyüklükte, ancak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'den daha az negatif büyüklüğe sahiplerdir. Özellikle pH 5 ve 7.4'te bu büyüklük farkı daha fazla oluşmuştur. Bunun nedeni, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüzeyinin BSA ile kaplanmasından sonra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüzeyindeki (-) yük yoğunluğunun azalmasıdır. pH 5 ve 7.4'te Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve BSA negatif yüklere sahip (Şekil 5.9) olmasına rağmen, pH 5'te Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in maksimum protein adsorpladığı bulunmuştur. Protein ve substrat yüzey aynı yüke sahip olsa bile adsorpsiyonun oluşabildiği in vitro çalışmalarla albumin için gösterilmiştir. Adsorpsiyon, elektrostatik itmelere rağmen, serum albuminin 'soft'  $\alpha$ -helikal yapısındaki sarsımlardan kaynaklanan entropi artışına yorumlanır (Znidarsic et al. 2009).

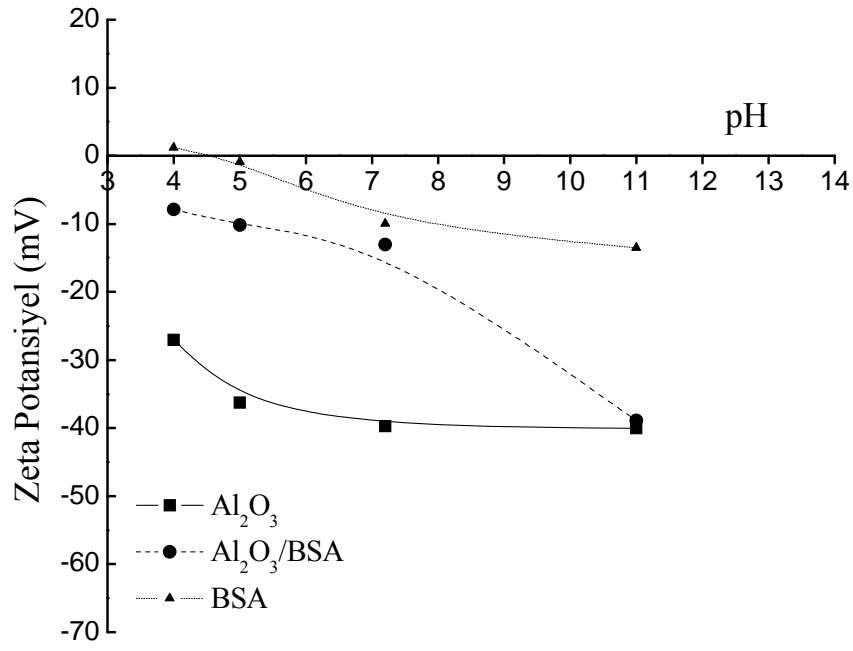
### 5.2.2 ZrO<sub>2</sub>/BSA Sonuçları

Şekil 5.10'da BSA, ZrO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub>/BSA için zeta potansiyeline karşı çizilen pH eğrileri verilmiştir. BSA için zeta potansiyel değerleri aynı olmak üzere, ZrO<sub>2</sub> ile ZrO<sub>2</sub>/BSA için ölçülen zeta potansiyel değerlerinin de pH 4'te 10'a değişirken negatif değerlikli olduğu bulunmuştur. Şekil 5.7 incelendiğinde, ZrO<sub>2</sub> üzerine BSA adsorplandıktan sonra negatif zeta büyüklüğünün azaldığı ve BSA'nın değerlerine yaklaştığı görülmektedir. pH 4'te ZrO<sub>2</sub>'in negatif zeta potansiyel değeri (~ -16 mV) BSA ile etkileşiminden sonra (~ -2 mV) daha çok

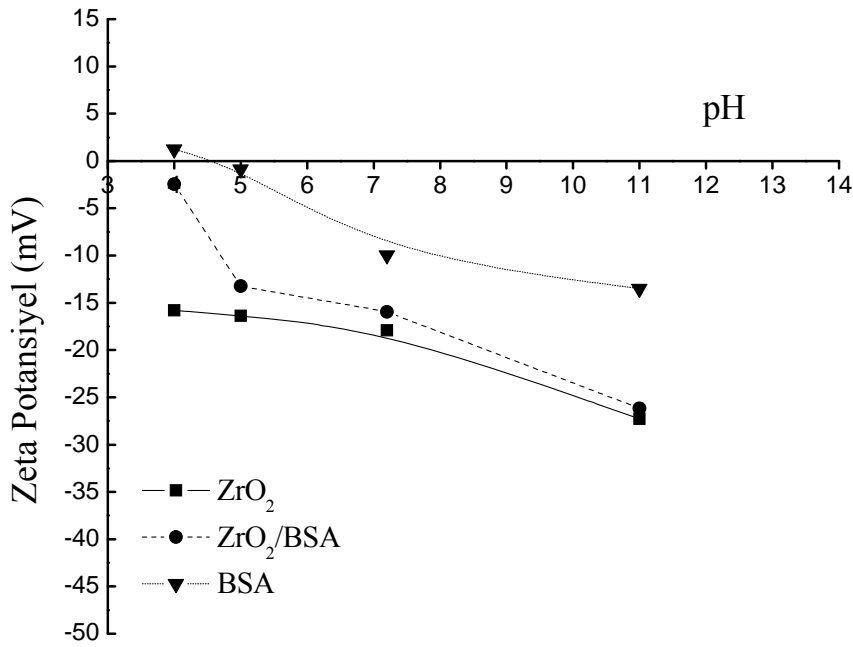
azalmıştır. Bu değişim literatürde de verildiği gibi negatif yüklü metal oksitler ile pozitif yüklü proteinler arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin sonucudur (Rezwan et al, 2005). ZrO<sub>2</sub> için en yüksek protein adsorplama kapasitesi bu çalışma için pH 4'te bulunmuştur. Zeta potansiyel değişimleri ZrO<sub>2</sub>/BSA için elde edilen adsorpsiyon denge sonuçlarıyla da uyum sağlamaktadır.

### 5.2.3 SWNT/BSA Sonuçları

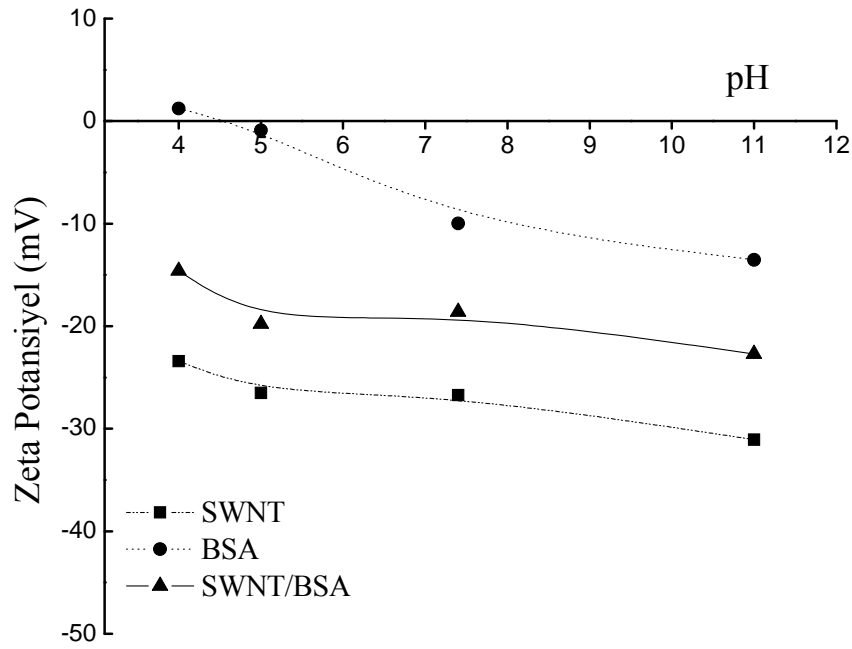
Şekil 5.11'de BSA, SWNT ve SWNT/BSA'nın oda sıcaklığında 0.15 M iyonik şiddet ortamında ölçülen zeta potansiyellerine ait grafik verilmiştir. BSA'nın zeta potansiyel değerleri aynı kalmak üzere Şekil 5.11'den SWNT'nin tüm pH'lardaki zeta potansiyel değerlerinin negatif büyüklüğe sahip olduğu görülmektedir. pH 4'te -23 mV değere sahip olan SWNT, BSA (1.23 mV) ile etkileşime girince SWNT'nin zeta potansiyel değeri -14.6 mV'a düşerek, negatif yük miktarında bir azalma gözlenmiştir. BSA için bu durum negatif yük yoğunluğunun artması anlamına gelmektedir. pH 4'te adsorbent ile adsorpalanan farklı yüklere sahip olduğu için bir elektrostatik çekme etkileşimi doğmuştur. pH 5, 7.4 ve 10'da ise hem SWNT hem de protein negatif yüklere sahip olmasına rağmen BSA adsorpsiyonundan sonra yine SWNT'nin yüzeyindeki negatif yük büyüklüğü azalmıştır. Bu sonuç pH 5, 7.4 ve 10'da da BSA'nın SWNT yüzeyine olan ilgisinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonu için zeta potansiyel eğrisi ( $m_{ads}$ : 5 g/L).



Şekil 5.10 ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için zeta potansiyel eğrisi ( $m_{ads}$ : 5 g/L).



Şekil 5.11 SWNT/BSA adsorpsiyonu için zeta potansiyel eğrisi ( $m_{ads}$ : 1 g/L).

#### 5.2.4 MWNT(1)/BSA Sonuçları

BSA, MWNT(1) ve MWNT(1)/BSA'nın oda sıcaklığında ölçülen zeta potansiyel değerleri Şekil 5.12'de verilmiştir. BSA izoelektrik noktasının ( $pI$ ) altındaki pH'da pozitif, üstünde ise negatif değerlere sahiptir. MWNT(1) üzerine BSA adsorplandığı zaman BSA'nın tüm pH'larda zeta potansiyel değerlerinin negatif büyüklüğü artmıştır. BSA, tüm çalışılan pH ortamlarında negatif değerlere sahip olan MWNT(1) üzerine kaplanınca BSA'nın negatif yük yoğunluğu artmıştır. Chang et al. (2007) tarafından yapılan çalışmada  $pH > pI$  olan ortamlarda, negatif yüklere sahip olan BSA ile MWNT(1) arasındaki elektrostatik itmelerden dolayı pH arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı belirtilmektedir. Bu davranış MWNT(1) üzerine BSA adsorpsiyonuna pH'nın etkisi ve denge verilerinden elde ettiğimiz sonuçlarla da uyumludur.

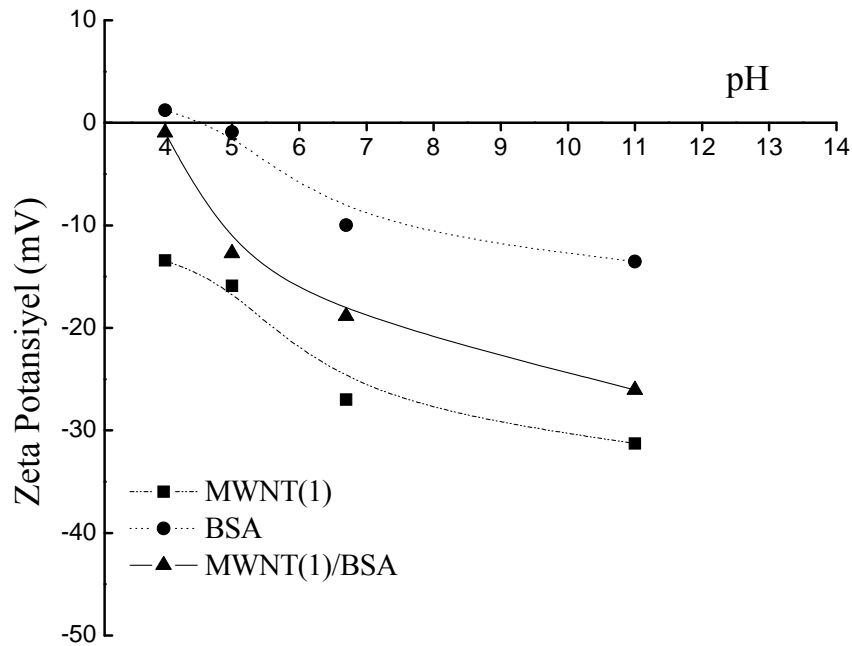
#### 5.2.5 MWNT(2)/BSA Sonuçları

Şekil 5.13'te BSA, MWNT(2) ve MWNT(2)/BSA için pH'a karşı çizilen zeta potansiyel eğrileri görülmektedir. BSA için zeta potansiyel değerleri aynı olmak üzere, MWNT(2) ile

MWNT(2)/BSA için ölçülen zeta potansiyel değerlerinin de pH 4'ten 10'a değişirken negatif değerli olduğu bulunmuştur. Şekil 5.10'dan BSA adsorpsiyonundan sonra MWNT(2)'nin negatif zeta büyüklüğünün azaldığı ve BSA'nın değerlerine çok fazla yaklaştığı görülmektedir. pH 4'te MWNT(2)'nin negatif zeta potansiyel değeri (-19.8 mV) BSA ile etkileşiminden sonra (-2.6 mV) daha çok azalmıştır. Bu değişim negatif yüklü MWNT(2) ile pozitif yüklü BSA arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin sonucudur. Zaten MWNT(2) için en yüksek protein adsorplama kapasitesinin pH 4'te olduğu bulunmuştur. Zeta potansiyel değişimleri MWNT(2)/BSA adsorpsiyon sistemine pH etkisi sonuçlarıyla da uyum sağlamaktadır.

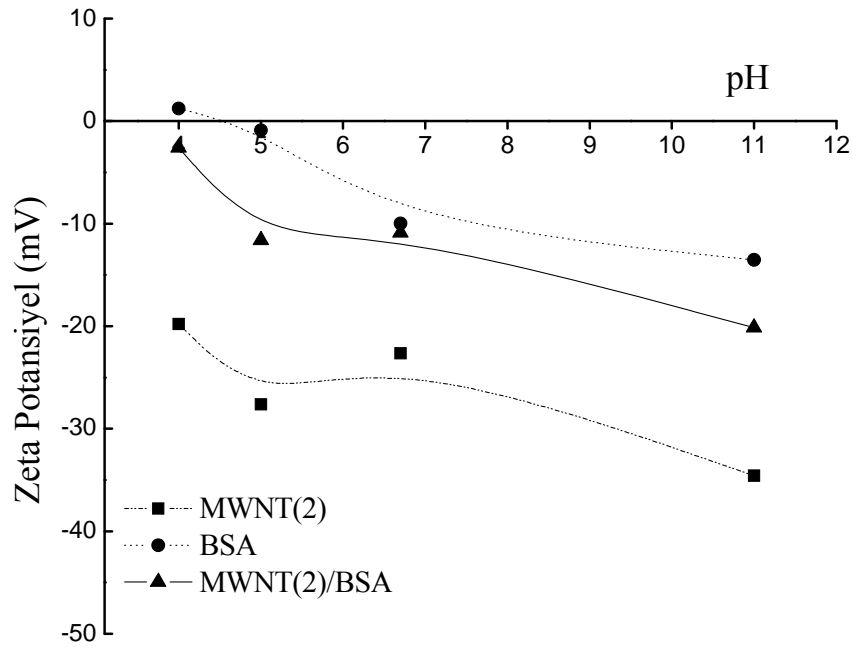
### 5.2.6 MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA Sonuçları

BSA, MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA için ölçülen zeta potansiyel değerlerine ait grafik Şekil 5.14'te verilmiştir. Şekil 5.14'te MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA süspansiyonları için ölçülen tüm pH ortamlarında zeta potansiyel değerlerinin negatif olduğu görülmektedir. MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için ölçülen zeta potansiyel değerlerinin (-) büyüklük olarak MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA'dan daha büyük olduğu bulunmuştur. BSA kompozit yüzeyine adsorplandıktan sonra MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için ölçülen (-) zeta potansiyel değerlerinin en fazla azaldığı ortamın pH 5 olduğu gözlenmiştir.

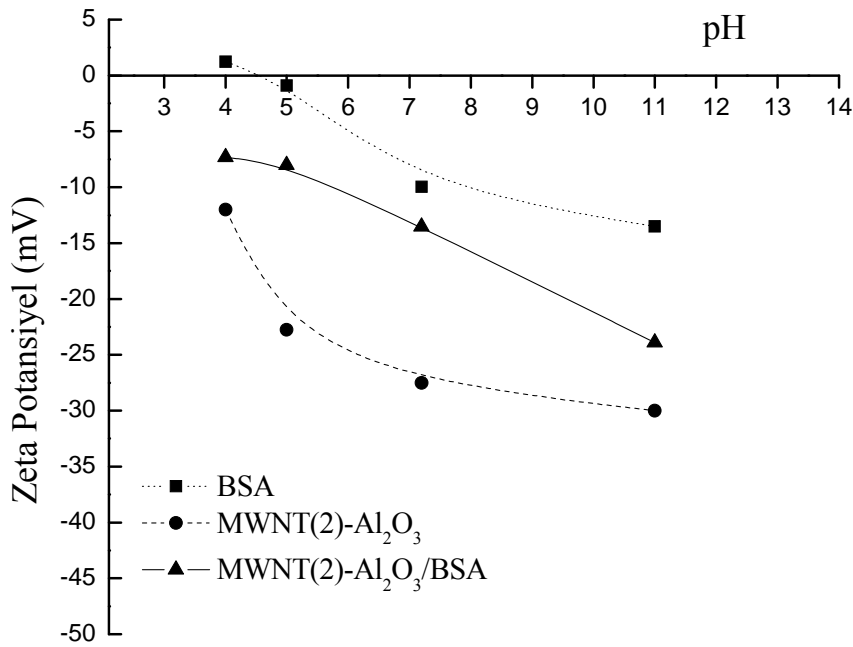


Şekil 5.12 MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için zeta potansiyel eğrisi ( $m_{ads}$ : 2 g/L).





Şekil 5.13 MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için zeta potansiyel eğrisi ( $m_{ads}$ : 0.2 g/L).



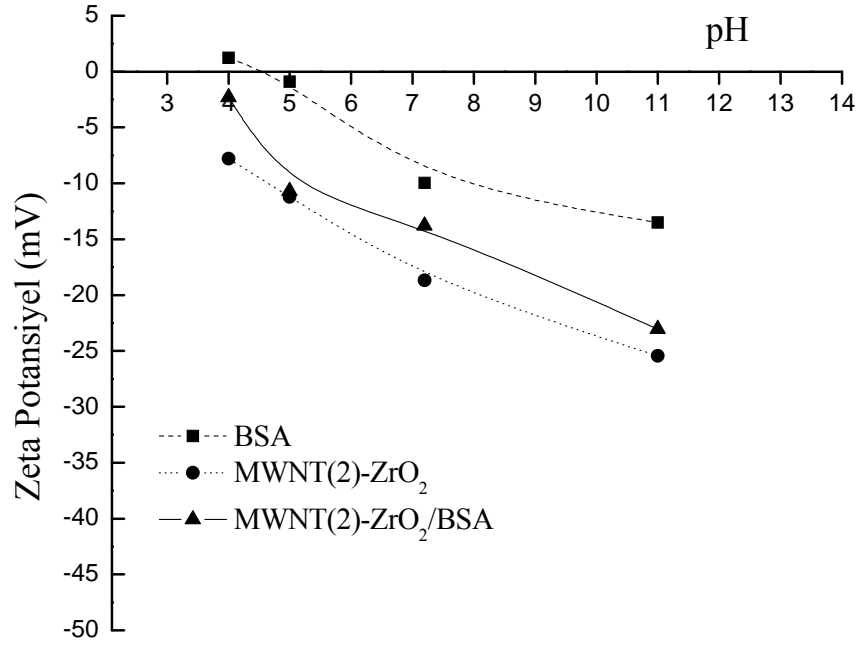
Şekil 5.14 MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonu için zeta potansiyel eğrisi ( $m_{ads}$ : 2 g/L).

### 5.2.7 MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA Sonuçları

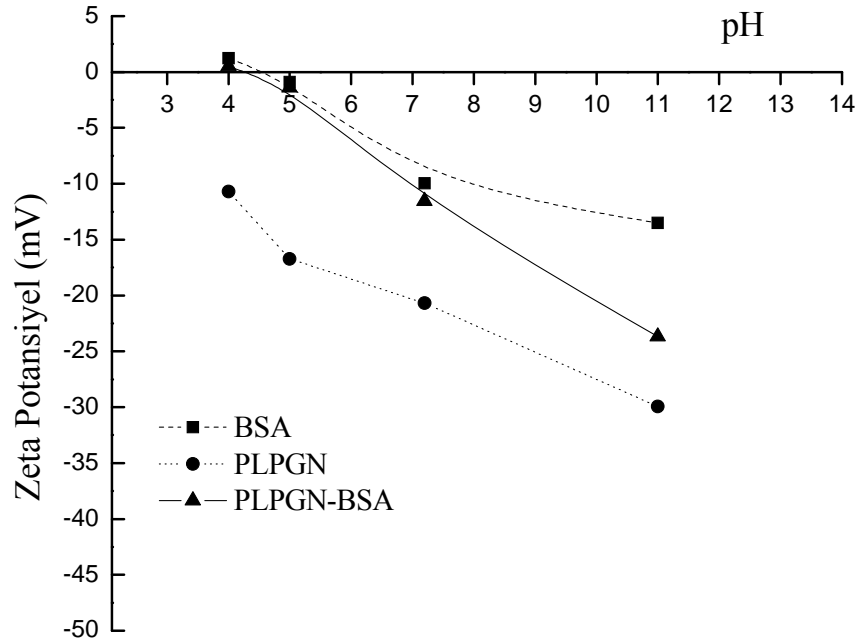
Şekil 5.15'te BSA, MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub> ve MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA için zeta potansiyeline karşı çizilen pH eğrileri verilmiştir. MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub> ile MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA için ölçülen zeta potansiyel değerlerinin de pH 4 ve 10 aralığında negatif değerlikli olduğu bulunmuştur. Şekil 5.15 incelendiğinde, MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub> üzerine BSA adsorplandıktan sonra negatif zeta büyüklüğünün azaldığı ve BSA'nın değerlerine yaklaştığı görülmektedir. pH 4'te MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>'in negatif zeta potansiyel değeri (~ -7.8 mV) BSA ile etkileşiminden sonra (~ -2.3 mV) daha çok azalmıştır. Negatif yüklü nano kompozit ile pozitif yüklü protein arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinden dolayı MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub> için en yüksek protein adsorplama kapasitesi de pH 4'te bulunmuştur. Zeta potansiyel değişimleri MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA için elde edilen adsorpsiyon denge sonuçlarıyla da uyum sağlamaktadır.

### 5.2.8 PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA Sonuçları

BSA'nın zeta potansiyel değerleri aynı kalmak üzere Şekil 5.16'da PLa-PEG-NH<sub>2</sub>'nin tüm pH'lardaki zeta potansiyel değerlerinin negatif büyüklüğe sahip olduğu görülmektedir. pH 4'te -10.7 mV değere sahip olan PLa-PEG-NH<sub>2</sub>, BSA (1.23 mV) ile etkileşime girince PLa-PEG-NH<sub>2</sub>'nin zeta potansiyel değeri +0.5 mV'a düşerek negatif yük değeri büyük bir azalma ile pozitif değere kadar gerilemiştir. PLa-PEG-NH<sub>2</sub> için bu durum polimer yüzeyinin protein ile tamamen kaplandığını gösterir. pH 5, 7.4 ve 10'da ise hem PLa-PEG-NH<sub>2</sub> hem de protein negatif yüklere sahip olmasına rağmen BSA adsorpsiyonundan sonra yine PLa-PEG-NH<sub>2</sub>'nin yüzeyindeki negatif yük büyüklüğü azalmıştır. Özellikle pH 5 ve 7.4'te BSA'nın PLa-PEG-NH<sub>2</sub> yüzeyine olan ilgisinden dolayı zeta potansiyel değerlerinde önemli bir fark gözlenmiştir. Ancak, BSA'nın PLa-PEG-NH<sub>2</sub> yüzeyine olan ilgisi pH 4'te daha fazladır.



Şekil 5.15 MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için zeta potansiyel eğrisi ( $m_{ads}$ : 2 g/L).



Şekil 5.16 PLLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için zeta potansiyel eğrisi ( $m_{ads}$ : 2 g/L).

### 5.3 BSA ADSORPSİYONUNA SICAKLIK ETKİSİ

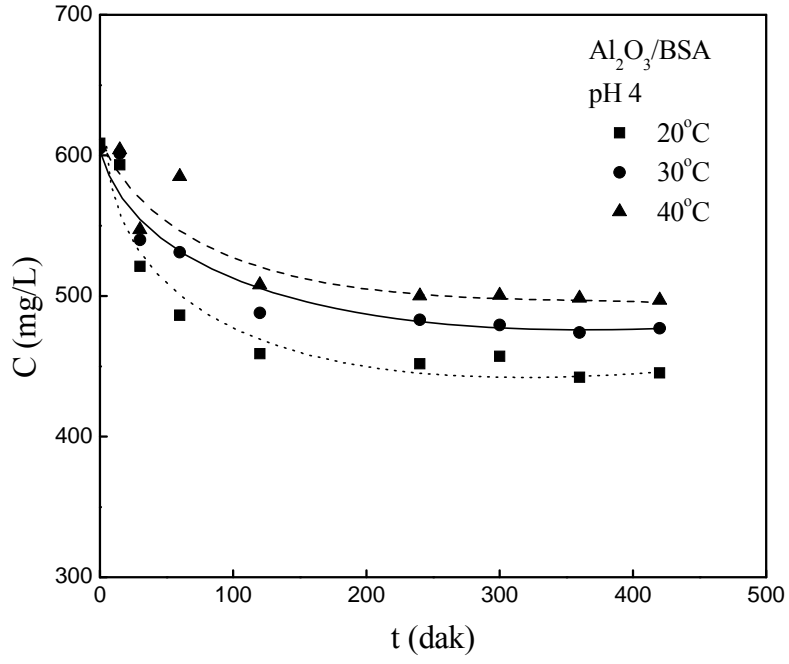
Protein adsorpsiyonunu etkileyen diğerk bir önemli faktör de sıcaklıktır. Proteinler, sıcaklık farkından dolayı primer yapıları ile kuaterner yapıları arasında konformasyonel bir değışikliğe maruz kalırlar. Hatta sıcaklıkla proteinlerin denatüre olmaları bile söz konusudur (Vidal et al. 2010). Mishina et al. (2008) tarafından yapılan bir çalışmada BSA'nın yaklaşık olarak 50-55°C arasında sıcaklıkta denatüre olduğu belirtilmiştir. Bu sonuçlar ve insan vücudunun sıcaklığı da (37°C) göz önünde bulundurularak, protein adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisi, oda sıcaklığı olan 20°C ile insan vücut sıcaklığının biraz üstü olan 40°C arasında incelenmiştir. Seçilen adsorbent yüzeylerinin protein adsorpsiyonu için optimum sıcaklıkları elde edilmiştir.

#### 5.3.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA

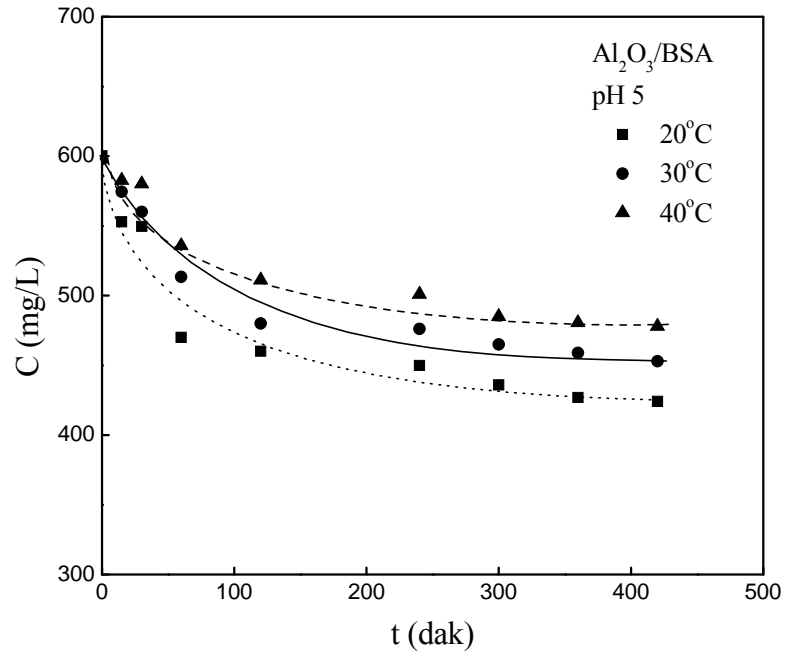
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzerinde BSA adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarda sıvı fazdaki protein derişiminin zamana göre değışimleri izlenerek belirlenmiştir. Şekil 5.17-19'da pH 4, 5 ve 7.4'teki sıcaklık etkileri verilmiştir. pH 7.4 için verilen grafikden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in BSA adsorplama miktarının sıcaklık arttıkça arttığı görülmektedir. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin artış göstermesi protein aktifliğinin artarak etkin adsorbent yüzeylere difüzyonun artması şeklinde açıklanabilir. pH 4 ve 5 için verilen Şekil 5.18-19 incelendiğinde ise bu durumun tersi görülmektedir. Sıcaklık azaldıkça yüzeye adsorplanan protein miktarının arttığı gözlenmektedir. Bu durum BSA'nın izoelektrik noktası olan pH 5 civarında 20°C'de çözünürlüğünün azalmaya başladığını ve proteinin sulu fazdan kaçarak hidrofobik Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüzeyi ile daha fazla etkileşim gösterdiği şeklinde yorumlanabilir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için optimum sıcaklık ortamı pH 7.4 için 40°C, pH 4 ve 5 için de 20°C olarak bulunmuştur

#### 5.3.2 ZrO<sub>2</sub>/BSA

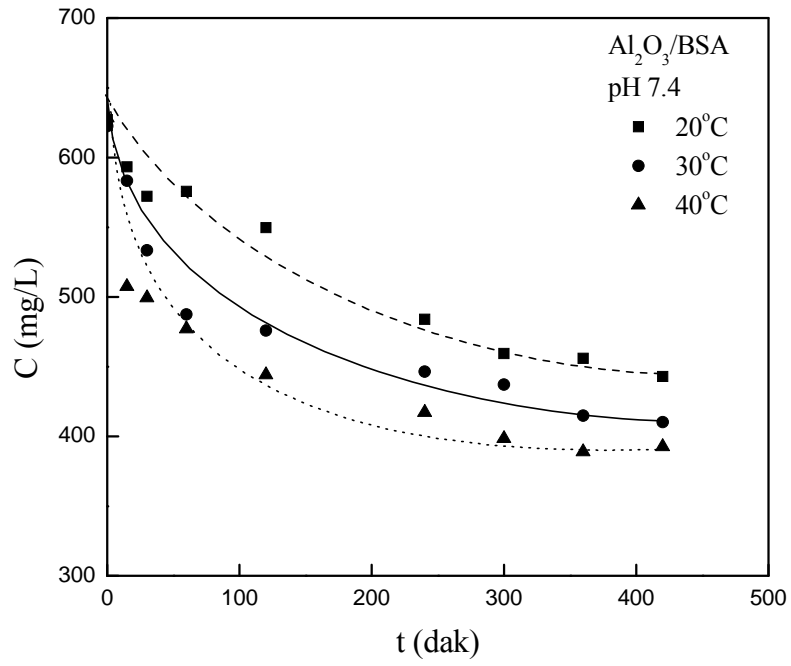
ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyon sistemi için, adsorbent miktarı sabit tutularak sıvı fazdaki protein derişiminin zamanla değışimine sıcaklığın etkisi pH 4, 5 ve 7.4'te incelenmiştir. BSA'nın ZrO<sub>2</sub> üzerine adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi Şekil 5.20-22'de görülmektedir. Şekillerden tüm pH ortamlarında ZrO<sub>2</sub> üzerine adsorplanan BSA'nın sıcaklık arttıkça arttığı gözlenmektedir. pH 4, 5 ve 7.4'te ZrO<sub>2</sub>/BSA için en yüksek protein kapasitesi optimum sıcaklık olan 40°C'de elde edilmiştir.



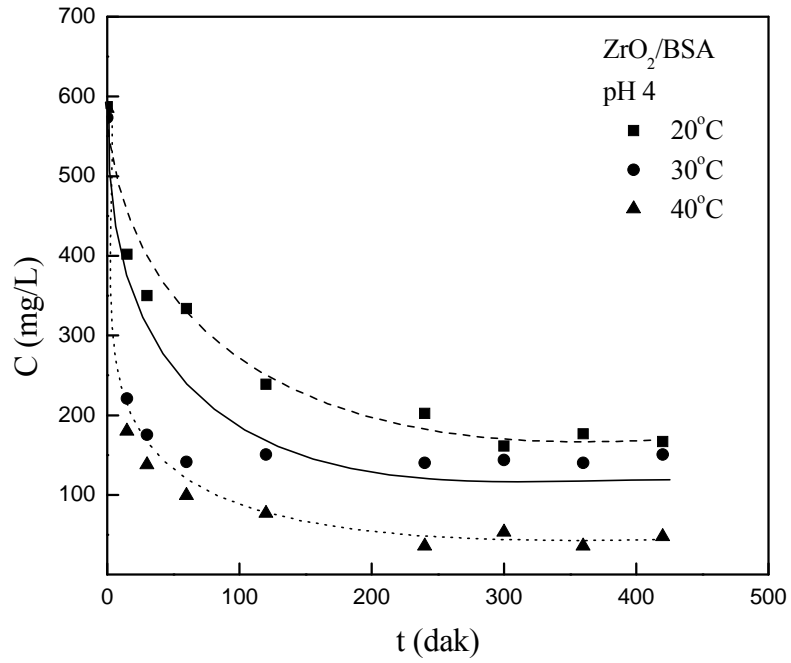
Şekil 5.17 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C<sub>0</sub>:600 mg/L; pH: 4; m<sub>ads</sub>: 40 g/L).



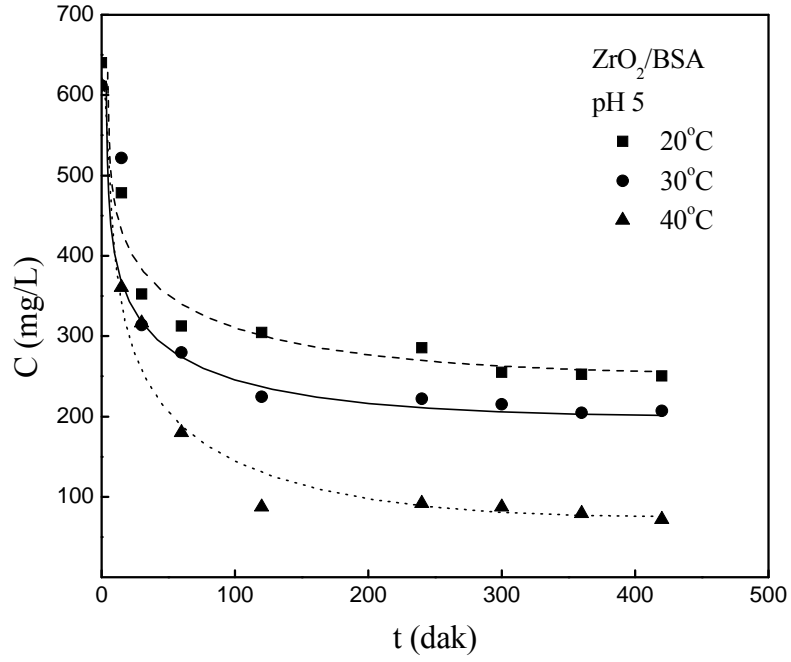
Şekil 5.18 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C<sub>0</sub>:600 mg/L; pH: 5; m<sub>ads</sub>: 40 g/L).



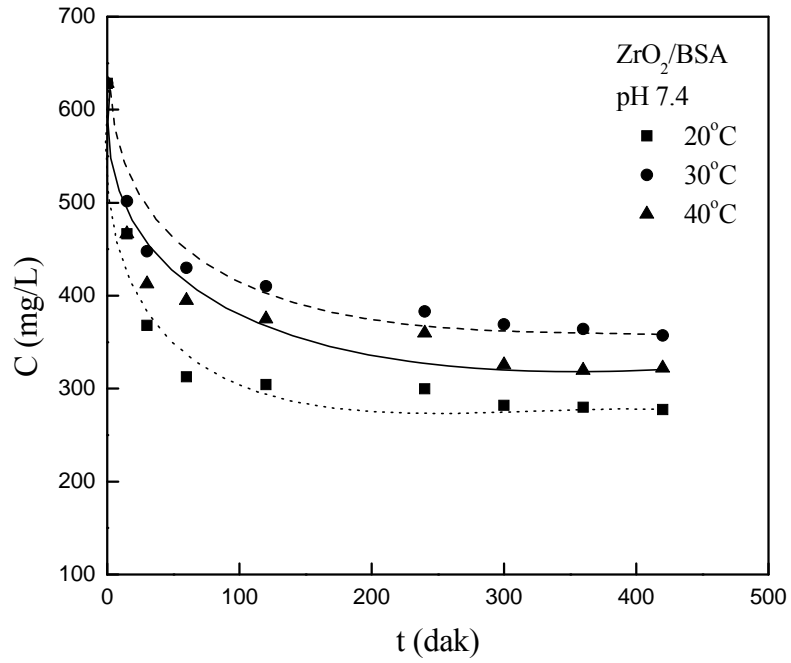
Şekil 5.19 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ BSA adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (C<sub>0</sub>:600 mg/L; pH: 7.4; m<sub>ads</sub>: 40 g/L).



Şekil 5.20 ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C<sub>0</sub>:600 mg/L; pH: 4; m<sub>ads</sub>: 40 g/L).



Şekil 5.21 ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C<sub>0</sub>:600 mg/L; pH: 5; m<sub>ads</sub>: 40 g/L).



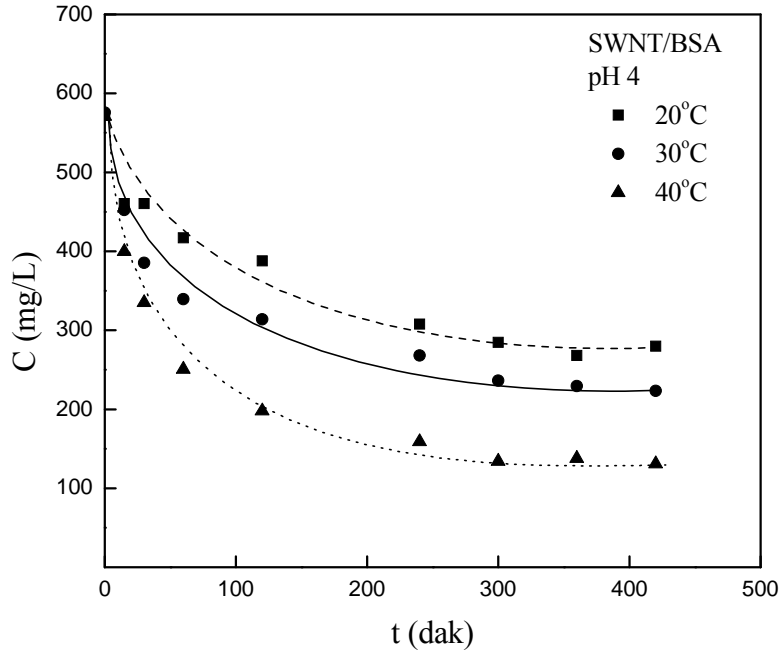
Şekil 5.22 ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C<sub>0</sub>:600 mg/L; pH: 7.4; m<sub>ads</sub>: 40 g/L).

### 5.3.3 SWNT/BSA

pH 4, 5 ve 7.4 için Şekil 5.23, 5.24 ve 5.25'te SWNT üzerine BSA adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi verilmiştir. Her üç pH ortamında da sıcaklık arttıkça protein derişiminin zamanla azaldığı, yani SWNT yüzeyine adsorplanan BSA miktarının arttığı görülmektedir. SWNT/BSA adsorpsiyon sistemi için en uygun sıcaklığın pH 4, 5 ve 7.4 için 40°C olduğu bulunmuştur. Sıcaklık artışı ile protein adsorpsiyonunun artması, sulu ortamdaki proteinin daha fazla çözünerek gözeneklere doğru difüzyon hızının arttığını gösterir (Lu et al. 2006).

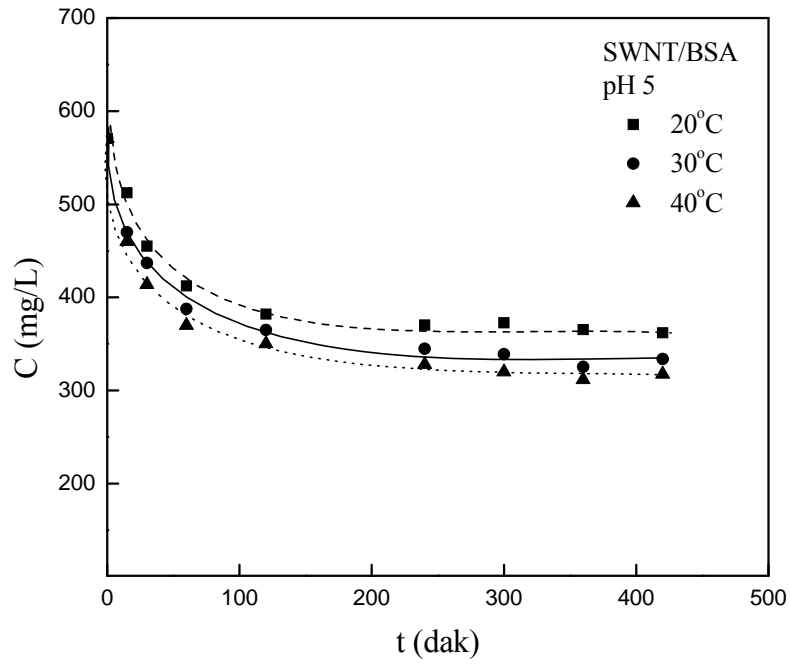
### 5.3.4 MWNT(1)/BSA

Şekil 5.26 ve 5.27, 5.28'de saflık oranı düşük olan MWNT(1) üzerinde BSA adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi verilmiştir. Adsorbent miktarı sabit tutularak, zamana karşı değişen protein çözeltisinin derişimi grafiğe geçirilmiştir. pH 4, 5 ve 7.4 için verilen şekillerden, sıcaklık arttıkça protein derişimindeki azalmanın daha fazla olduğu görülmektedir. Bu sonuç, MWNT(1)/BSA adsorpsiyon sisteminde sıcaklık arttıkça adsorplanan protein miktarının da arttığını ve 40°C'nin bu adsorpsiyon sistemi için en uygun sıcaklık olduğunu göstermektedir.

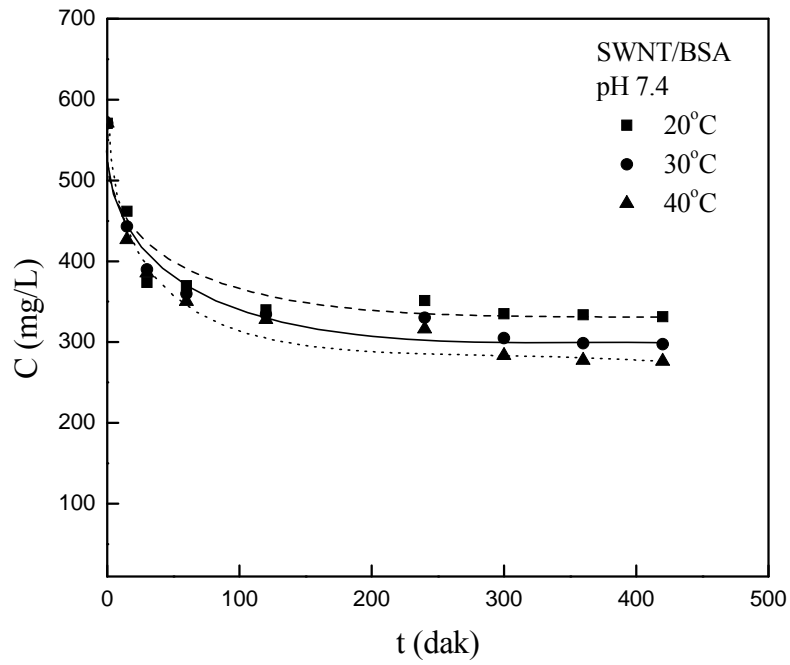


Şekil 5.23 SWNT/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{ads}$ : 1.4 g/L).

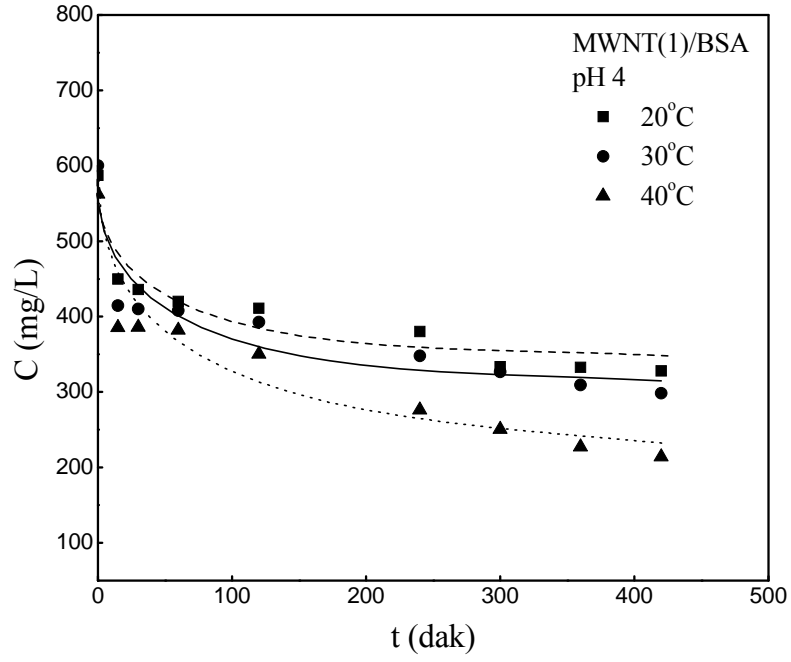




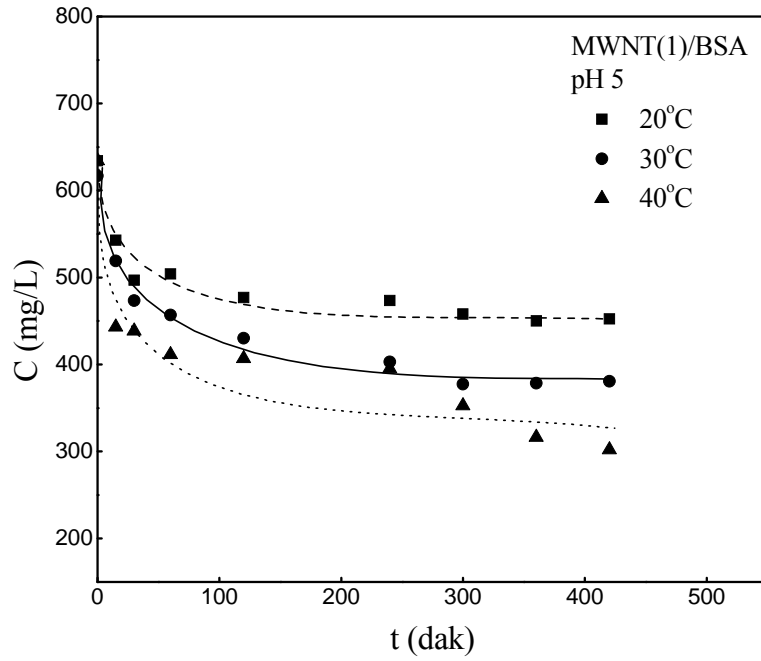
Şekil 5.24 SWNT/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{ads}$ : 1.4 g/L).



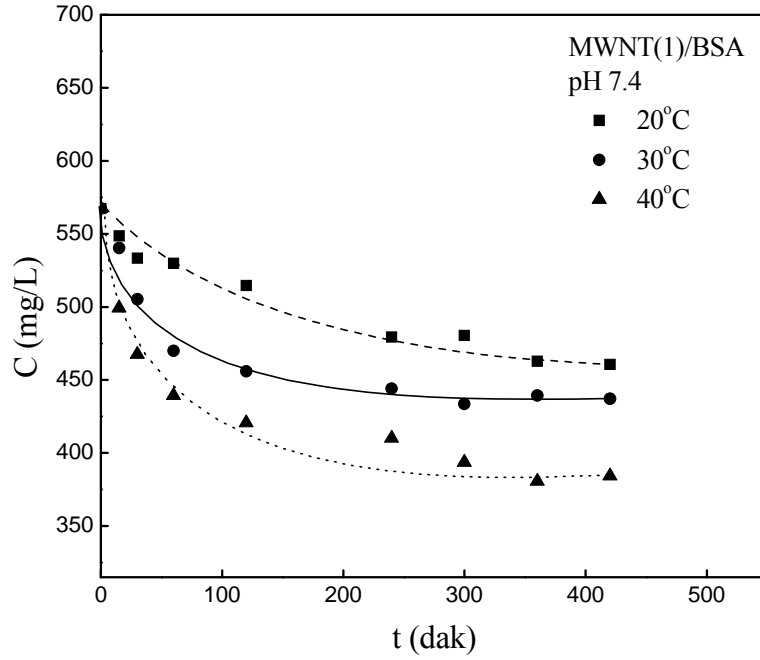
Şekil 5.25 SWNT/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4;  $m_{ads}$ : 1.4 g/L).



Şekil 5.26 MWNT(1)/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{ads}$ : 6 g/L).



Şekil 5.27 MWNT(1)/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{ads}$ : 6 g/L).



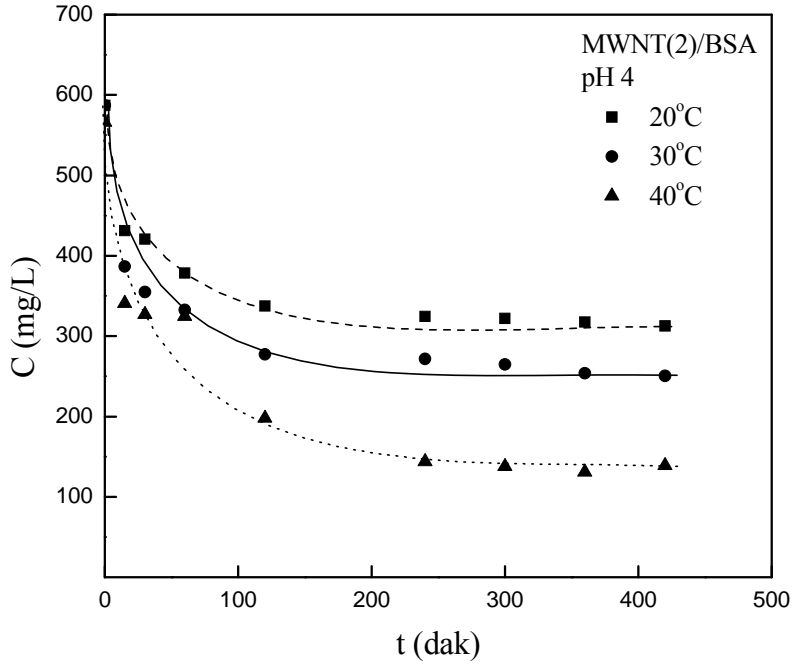
Şekil 5.28 MWNT(1)/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4;  $m_{ads}$ : 6 g/L).

### 5.3.5 MWNT(2)/BSA

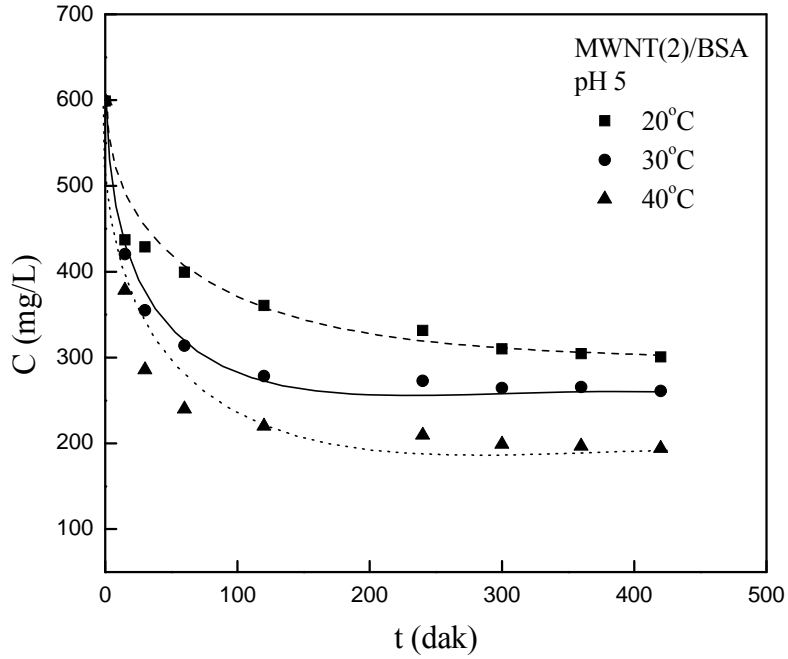
MWNT(2) üzerine BSA adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi pH 4, 5 ve 7.4 için Şekil 5.29-5.31'de verilmiştir. pH 4 ve 5'te sıcaklık artışı ile protein derişiminde belirgin bir azalma görülmektedir. Şekil 5.29 ve 5.30'da sırayla pH 4 ve 5 ortamlarında MWNT(2) üzerine adsorplanan BSA'nın sıcaklık arttıkça arttığı, pH 7.4 için verilen Şekil 5.31'de de azaldığı gözlenmektedir. pH 4 ve 5 MWNT(2) için en yüksek protein adsorplama kapasitesi optimum sıcaklık olan 40°C'de, pH 7.4 için de 20°C'de elde edilmiştir.

### 5.3.6 MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA

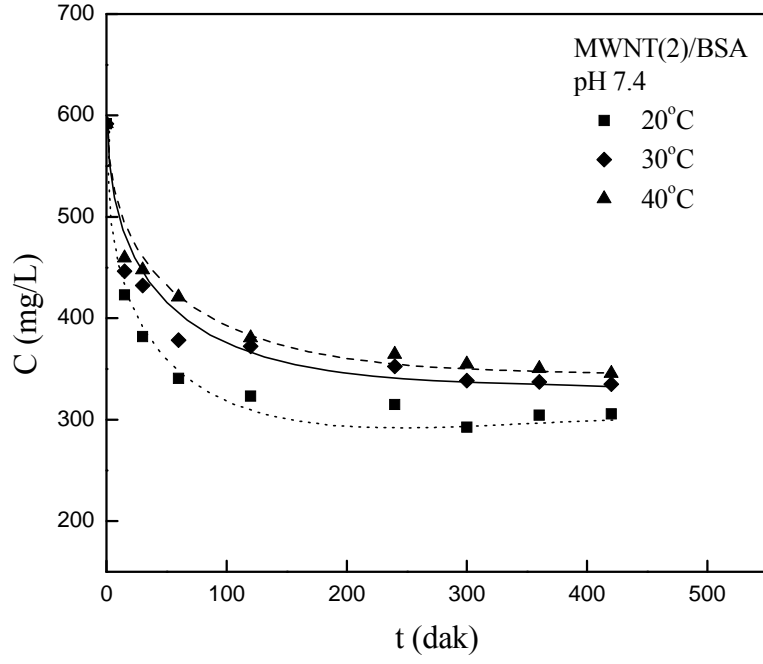
MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitleri üzerine BSA adsorpsiyonunun farklı pH'larda sıcaklıkla nasıl değişim gösterdiği Şekil 5.32-34'te verilmiştir. Grafiklerden pH 4, 5 ve 7.4'te sıcaklık arttıkça MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüzeyine adsorplanan protein derişiminin arttığı gözlenmiştir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve MWNT(2) adsorbentlerinin herbirinin BSA adsorplama miktarı pH'ın azalıp sıcaklığın artması ile artarken, bu iki adsorbentin birleştirilmesinden elde edilen MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzerinde her pH'da sıcaklık artışı ile adsorplanan BSA miktarı artmıştır.



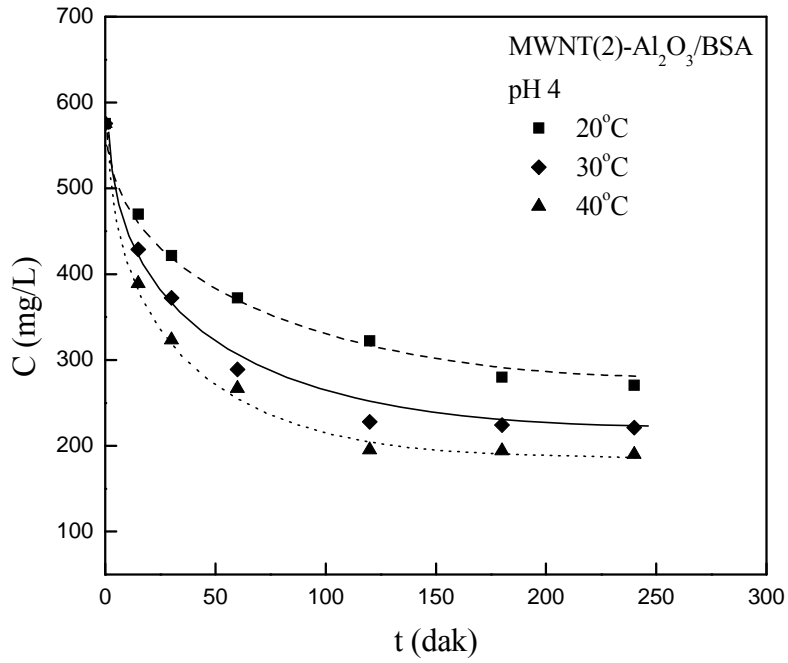
Şekil 5.29 MWNT(2)/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{ads}$ : 0.6 g/L).



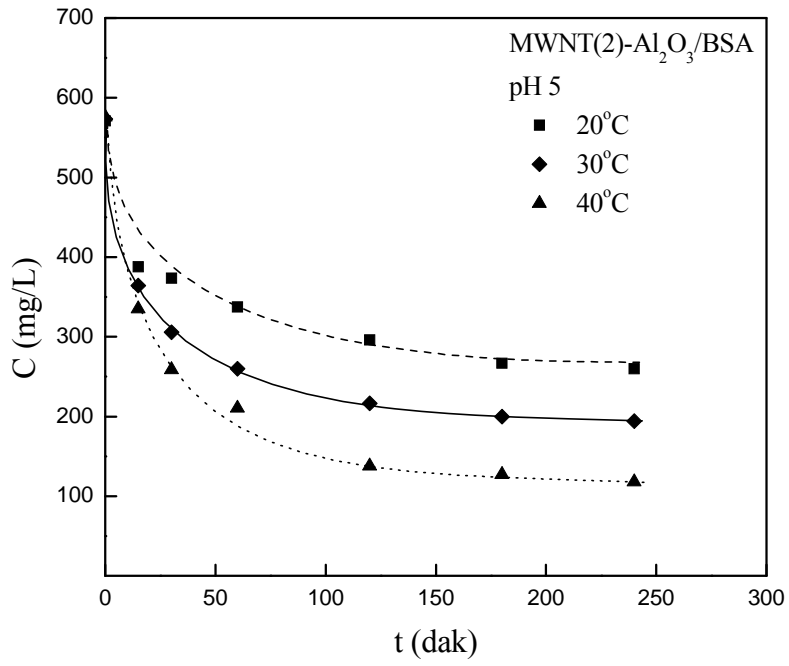
Şekil 5.30 MWNT(2)/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{ads}$ : 0.6 g/L).



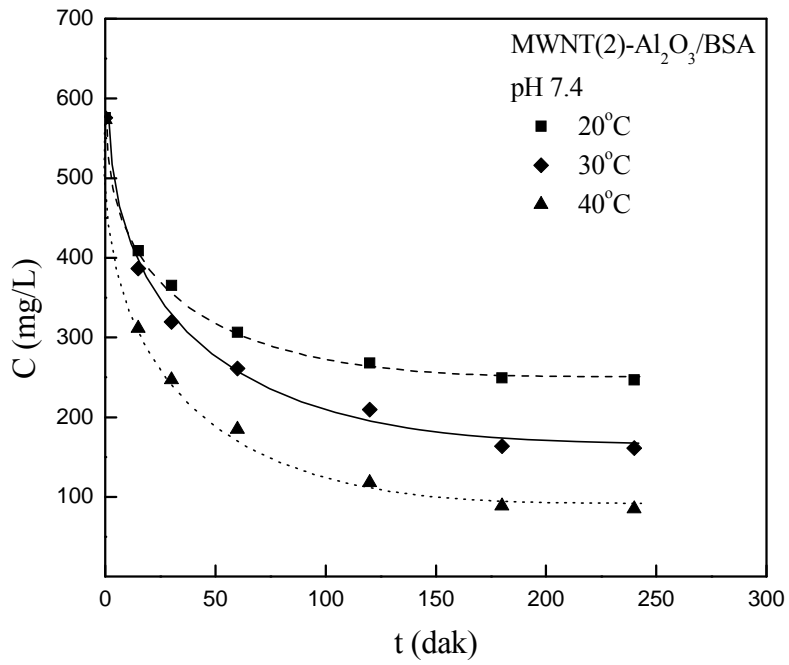
Şekil 5.31 MWNT(2)/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4;  $m_{ads}$ : 0.6 g/L).



Şekil 5.32 MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{ads}$ : 2 g/L).



Şekil 5.33 MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 5; m<sub>ads</sub>: 8 g/L).



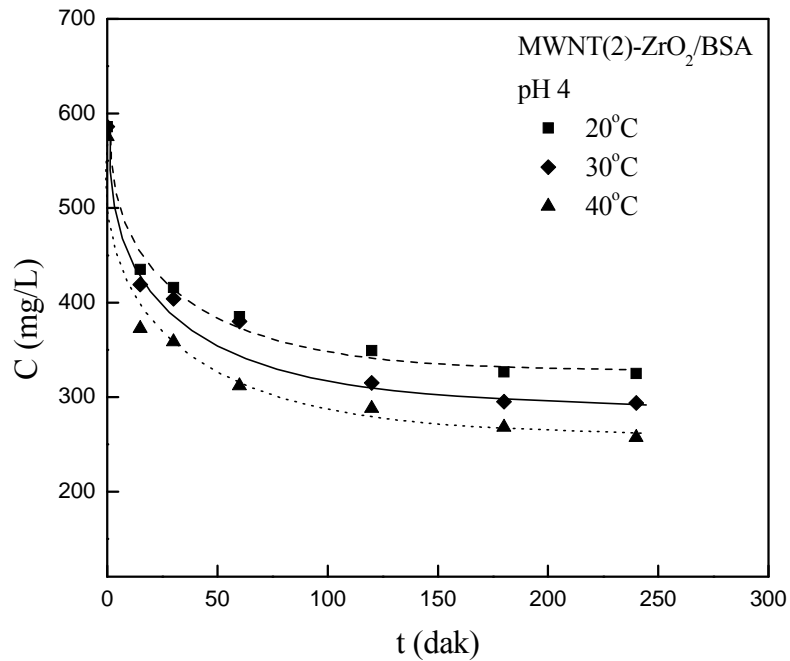
Şekil 5.34 MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 7.4; m<sub>ads</sub>: 8 g/L).

### 5.3.7 MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA

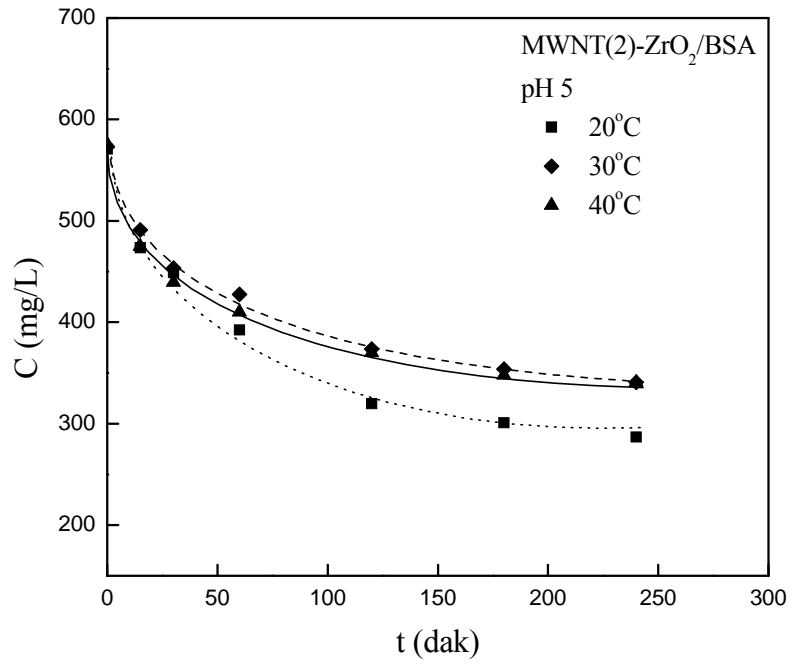
MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyon sisteminde sıvı fazdaki protein derişimi pH 4'te sıcaklık arttıkça, pH 5 ve 7.4'te ise sıcaklık azaldıkça çok daha fazla azalmıştır. Şekil 5.35-37'de MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub> kompoziti üzerine BSA'nın adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi görülmektedir. MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub> kompoziti üzerinde protein adsorpsiyonunun sıcaklık karşısındaki bu davranışı kompozit oluşturmadan önceki ZrO<sub>2</sub> ve MWNT(2)'in davranışlarıyla karşılaştırıldığında, MWNT(2) ile aynı etkiye sahip olduğu gözlenmiştir.

### 5.3.8 PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA

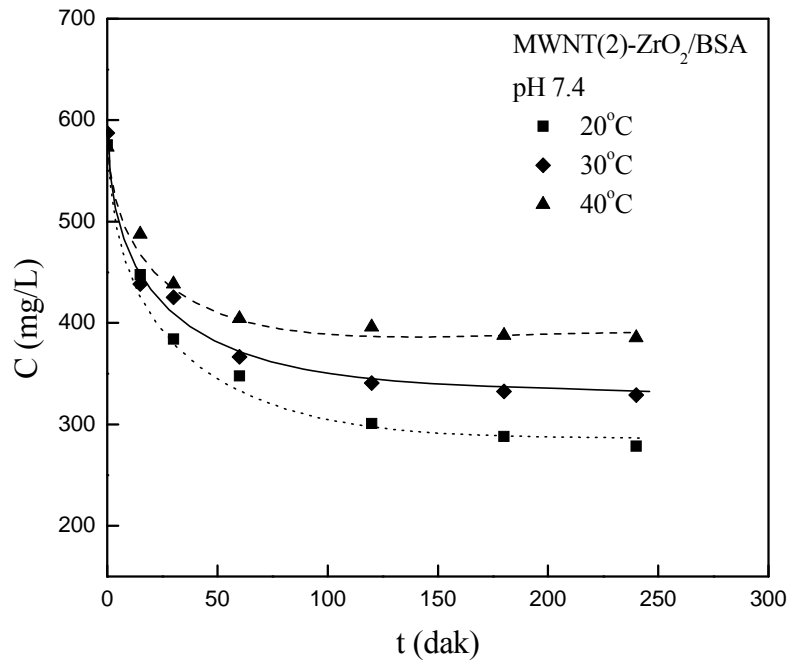
pH 4, 5 ve 7.4'te PLa-PEG-NH<sub>2</sub> polimeri üzerinde BSA adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi incelenmiş ve sulu çözeltide kalan protein derişimi sıcaklık azaldıkça daha fazla azalmıştır (Şekil 5.38-5.40). PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyon sistemi için en yüksek protein adsorplama kapasitesi her bir pH için optimum sıcaklık olan 20°C'de elde edilmiştir. Polimerler sulu çözeltelerde sıcaklık arttıkça çok az da olsa şişme eğilimi gösterirler. Şişen polimer yapılarına su moleküllerini hapsedtikleri için sıcaklık arttıkça protein adsorplama yetenekleri azalmış olabilir.



Şekil 5.35 MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 4; m<sub>ads</sub>: 8 g/L).

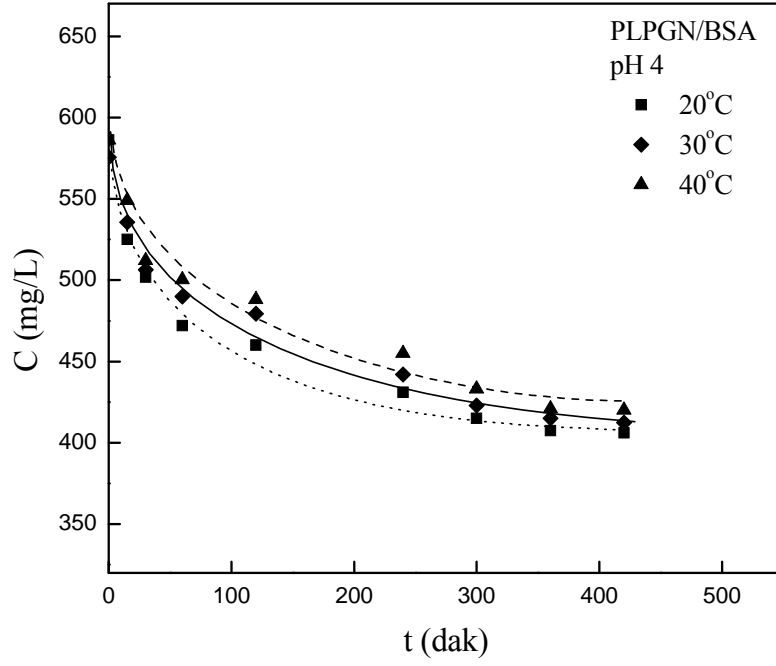


Şekil 5.36 MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 5; m<sub>ads</sub>: 8 g/L).

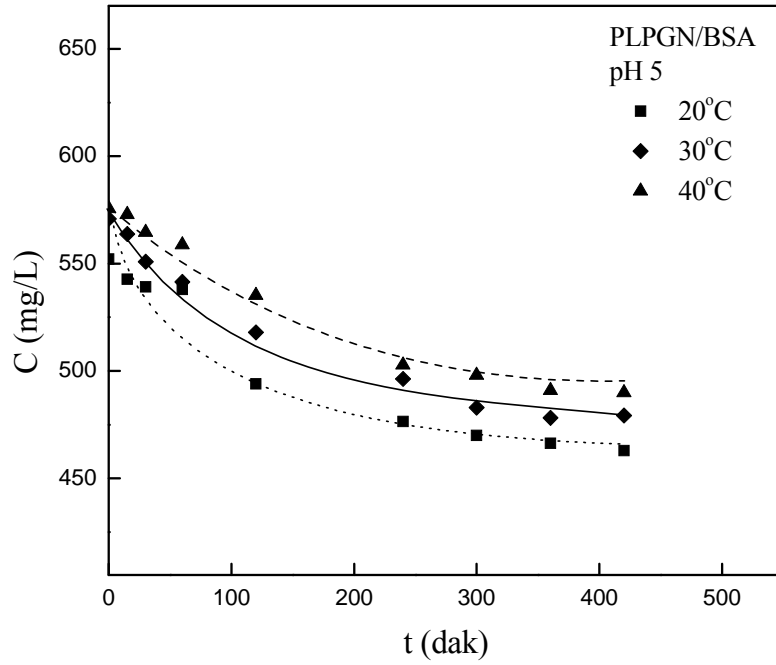


Şekil 5.37 MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 7.4; m<sub>ads</sub>: 8 g/L).

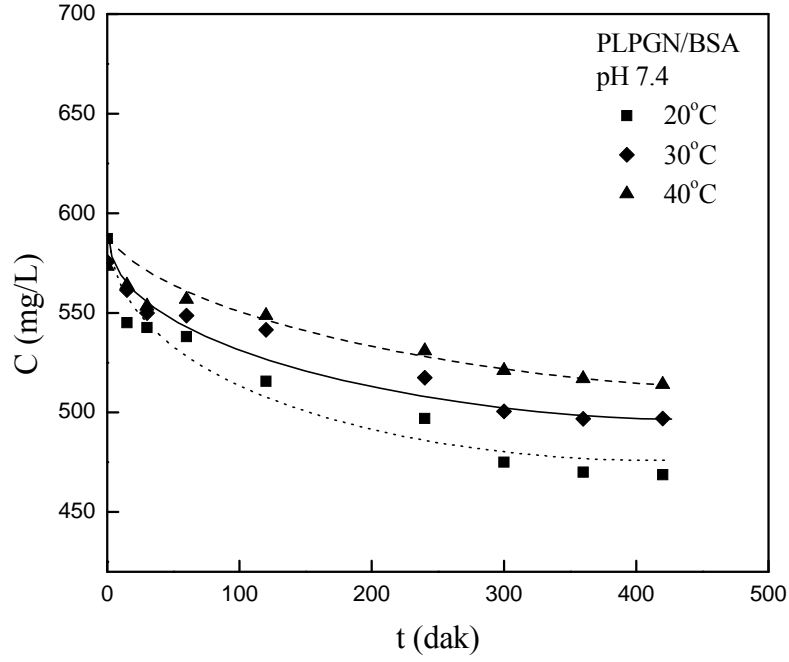




Şekil 5.38 PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{ads}$ : 5 g/L).



Şekil 5.39 PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{ads}$ : 5 g/L).



Şekil 5.40 PLPGN/BSA adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4;  $m_{ads}$ : 5 g/L).

#### 5.4 ADSORPSİYON İZOTERM MODELLERİ

$Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , SWNT, MWNT(1), MWNT(2), MWNT(2)- $Al_2O_3$ , MWNT(2)- $ZrO_2$  ve PLPGN-PEG-NH<sub>2</sub> polimer yüzeylerinin protein adsorplama kapasitelerini tespit etmek ve seçilen izoterm modelleri ile uyumluluğunu bulmak için adsorpsiyon denge çalışmalarından elde edilen deneysel veriler kullanılmıştır. Bu adsorbentler üzerine adsorplanan protein miktarı aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır:

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m_{ads}} \quad (5.1)$$

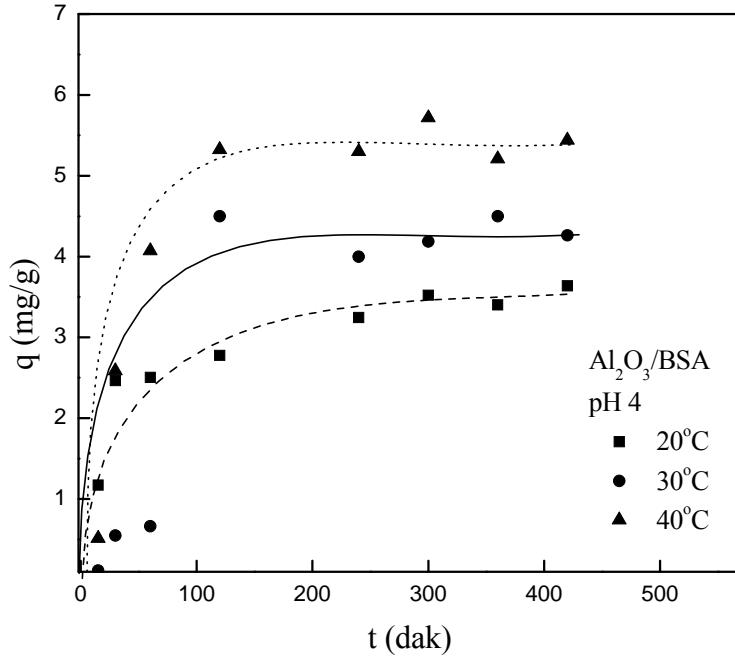
Burada  $q$ , adsorplanan protein miktarı (mg/g);  $C_0$ , proteinin başlangıç derişimi (mg/L);  $C$  herhangi bir andaki protein derişimi (mg/L);  $V$  çözelti hacmi (L) ve  $m_{ads}$  adsorbent miktarıdır (g).

Bu eşitlikten hesaplanan sıvı fazdaki denge BSA derişimi  $C_e$  ile katı fazdaki dengede adsorplanan protein derişimleri  $q_e$  grafiğe geçirilerek her bir adsorbent, pH ve sıcaklık değeri

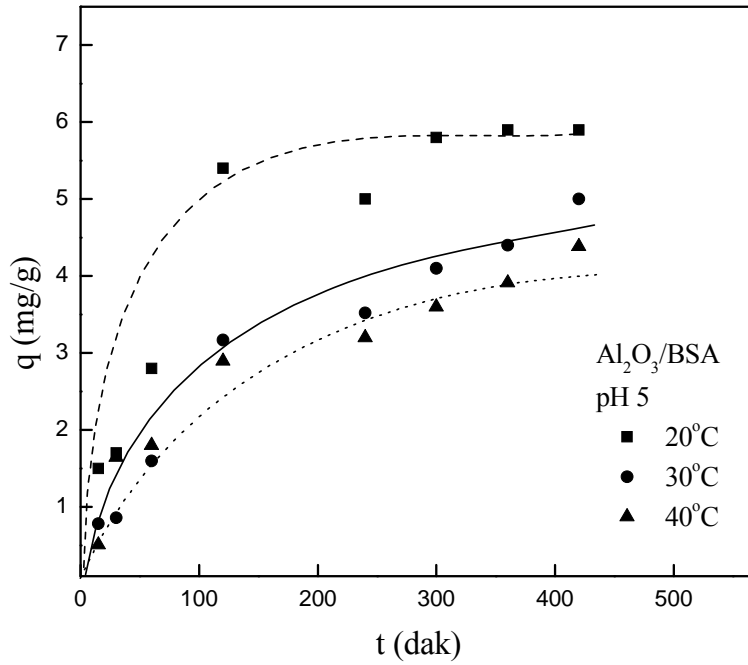
için deneysel adsorpsiyon izoterm eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen deneysel denge izotermi Langmuir ve Freundlich model izotermi ile karşılaştırılarak bu modellerle uyumluluğu araştırılmıştır.

#### 5.4.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA

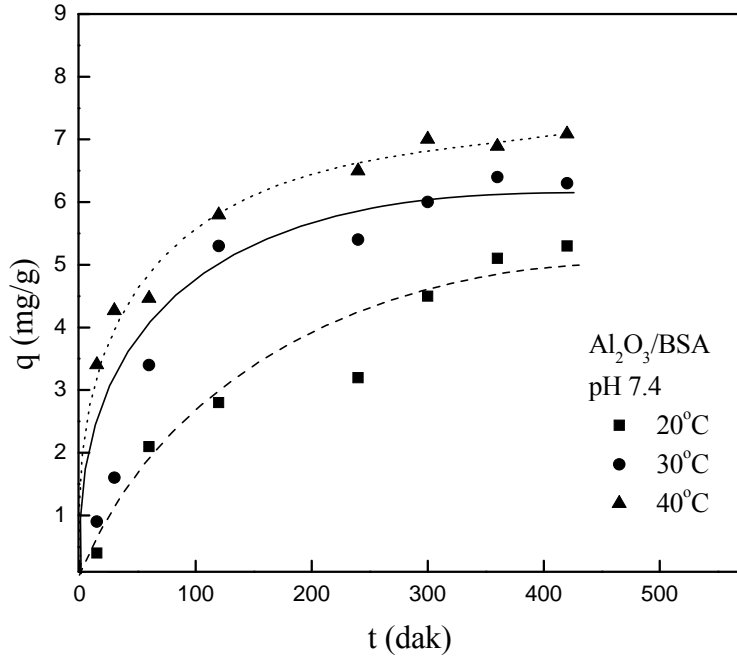
pH 4, 5 ve 7.4'te 20, 30 ve 40°C'deki BSA'nın Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzerindeki adsorpsiyonu için elde edilen deneysel  $q_e-C_e$  değerleri Langmuir ve Freundlich modelleri ile karşılaştırılmıştır. pH 4, 5 ve 7.4'te Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyon sistemi için farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel izoterm eğrileri olan adsorbent birim yüzeyine adsorplanan protein miktarlarına ( $q$ ) karşı çizilen zaman ( $t$ ) grafikleri Şekil 5.41-5.43'te, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait 20°C için verilen doğrusal grafikleri ise Şekil 5.44-5.47'de verilmiştir. pH 4 ortamında deneysel verilerin yalnızca tek sıcaklık olan 20°C'de Freundlich modeli ile uyumlu olduğu bulunmuştur (Şekil 5.44). BSA'nın Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzerindeki adsorpsiyonu için elde edilen denge verilerinin pH 5'te tüm sıcaklıklarda hem Langmuir, hem de Freundlich modeli ile ve pH 7.4'te ise tüm sıcaklıklarda yalnızca Freundlich modeli ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Şekil 5.44-5.47'de verilen grafiklere çizilen doğrunun eğiminden elde edilen Langmuir ve Freundlich model parametreleri ve modellerin deneysel verilere uyumluluğunu gösteren korelasyon katsayıları karesi ( $r^2$ ) değerleri Çizelge 5.1'de verilmiştir. Çizelge 5.1 incelendiğinde, Langmuir modeli için hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi,  $Q_0$ , değerlerinin pH 5'de sıcaklık azaldıkça arttığı görülmektedir. 20°C'de  $Q_0$  81.6 mg/g iken bu değer 30°C'de 12.4 mg/g'a, 40°C'de 9.24 mg/g'a düşmüştür. Freundlich model parametreleri incelendiğinde, pH 5'te  $K_f$  değerlerinin arttığı, pH 7.4'te ise sıcaklıkla azaldığı görülmektedir. Ayrıca, adsorpsiyon yoğunluğu gösteren  $1/n$  değerleri pH 5'te sıcaklıkla azalmış ve pH 7.4'te sıcaklık arttıkça artmıştır.  $1/n$  değeri pH 4'te 20°C için 1.09, pH 5'te 20°C için 1.002, pH 7.4'te ise 1.79-2.78 aralığındadır.  $1/n > 1$ , Freundlich modeline göre verilen şartların adsorpsiyon için uygun olmadığı anlamına gelmektedir.  $1/n$  değeri sifıra ne kadar yakınsa adsorbent yüzeyine adsorplanan maddenin yoğunluğu ve heterojenliği de o kadar fazla olmaktadır.  $1/n$ 'nin sifıra yaklaştığı ( $1/n < 1$ ) ortamın pH 5'te 30 ve 40°C olduğu bulunmuştur. Modellerdeki  $r^2$  değerlerinin bire yakın olması, o modelin deneysel verilere uyumluluğunun göstergesidir. Çizelge 5.1'den önce Freundlich modeline ait  $r^2$  değerleri karşılaştırıldığında, en düşük  $r^2$  değerinin pH 4'te 20°C, pH 5'te 40°C ve pH 7.4'te 20°C'de olduğu gözlenmiştir. En yüksek  $r^2$  değerinin pH 7.4'te 40°C için olduğu bulunmuştur. Yalnızca pH 5'te uyumluluk gösteren Langmuir modeline ait  $r^2$  değerleri ise sıcaklık arttıkça azalmıştır.



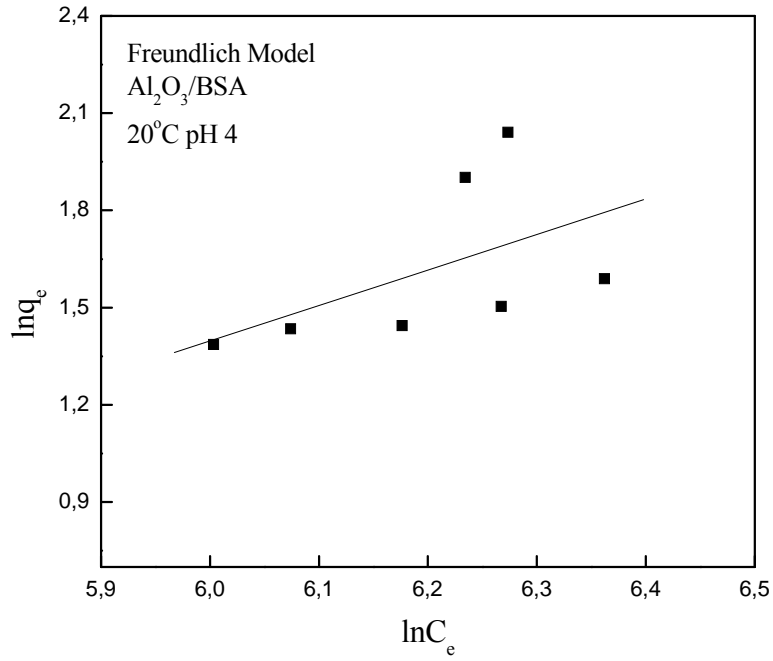
Şekil 5.41  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BSA}$  adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{\text{ads}}$ : 30 g/L).



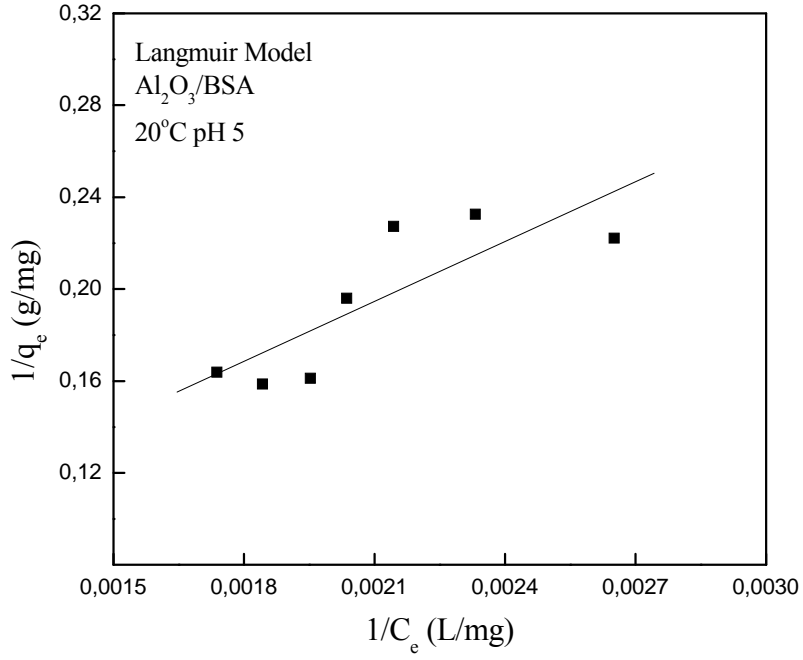
Şekil 5.42  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BSA}$  adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{\text{ads}}$ : 30 g/L).



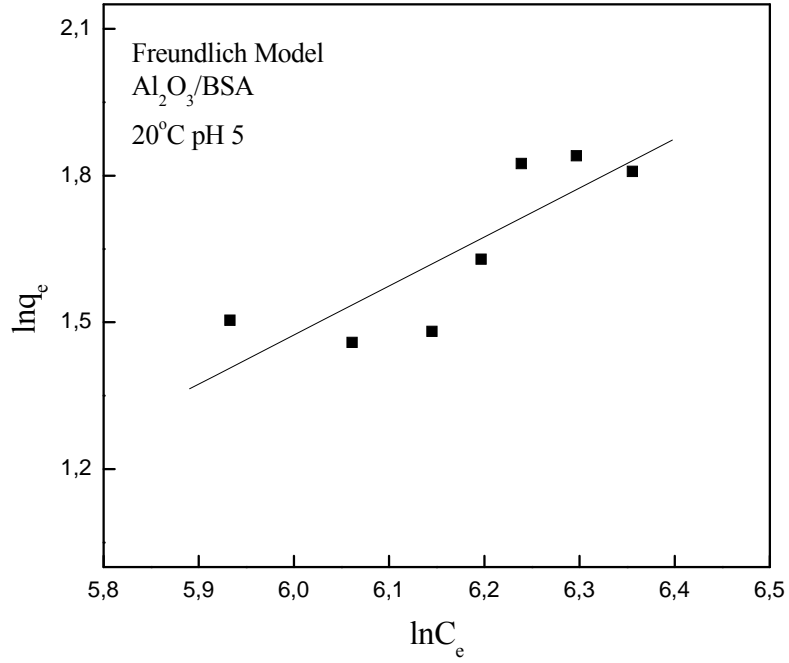
Şekil 5.43  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BSA}$  adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4;  $m_{\text{ads}}$ : 30 g/L).



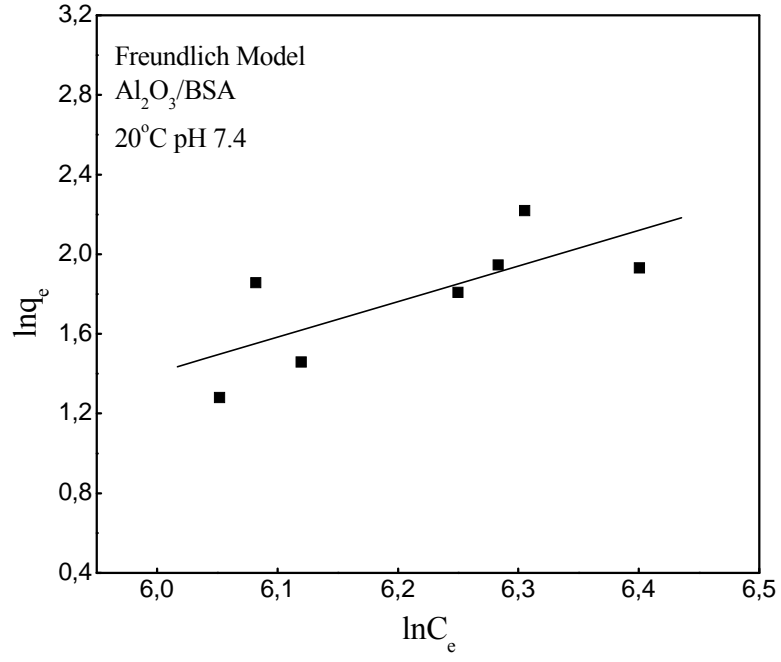
Şekil 5.44  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BSA}$  adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{\text{ads}}$ : 5-50 g/L).



Şekil 5.45  $Al_2O_3/BSA$  adsorpsiyonu için Langmuir izoterm model eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{ads}$ : 5-50 g/L).



Şekil 5.46  $Al_2O_3/BSA$  adsorpsiyonu için Freundlich izoterm model eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{ads}$ : 5-50 g/L).



Şekil 5.47 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm model eğrisi (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 7.4; m<sub>ads</sub>: 5-50 g/L).

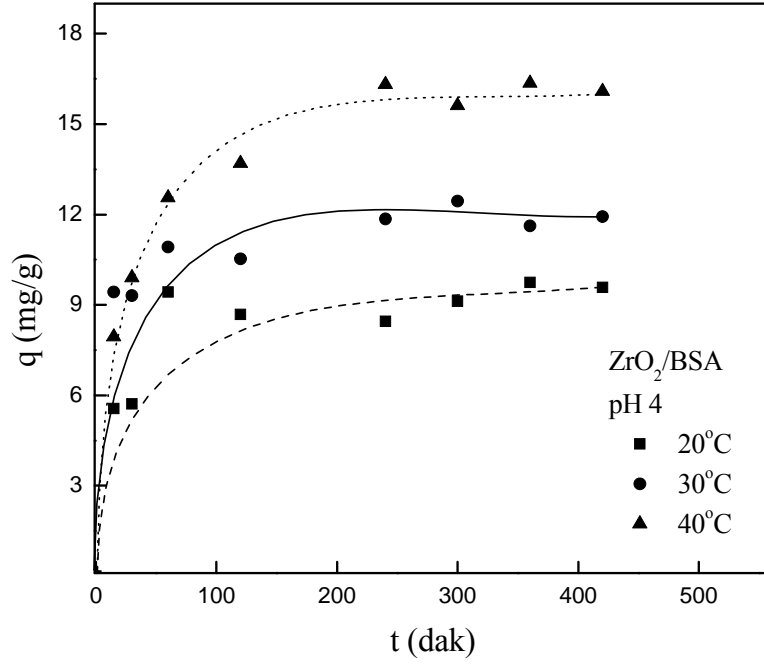
Çizelge 5.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm model parametreleri.

İzoterm Modelleri	pH 4			pH 5			pH 7.4		
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
$Q_o$ (mg/g)				81.6	12.4	9.24			
$b$	-	-	-	0.00014	0.0022	0.046	-	-	-
$r^2$				0.67	0.77	0.18			
$K_f$	0.0057			0.011	0.27	0.41	$9 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-7}$
$1/n$	1.09	-	-	1.002	0.513	0.480	1.79	2.82	2.98
$r^2$	0.28			0.70	0.76	0.23	0.56	0.79	0.94

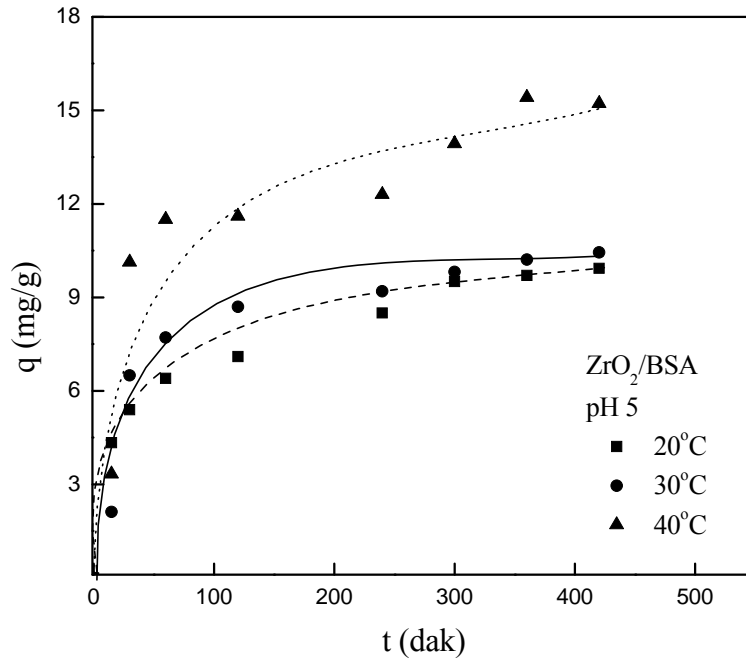


#### 5.4.2 ZrO<sub>2</sub>/BSA

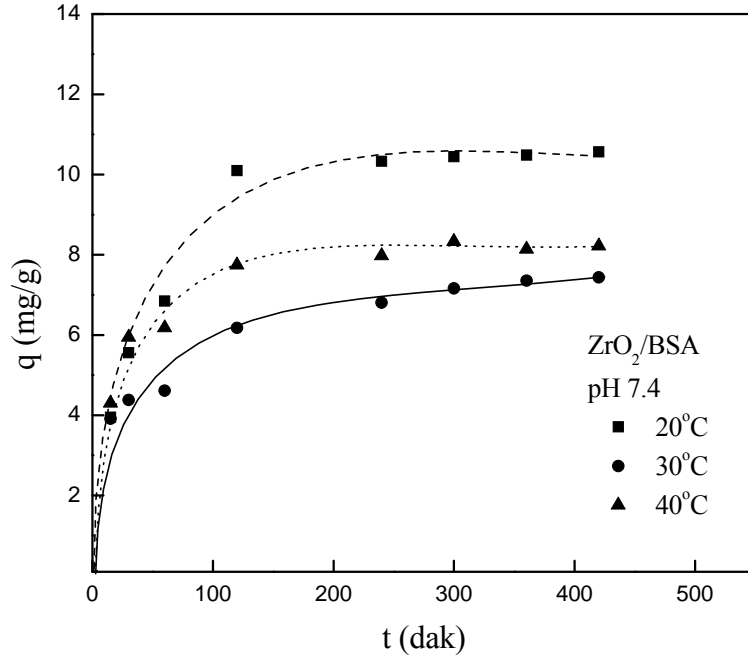
Farklı pH'larda ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyon sistemi için 20, 30 ve 40°C'de elde edilen deneysel izoterm eğrileri ( $q-t$ ) Şekil 5.48-5.50'de; 20°C için çizilen Langmuir ve Freundlich izoterm model grafikleri 5.51-56'da; modellere ait parametreler ve  $r^2$  değerleri Çizelge 5.2'de verilmiştir. pH 4, 5 ve 7.4'te tüm sıcaklıklarda ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyon sisteminin hem Langmuir, hem de Freundlich modeli ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Çizelge 5.2 incelendiğinde, çalışılan tüm pH ortamlarında Langmuir modeli parametresi olan  $Q_0$  değerlerinin sıcaklık arttıkça arttığı görülmektedir.  $Q_0$  değerleri 20, 30 ve 40°C sıcaklıklar için sırayla pH 4'te 12.4 mg/g, 14.0 mg/g ve 26.0 mg/g; pH 5'te 11.9 mg/g, 14.5 mg/g ve 21.4 mg/g; pH 7.4 için de 12.6 mg/g, 14.5 mg/g ve 16.7 mg/g elde edilmiştir. Her bir pH için ZrO<sub>2</sub>'in protein adsorplama kapasiteleri karşılaştırıldığında, maksimum adsorplama kapasitesinin pH 4 ve 40°C'de olduğu bulunmuştur. Langmuir modeli için  $r^2$  değerleri pH 4 ve 5'te sıcaklık artışı ile en yüksek değere, pH 7.4'te ise en düşük değerlere sahip olmuştur. Bu ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyon sisteminin Langmuir modeli ile en iyi uyumunun pH 4 ve 5 için 40°C'de olduğunu gösterir. Freundlich sabiti olan  $K_f$  değerlerinin pH 4'te sıcaklık arttıkça arttığı, pH 5 ve 7.4'te sıcaklık azalması ile arttığı gözlenmiştir.  $1/n$  değerleri tüm pH ve sıcaklıklarda 0 ile 1 arasındadır.  $1/n$  değerleri pH 4, 5 ve 7.4'te sıcaklık arttıkça artmıştır. Bu sonuç yüzeyde adsorplanma heterojenliğinin en fazla düşük sıcaklıklarda olduğunu göstermiştir. Freundlich modeli için  $r^2$  değerleri incelendiğinde, her bir pH ortamında sıcaklık arttıkça  $r^2$  değerlerinin arttığı ve en iyi uyumu pH 5 ve 30°C'de gösterdiği bulunmuştur.



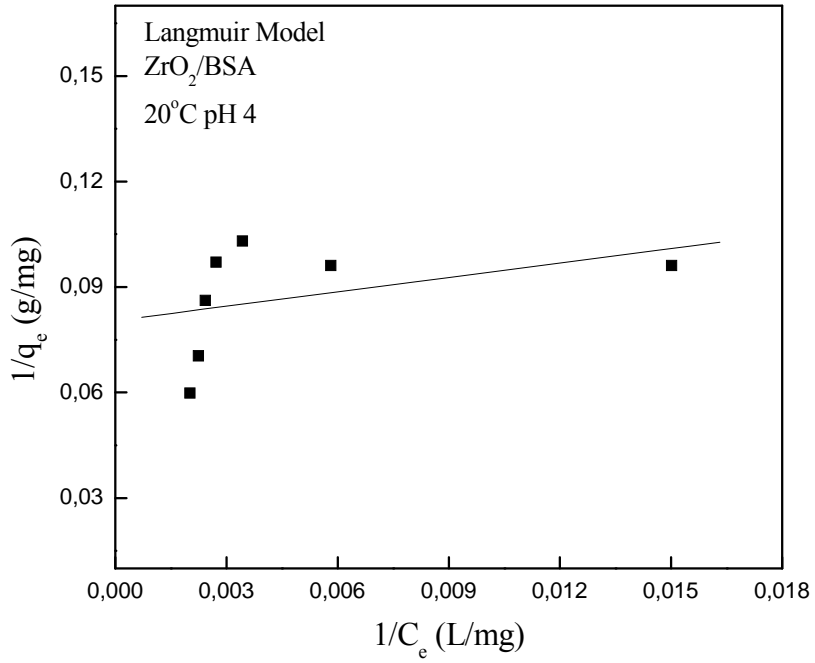
Şekil 5.48 ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 4; m<sub>ads</sub>: 30 g/L).



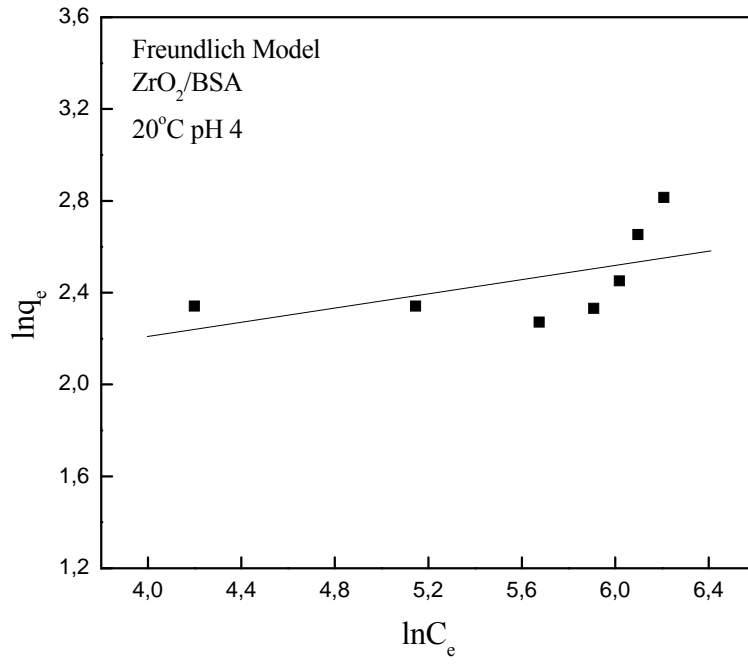
Şekil 5.49 ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 5; m<sub>ads</sub>: 30 g/L).



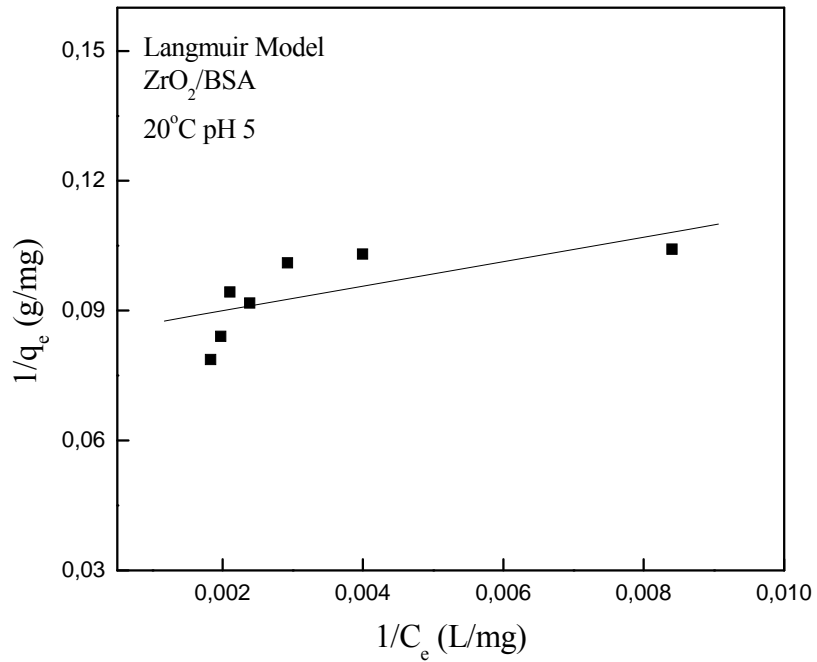
Şekil 5.50 ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 7.4; m<sub>ads</sub>: 30 g/L).



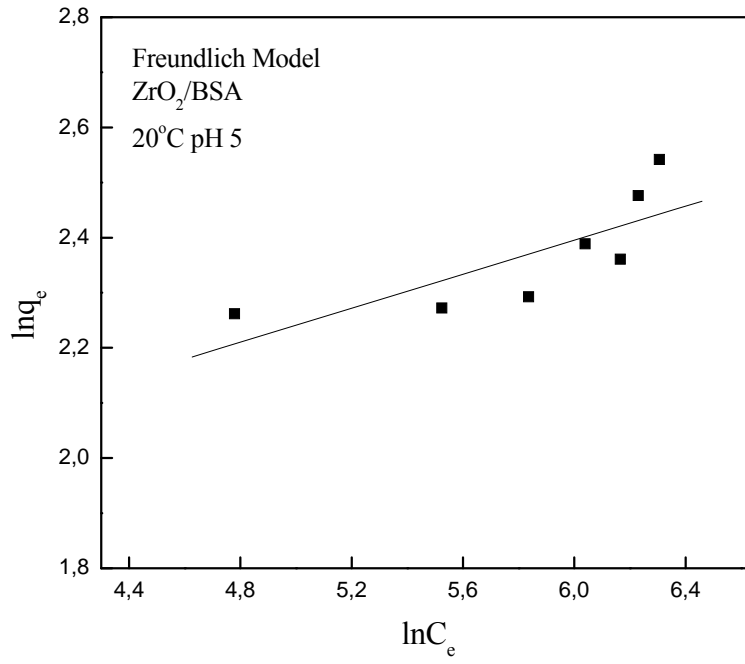
Şekil 5.51 ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm model eğrisi (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 4; m<sub>ads</sub>: 5-50 g/L).



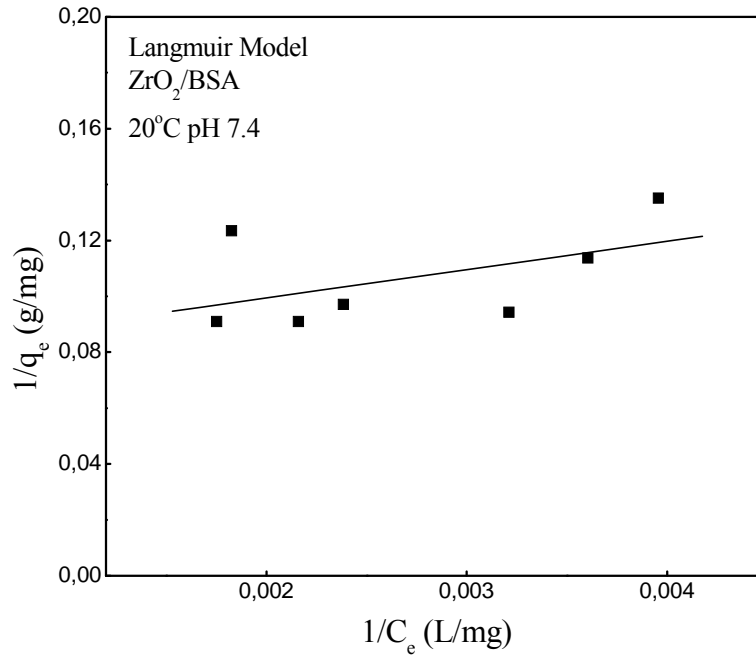
Şekil 5.52 ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm model eğrisi (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 4; m<sub>ads</sub>: 5-50 g/L).



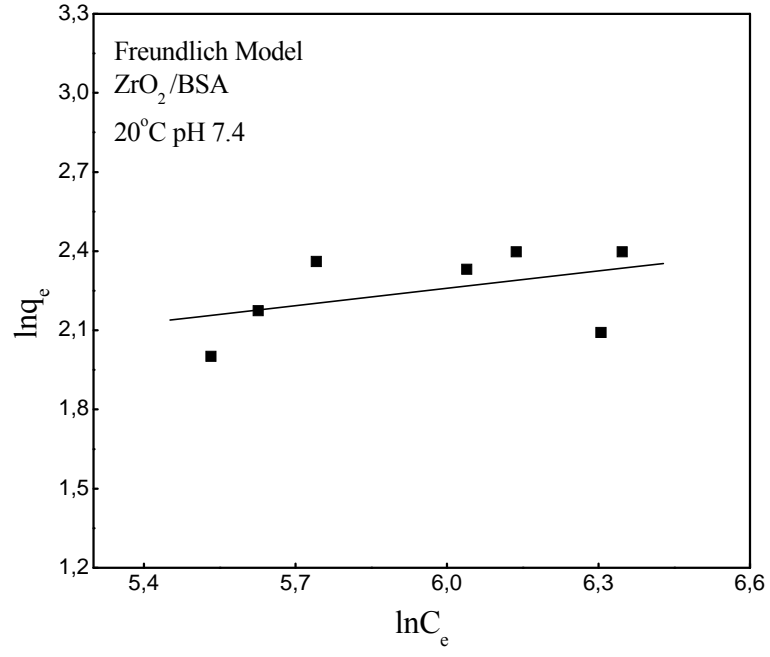
Şekil 5.53 ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm model eğrisi (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 5; m<sub>ads</sub>: 5-50 g/L).



Şekil 5.54 ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm model eğrisi (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 5; m<sub>ads</sub>: 5-50 g/L).



Şekil 5.55 ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm model eğrisi (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 7.4; m<sub>ads</sub>: 5-50 g/L).



Şekil 5.56 ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm model eğrisi (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 7.4; m<sub>ads</sub>: 5-50 g/L).

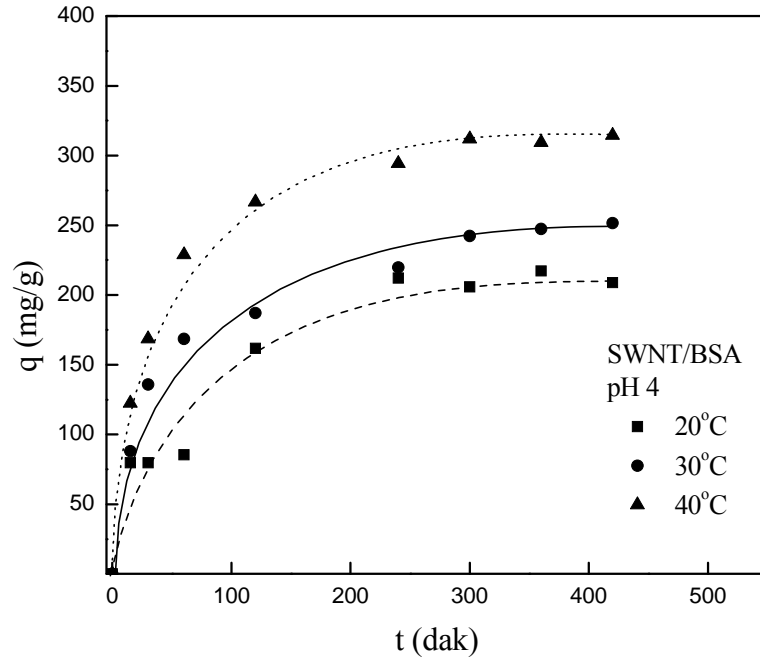
Çizelge 5.2 ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm model parametreleri.

İzoterm Modelleri	pH 4			pH 5			pH 7.4		
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
$Q_o$ (mg/g)	12.4	14	26	11.9	14.5	21.4	12.6	14.5	16.7
$b$	0.059	0.061	0.028	0.030	0.010	0.019	0.0078	0.0043	0.0044
$r^2$	0.16	0.30	0.83	0.46	0.79	0.85	0.25	0.29	0.37
$K_f$	4.90	4.59	3.98	4.34	2.62	3.52	2.56	0.342	0.347
$1/n$	0.155	0.205	0.322	0.154	0.247	0.288	0.220	0.550	0.574
$r^2$	0.30	0.40	0.77	0.61	0.86	0.85	0.20	0.42	0.50

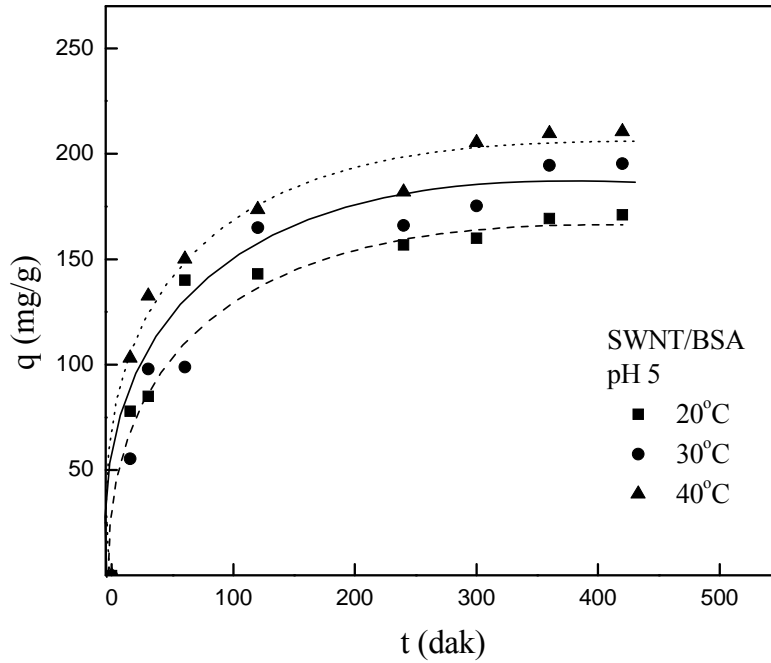
### 5.4.3 SWNT/BSA

Şekil 5.57-5.59'da deneysel izoterm eğrileri ( $q-t$ ) verilen SWNT/BSA adsorpsiyon sistemi için pH 4, 5 ve 7.4'te 20, 30 ve 40°C sıcaklıklar için elde edilen deneysel denge değerleri ( $q_e$  ve  $C_e$ ) Langmuir ve Freundlich modelleri ile karşılaştırılmıştır. Tüm sıcaklık ve pH ortamlarında deneysel verilerin hem Langmuir, hem de Freundlich modeli ile uyumlu olduğu bulunmuştur (Şekil 5.60-5.65). Grafiklerin eğim ve kesim noktasından elde edilen model parametreleri ve  $r^2$  değerleri Çizelge 5.3'te verilmiştir. Langmuir model sabiti olan  $Q_0$  değeri her üç pH'da da sıcaklık arttıkça artmıştır. 20, 30 ve 40°C'de  $Q_0$  değerleri, pH 4 için 411 mg/g, 584.8 mg/g ve 609.8 mg/g; pH 5 için 216.5 mg/g, 341.3 mg/g ve 510.2 mg/g; pH 7.4 için de 200 mg/g, 317.5 mg/g ve 411.5 mg/g'dır. SWNT için maksimum protein adsorplama kapasitesinin pH 4 ve 40°C olduğu belirlenmiştir. Çizelgeden, Freundlich model parametresi olan  $1/n$  değerlerinin pH 4'te sıcaklıkla önce artıp sonra azaldığı; pH 5 ve 7.4'te ise sıcaklık arttıkça arttığı görülmektedir.  $1/n$  değerleri tüm pH ortamlarında sıfırdan küçüktür.  $1/n$ 'nin pH 4 için 40°C, pH 5 ve 7.4'te 20°C'de en küçük değerlere sahip olması, bu koşulların BSA adsorpsiyonu için uygun olduğunu göstermektedir. Çizelge 5.3'te hem Langmuir, hem de Freundlich modellerine ait  $r^2$  değerleri karşılaştırıldığında, SWNT/BSA adsorpsiyon sistemi için Langmuir modelinin en iyi uyumu pH 4, 5 ve 7.4 için 40°C'de, Freundlich modeli için de tüm pH ortamlarında yüksek sıcaklıkta gösterdiği bulunmuştur.

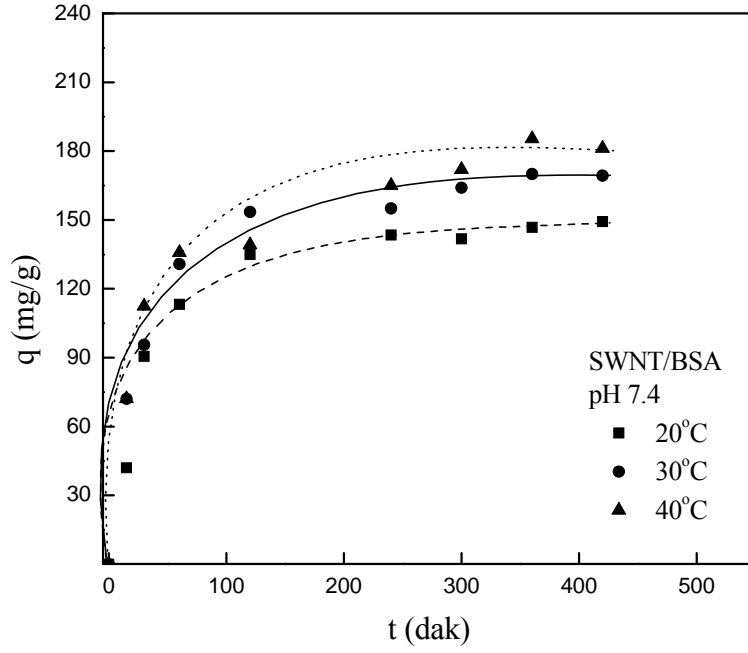




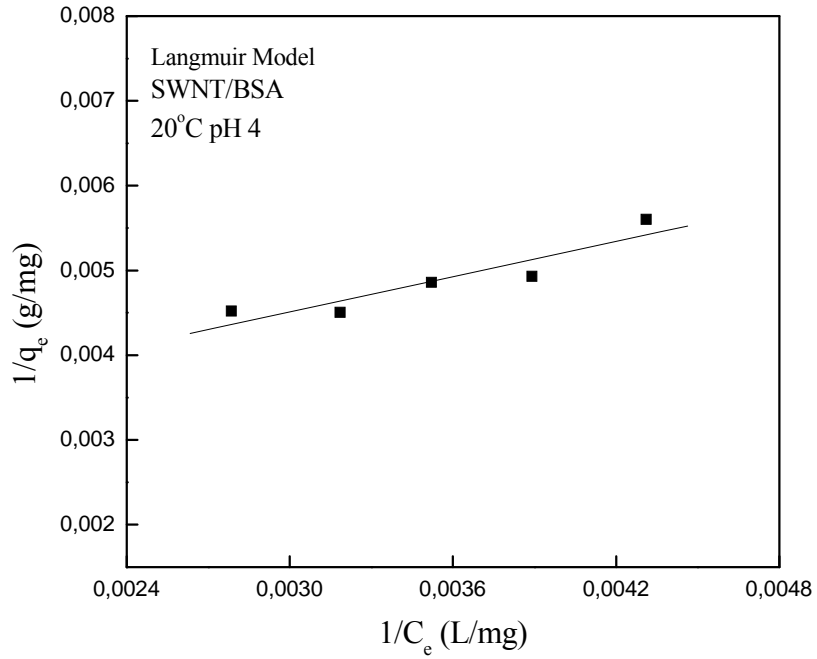
Şekil 5.57 SWNT/BSA adsorpsiyonu için deneysel adsorpsiyon izotermi (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 4; m<sub>ads</sub>: 1.4 g/L).



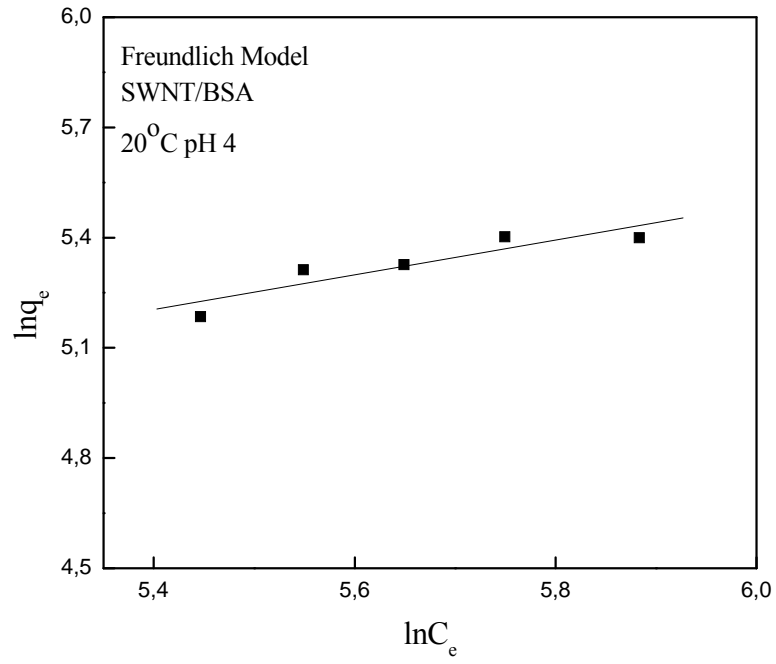
Şekil 5.58 SWNT/BSA adsorpsiyonu için deneysel adsorpsiyon izotermi (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 5; m<sub>ads</sub>: 1.4 g/L).



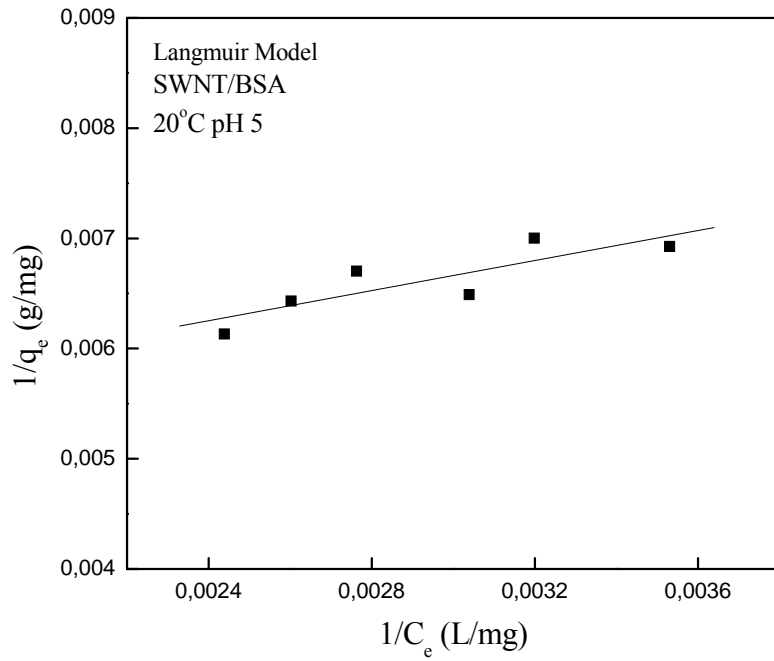
Şekil 5.59 SWNT/BSA adsorpsiyonu için deneysel adsorpsiyon izotermi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4;  $m_{ads}$ : 1.4 g/L).



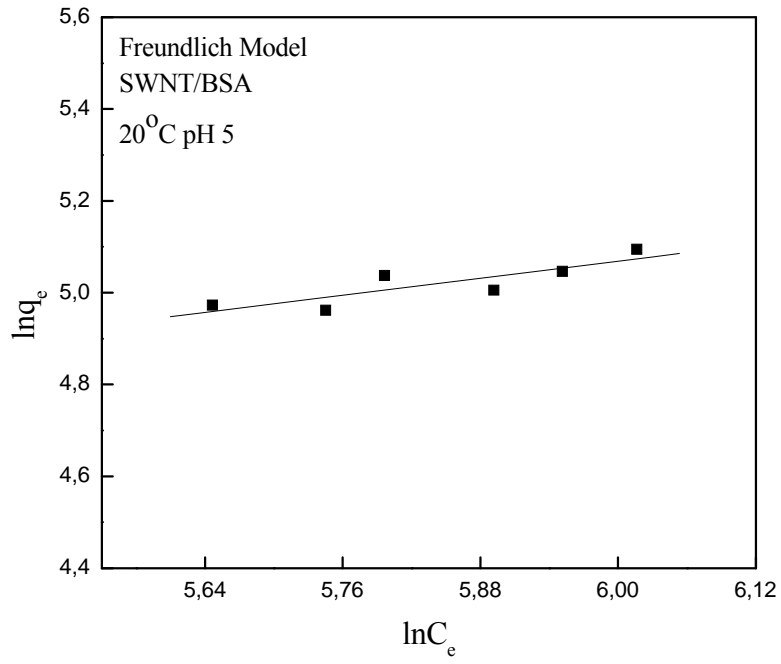
Şekil 5.60 SWNT/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{ads}$ : 1-2 g/L).



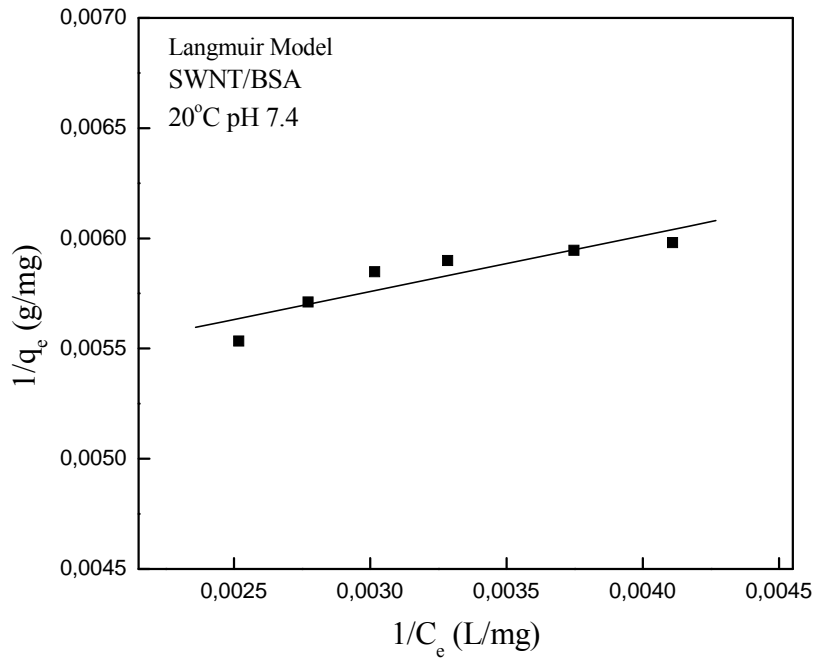
Şekil 5.61 SWNT/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{ads}$ : 1-2 g/L).



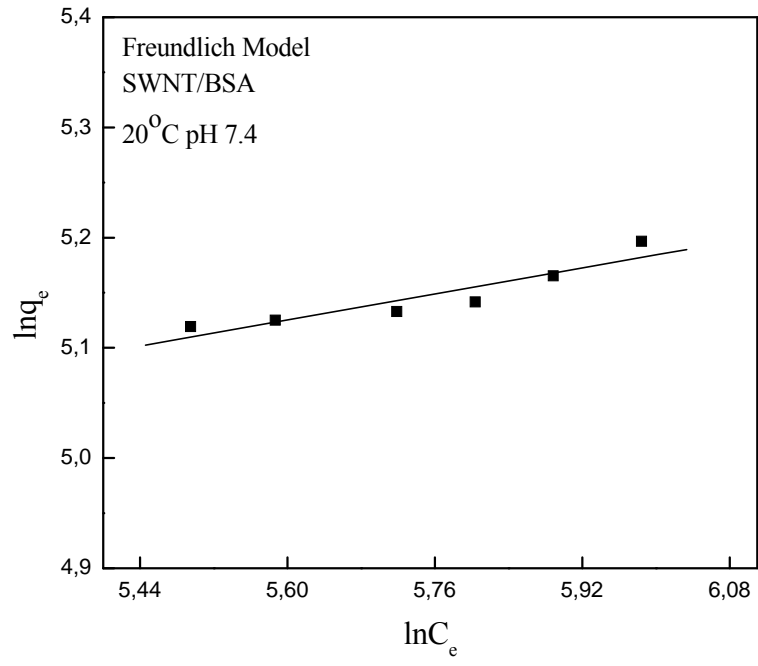
Şekil 5.62 SWNT/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{ads}$ : 1-2 g/L).



Şekil 5.63 SWNT/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{ads}$ : 1-2 g/L).



Şekil 5.64 SWNT/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4;  $m_{ads}$ : 1-2 g/L).



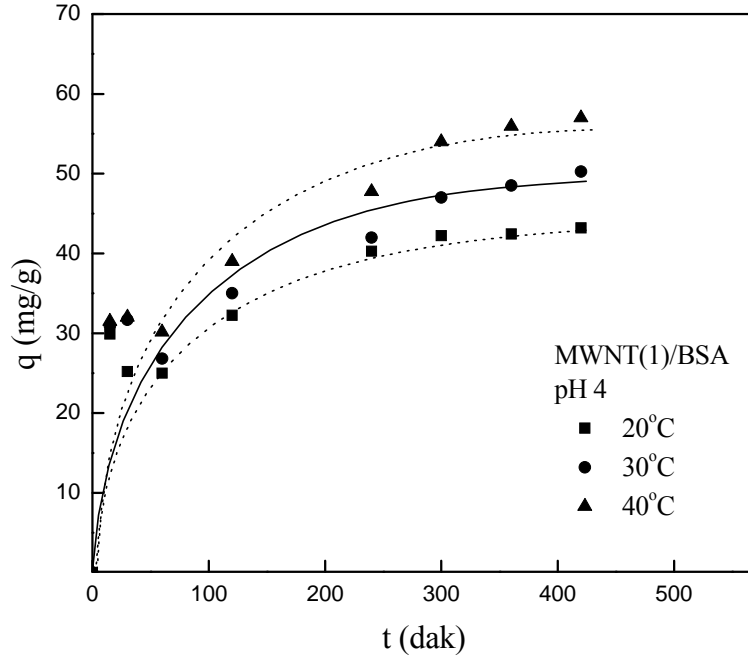
Şekil 5.65 SWNT/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4;  $m_{ads}$ : 1-2 g/L).

Çizelge 5.3 SWNT/BSA adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm model parametreleri.

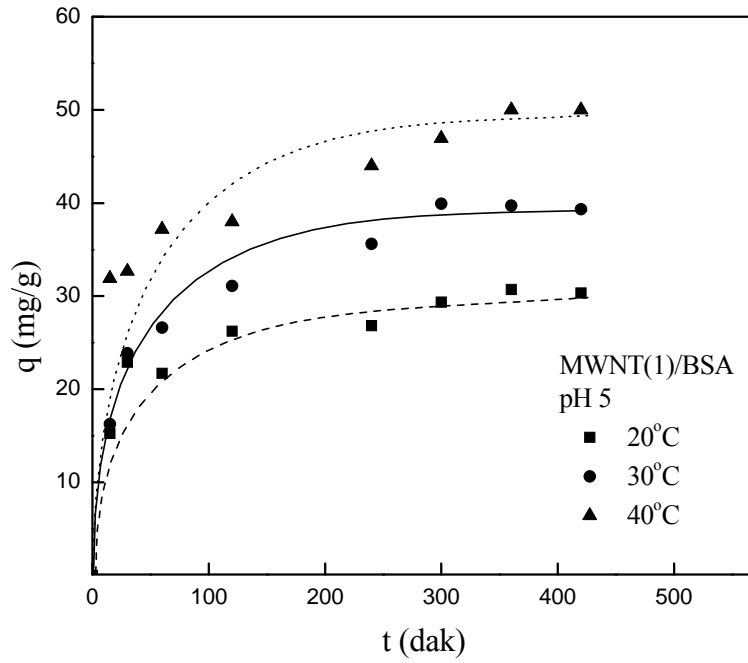
İzoterm Modelleri	pH 4			pH 5			pH 7.4		
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
$Q_o$ (mg/g)	411	584.8	609.8	216.5	341.3	510.2	200.0	317.5	411.5
$b$	0.0035	0.0032	0.0093	0.0068	0.0027	0.0017	0.0020	0.0056	0.0038
$r^2$	0.87	0.81	0.94	0.71	0.81	0.96	0.81	0.81	0.90
$K_f$	14.0	8.76	34.2	24.8	8.1	4.4	73.5	19.3	11.4
$1/n$	0.475	0.612	0.456	0.310	0.517	0.644	0.148	0.409	0.517
$r^2$	0.83	0.85	0.94	0.72	0.81	0.94	0.87	0.83	0.90

#### 5.4.4 MWNT(1)/BSA

pH 4, 5 ve 7.4'te 20, 30 ve 40°C sıcaklıklar için saflık oranı düşük MWNT(1) üzerinde BSA adsorpsiyonu için elde edilen deneysel denge verilerinin hem Langmuir, hem de Freundlich modeli ile uyumlu olduğu bulunmuştur. pH 4, 5 ve 7.4 için elde edilen deneysel izoterm eğrileri Şekil 5.66-5.68'de; 20°C için çizilen Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin doğrusal grafikleri Şekil 5.69-5.74'te; tüm sıcaklık ve pH ortamlarından elde edilen  $r^2$  değerleri ile model parametreleri ise Çizelge 5.4'te verilmektedir. pH 4, 5 ve 7.4 ortamlarında  $Q_0$  değeri sıcaklık arttıkça artmıştır. Farklı pH ortamları için elde edilen  $Q_0$  değerleri karşılaştırıldığında, maksimum  $Q_0$  (139.5 mg/g) değerinin pH 4 ve 40°C'de olduğu bulunmuştur. Langmuir modeline ait  $r^2$  değerleri pH 4 için 0.92-0.96, pH 5 için 0.83-0.90; pH 7.4 için de 0.79-0.87 aralığındadır.  $r^2$  değerleri incelendiğinde, MWNT(1)/BSA adsorpsiyon sisteminin Langmuir modeli ile en iyi uyumu pH 4'te gösterdiği belirlenmiştir. pH 5 ve 7.4 için de yüksek sıcaklıklarda daha uyumlu bulunmuştur. Freundlich model parametrelerinden  $K_f$  değerleri pH 4 ve 5'te sıcaklık artışı ile azalırken pH 7.4'te artmıştır.  $1/n$  değerleri ise tam tersine, pH 4 ve 5'te sıcaklık artışı ile artarken pH 7.4'te azalmıştır. Ayrıca  $1/n$  değerlerinin pH 4, 5 ve 7.4'te tüm sıcaklıklar için  $1 > 1/n > 0$  olması Freundlich modeline göre MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için seçilen şartların elverişliliğini göstermektedir. Freundlich modellerine ait  $r^2$  değerleri incelendiğinde, tüm pH ortamlarında sıcaklık arttıkça arttığı ve bu modelle en iyi uyumun pH 4 ve 40°C'de olduğu belirlenmiştir.

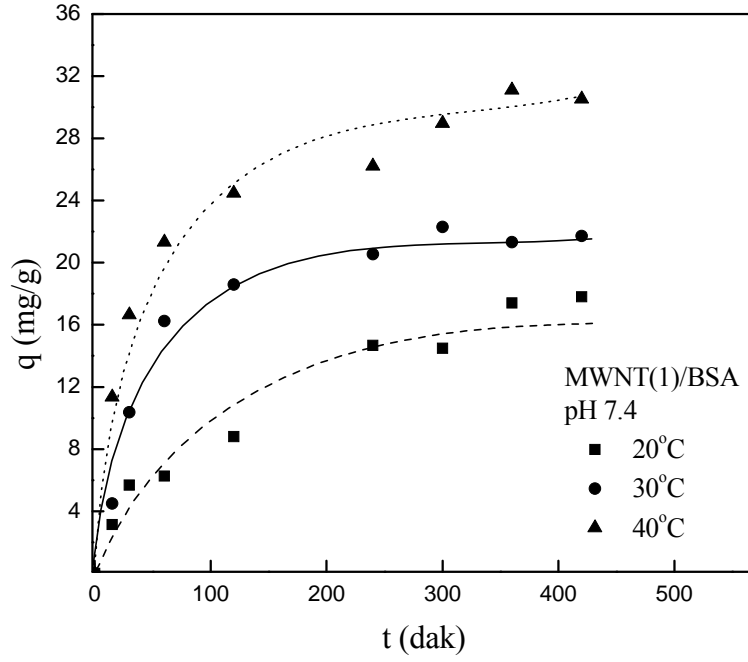


Şekil 5.66 MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{ads}$ : 6 g/L).

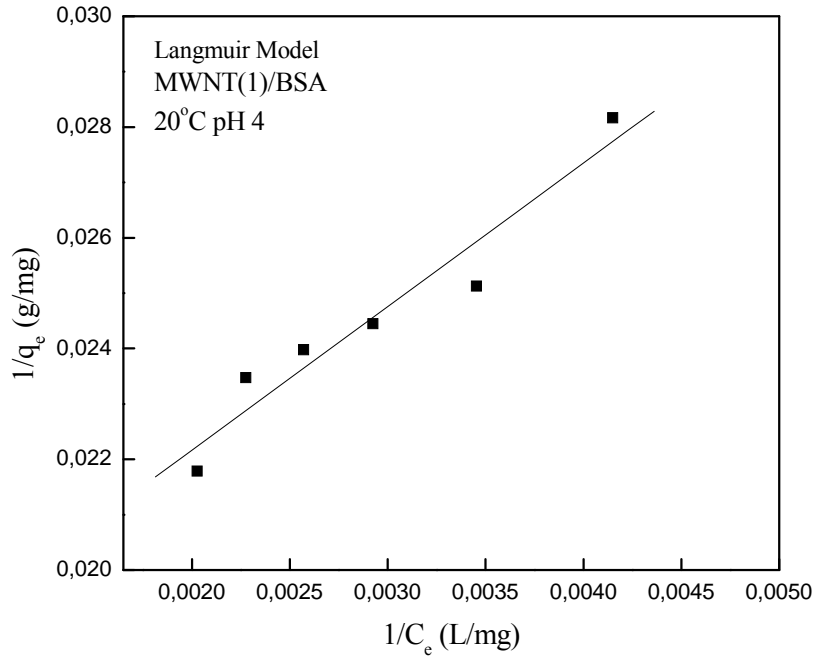


Şekil 5.67 MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{ads}$ : 6 g/L).

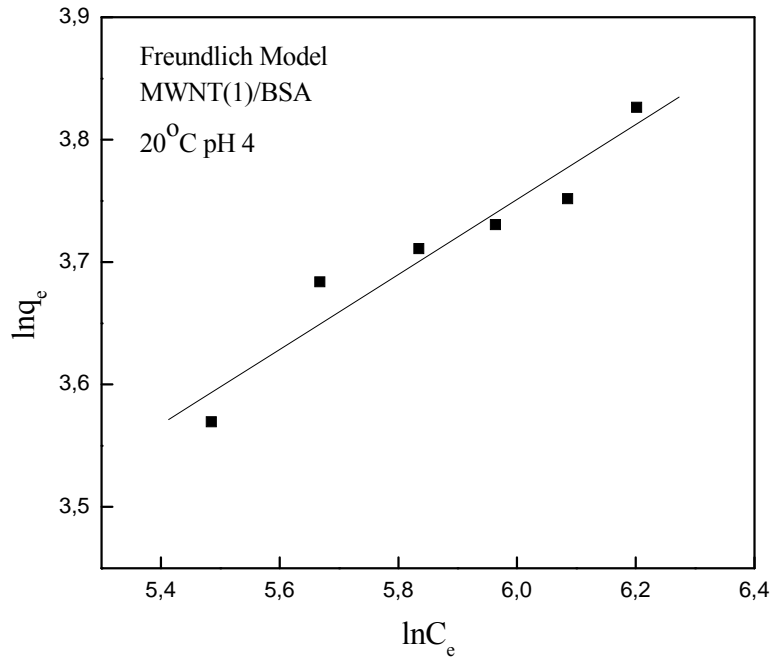




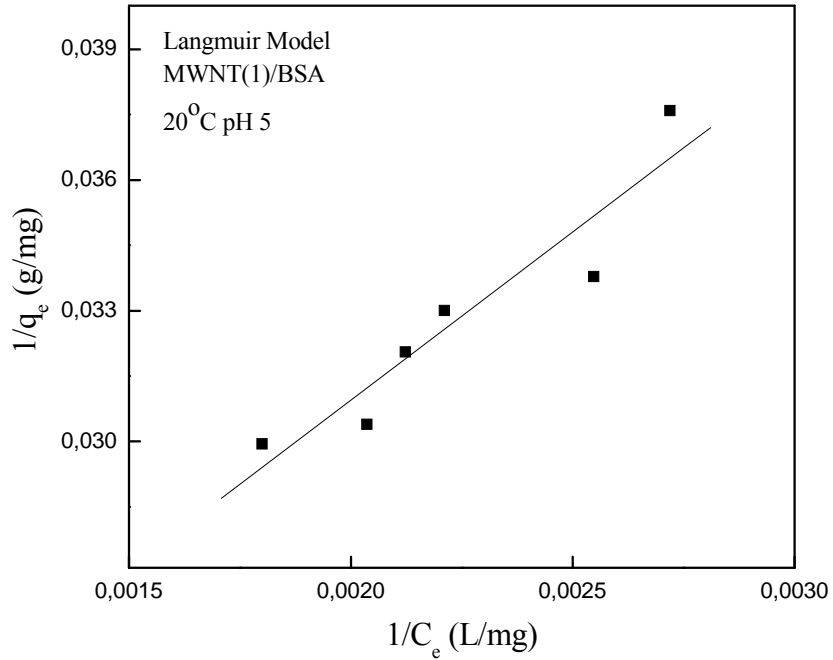
Şekil 5.68 MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4;  $m_{ads}$ : 6 g/L).



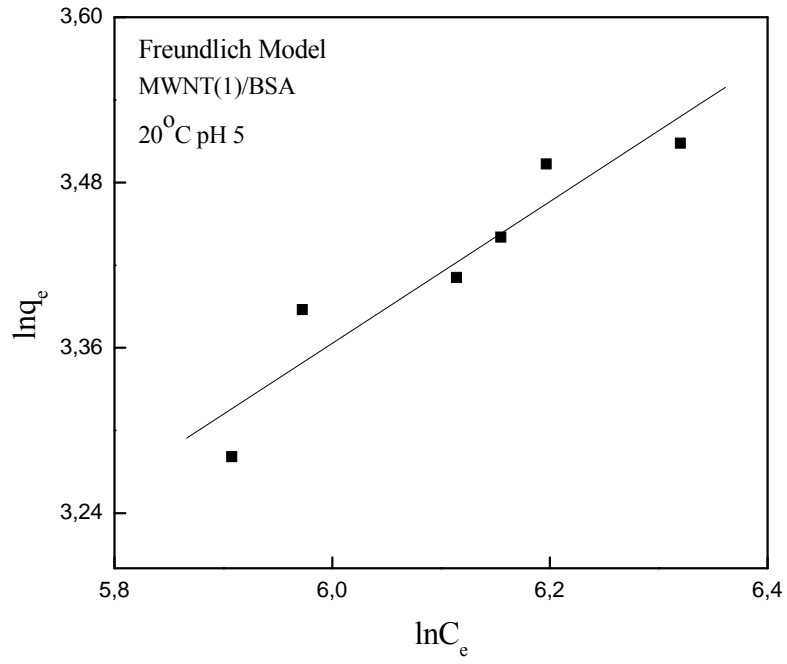
Şekil 5.69 MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{ads}$ : 2-10 g/L).



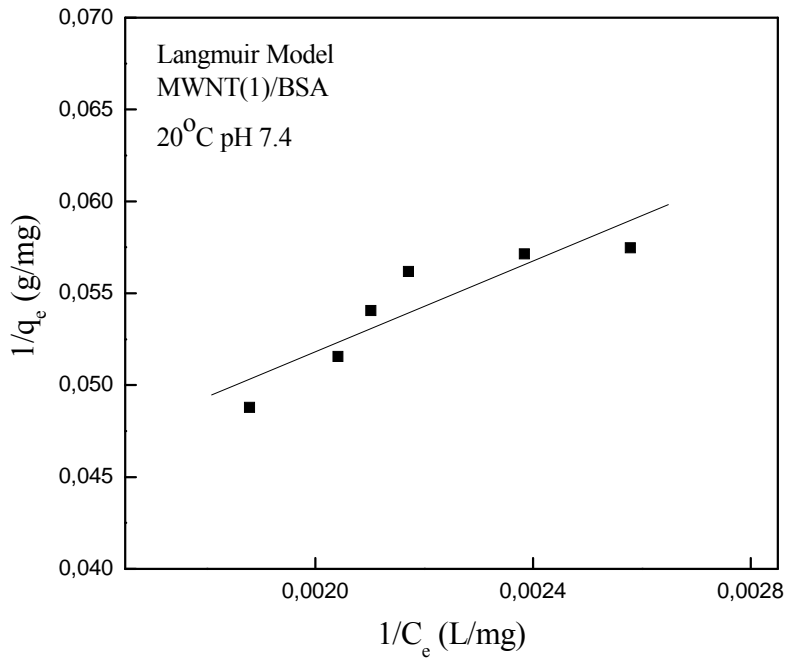
Şekil 5.70 MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{ads}$ : 2-10 g/L).



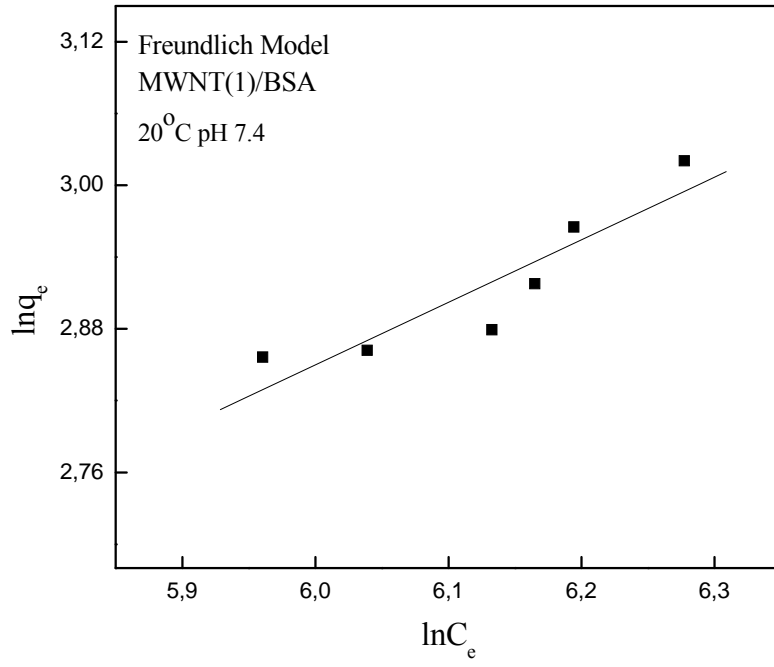
Şekil 5.71 MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{ads}$ : 2-10 g/L).



Şekil 5.72 MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{ads}$ : 2-10 g/L).



Şekil 5.73 MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4;  $m_{ads}$ : 2-10 g/L).



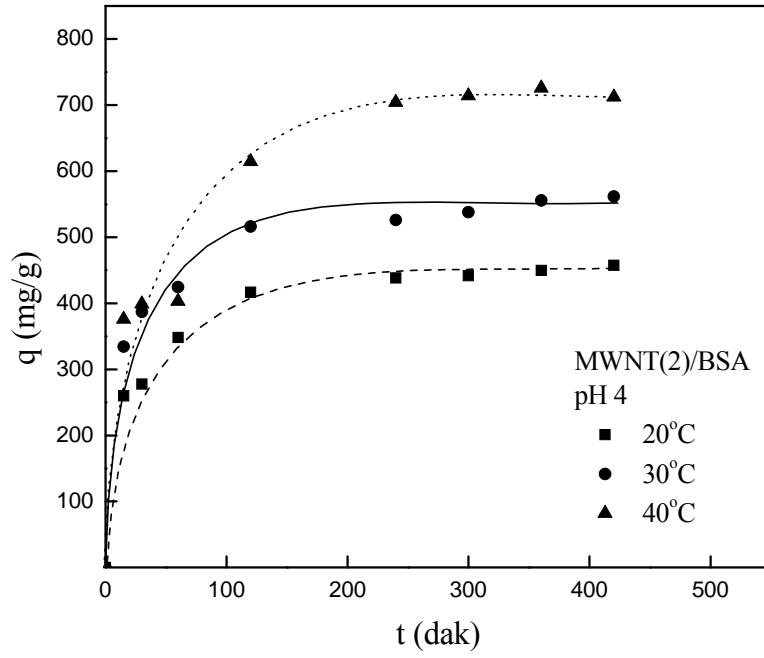
Şekil 5.74 MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4;  $m_{ads}$ : 2-10 g/L).

Çizelge 5.4 MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm model parametreleri.

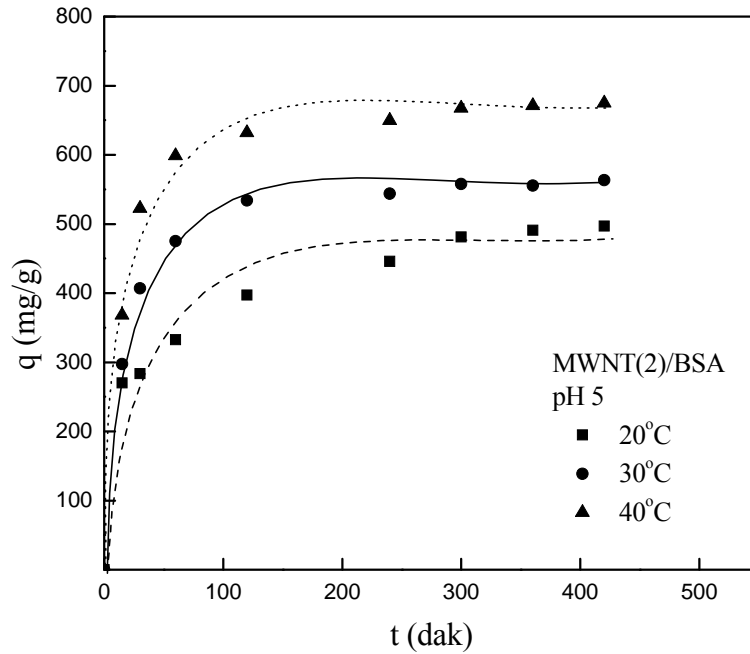
İzoterm Modelleri	pH 4			pH 5			pH 7.4		
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
$Q_o$ (mg/g)	64.5	115.3	139.5	58.9	104.2	127.2	37.0	43.0	69.0
$b$	0.0065	0.021	0.0034	0.0020	0.0016	0.0020	0.022	0.0024	0.0020
$r^2$	0.94	0.96	0.92	0.88	0.83	0.90	0.81	0.79	0.87
$K_f$	6.77	1.41	1.88	1.32	1.23	1.20	0.75	0.90	1.4
$1/n$	0.306	0.606	0.637	0.514	0.584	0.646	0.524	0.524	0.516
$r^2$	0.92	0.96	0.94	0.88	0.76	0.90	0.83	0.81	0.88

#### 5.4.5 MWNT(2)/BSA

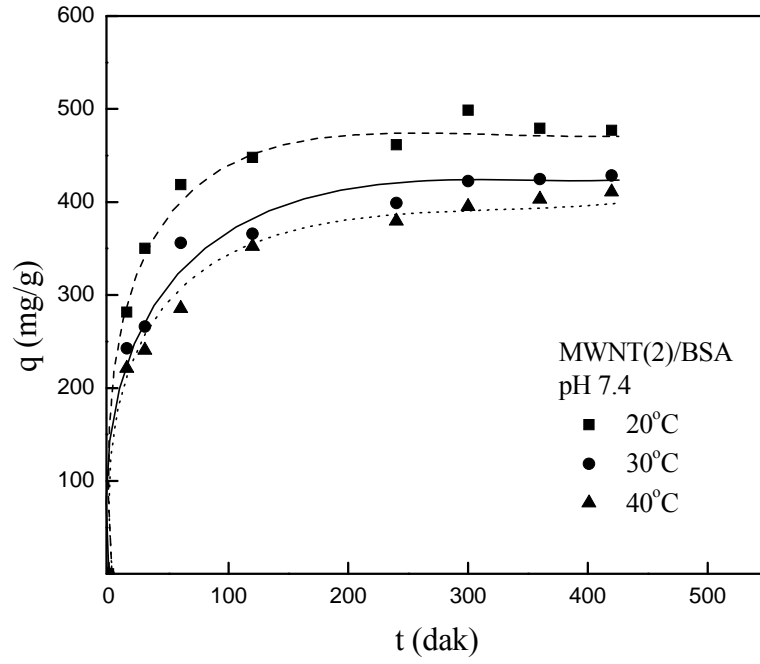
Farklı pH ortamlarında BSA'nın MWNT(2) üzerine adsorpsiyonu için adsorbentin birim yüzeyine adsorplanan protein miktarlarına ( $q$ ) karşı çizilen zaman ( $t$ ) grafikleri Şekil 5.75-5.77'de, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin 20°C'deki doğrusal grafikleri ise Şekil 5.78-5.83'te görülmektedir. pH 4, 5 ve 7.4'te 20, 30 ve 40°C'de bu grafiklere çizilen doğrunun eğiminden elde edilen model parametreleri ve  $r^2$  değerleri Çizelge 5.5'te verilmiştir. Üç pH ve sıcaklık için çizelge incelendiğinde, protein adsorplama kapasitesi,  $Q_0$  değerlerinin pH 4 ve 5'te sıcaklık arttıkça arttığı pH 7.4'te ise sıcaklık azaldıkça arttığı belirlenmiştir. Her bir pH için MWNT(2)'nin maksimum protein adsorplama kapasiteleri pH 4 ve 40°C'de 1136.4 mg/g, pH 5 ve 40°C'de 1000 mg/g ve pH 7.4 ve 20°C'de 671 mg/g olarak bulunmuştur. Freundlich model parametrelerinden  $K_f$ , pH 4 ve 7.4'te sıcaklık arttıkça artmış pH 5'te ise önce artıp, sonra azalmıştır.  $1/n$  değerleri tüm pH ve sıcaklıklarda  $1 > 1/n > 0$  şeklinde olup pH 4 ve 7.4'te sıcaklık artışı ile azalmış, pH 5 ise artmıştır. Bu, heterojen adsorpsiyonun pH 5'te düşük sıcaklıkta, pH 4 ve 7.4'te ise yüksek sıcaklıkta etkin olduğunu göstermektedir. Langmuir modeline ait  $r^2$  değerleri incelendiğinde, bu modelle en iyi uyumun pH 4 ( $r^2$  0.98) ve 5 ( $r^2$  0.90) için 40°C'de, pH 7.4'te ise 20°C ( $r^2$  0.90) için olduğu görülmüştür. Freundlich modeli için de aynı şekilde en iyi uyum pH 4 ( $r^2$  0.96) ve 5 ( $r^2$  0.96) için 40°C'de, pH 7.4'te ise 20°C'de ( $r^2$  0.90) bulunmuştur. Langmuir ile Freundlich modellerinin uyumlulukları karşılaştırıldığında, pH azaldıkça (pH 4) Langmuir modeli, pH arttıkça (pH 5 ve 7.4) Freundlich modelinin MWNT(2)/BSA adsorpsiyon sistemi ile daha uyumlu olduğu da belirlenmiştir.



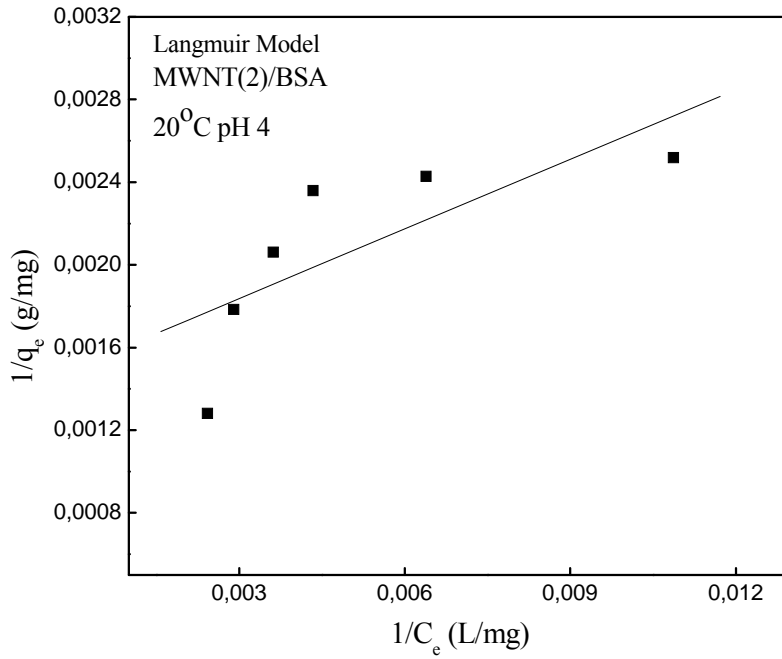
Şekil 5.75 MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{ads}$ : 0.6 g/L).



Şekil 5.76 MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{ads}$ : 0.6 g/L).

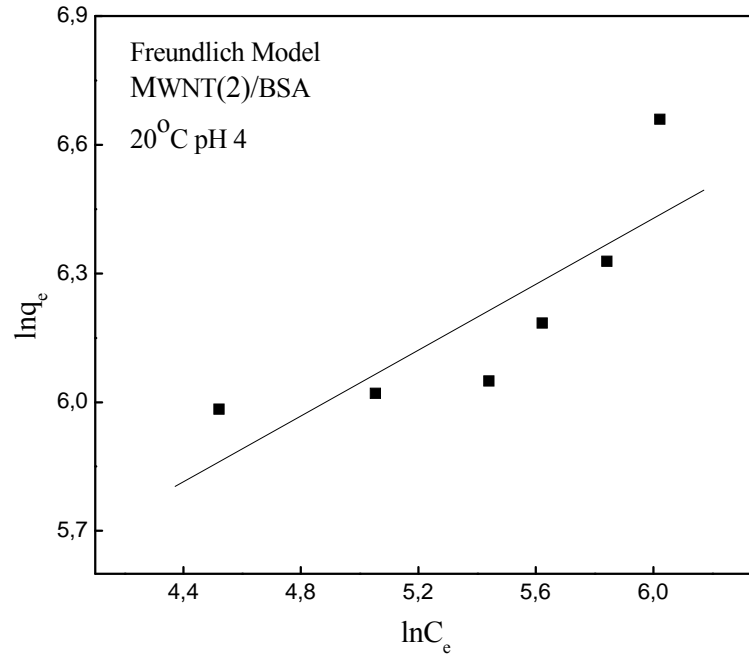


Şekil 5.77 MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4;  $m_{ads}$ : 0.6 g/L).

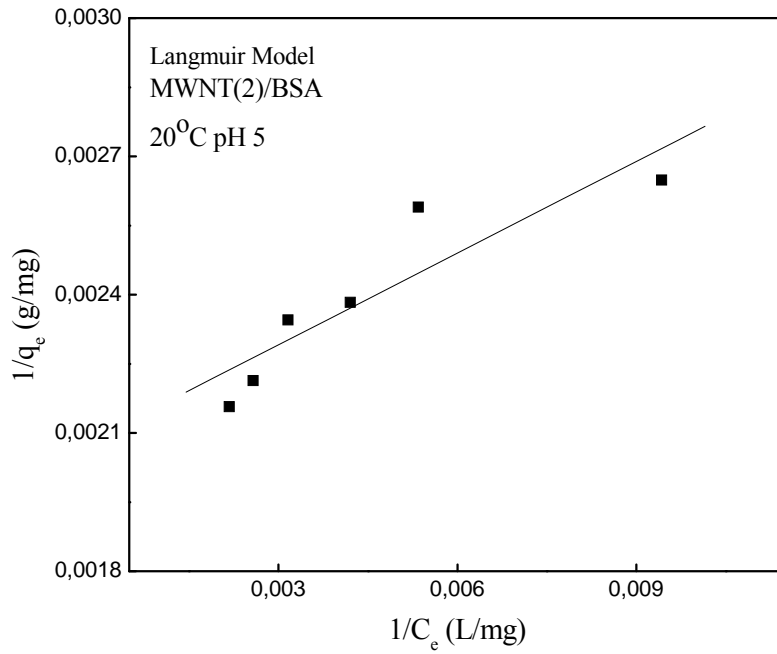


Şekil 5.78 MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{ads}$ : 0.2-1.2 g/L).

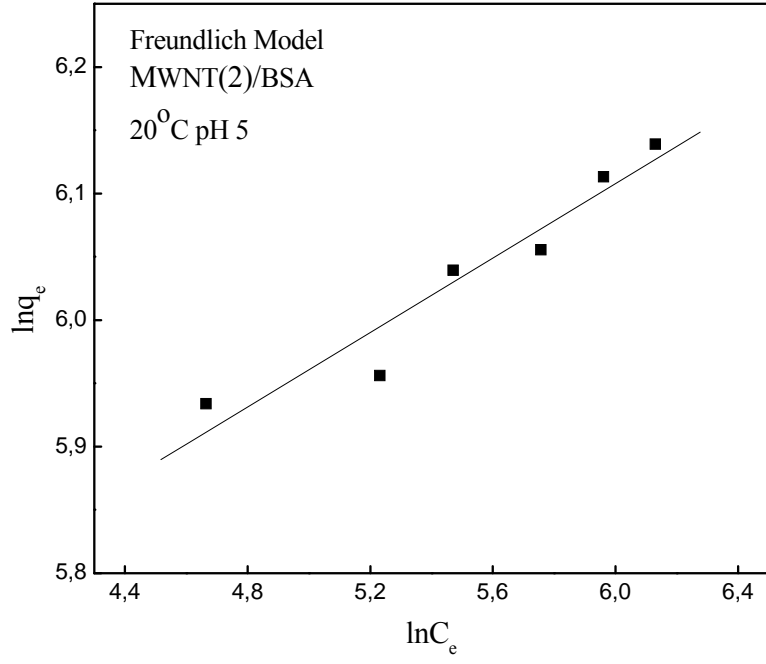




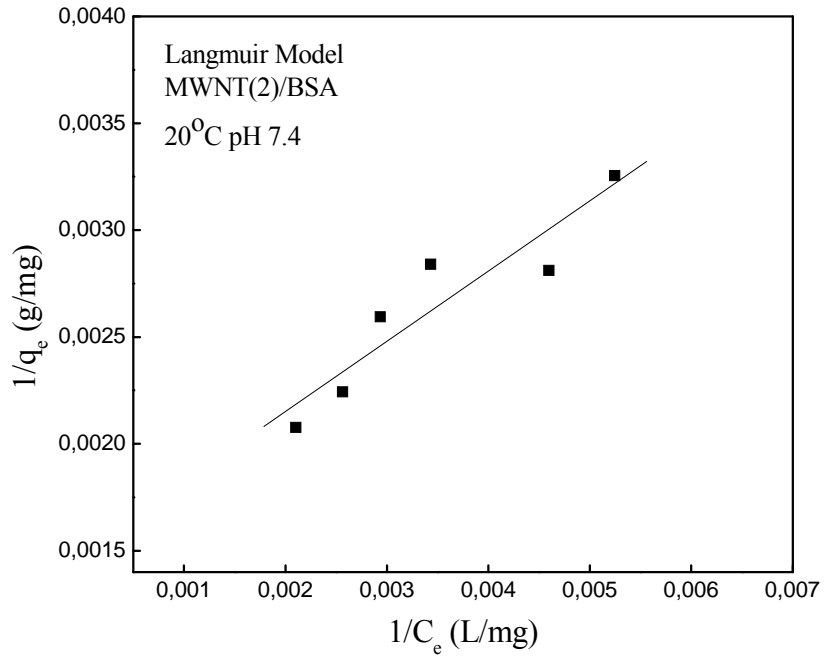
Şekil 5.79 MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{ads}$ : 0.2-1.2 g/L).



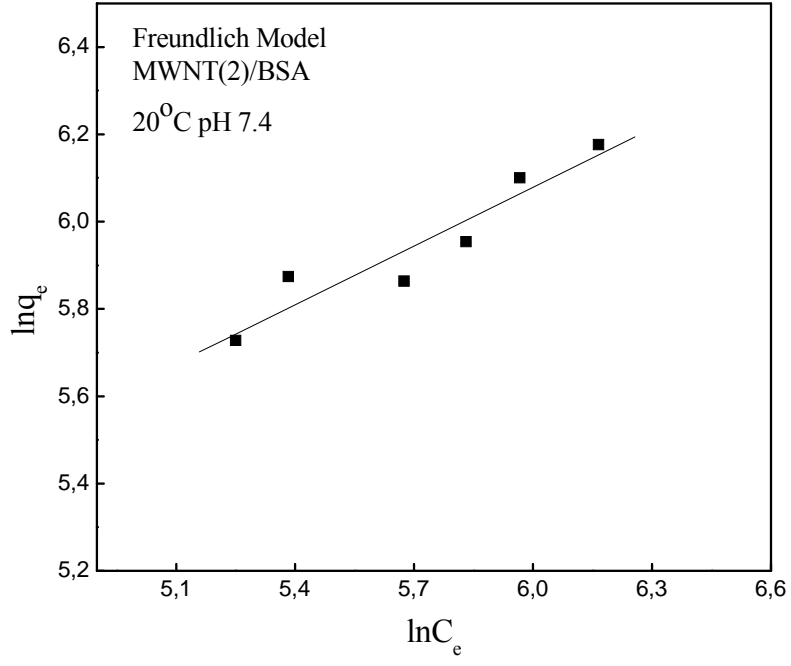
Şekil 5.80 MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{ads}$ : 0.2-1.2 g/L).



Şekil 5.81 MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{ads}$ : 0.2-1.2 g/L).



Şekil 5.82 MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4;  $m_{ads}$ : 0.2-1.2 g/L).



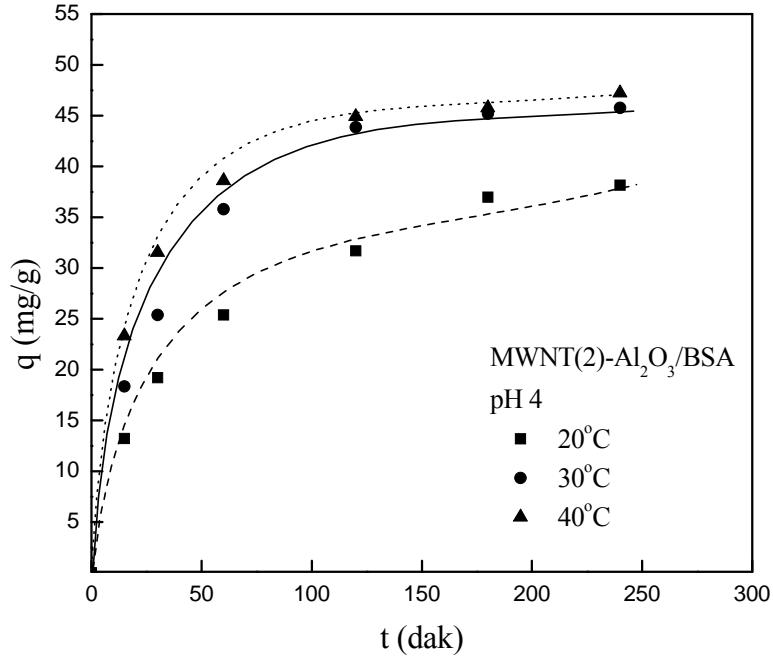
Şekil 5.83 MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4;  $m_{ads}$ : 0.2-1.2 g/L).

Çizelge 5.5 MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm model parametreleri.

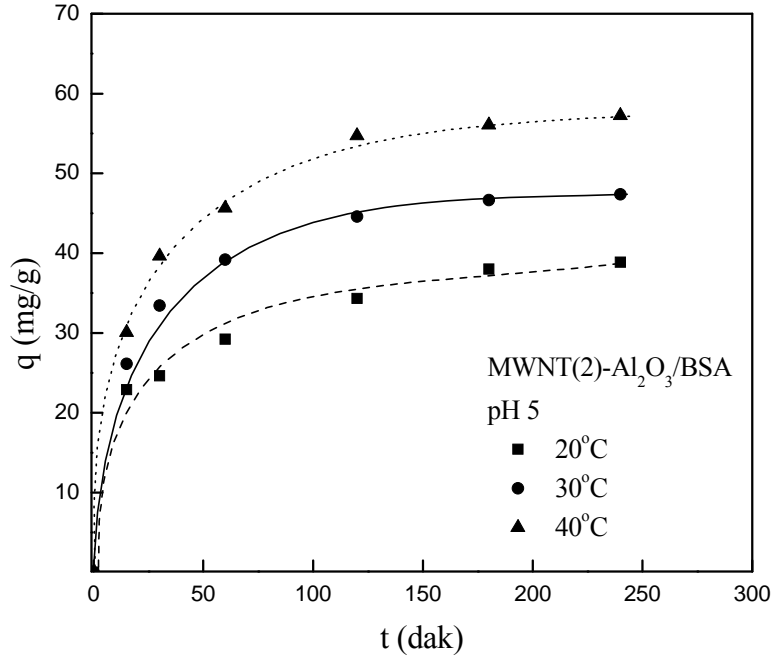
İzoterm Modelleri	pH 4			pH 5			pH 7.4		
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
$Q_0$ (mg/g)	649.4	746.3	1136.4	478.5	671.1	1000	671	641	610
$b$	0.014	0.020	0.140	0.032	0.012	0.013	0.0045	0.0060	0.010
$r^2$	0.70	0.83	0.98	0.81	0.85	0.90	0.87	0.76	0.79
$K_f$	63.6	118.8	131.6	186.0	82.8	100.4	29.6	32.0	64.5
$1/n$	0.384	0.302	0.346	0.147	0.324	0.355	0.448	0.447	0.345
$r^2$	0.81	0.92	0.96	0.92	0.92	0.96	0.90	0.85	0.90

#### 5.4.6 MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA

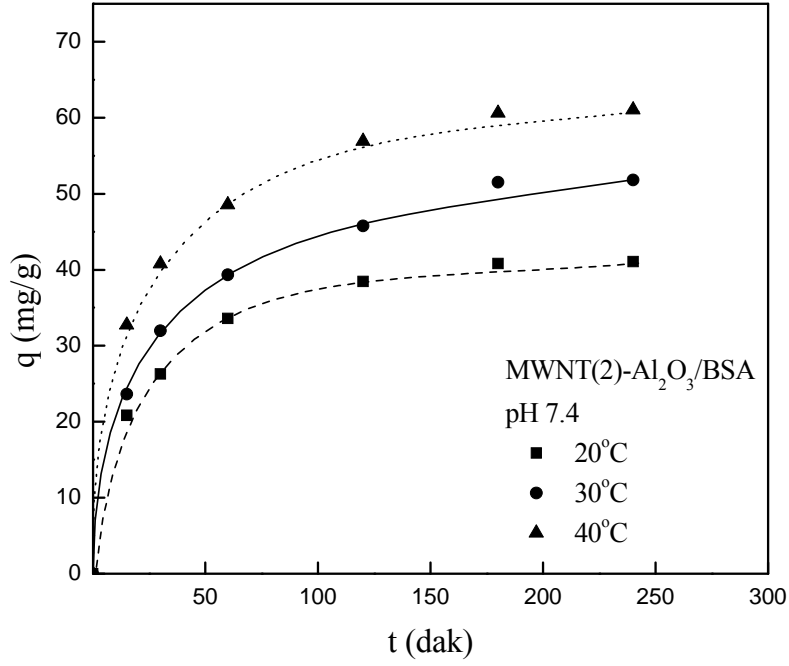
Adsorpsiyon kapasitesini ve model parametreleriyle uyumu belirlemek için farklı pH ve sıcaklıklarda BSA'nın MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompoziti üzerindeki adsorpsiyonundan elde edilen deneysel denge verileri Langmuir ve Freundlich modelleri ile karşılaştırılmıştır. pH 4, 5 ve 7.4 ortamlarına ait 20, 30 ve 40°C'de elde edilen birim adsorbent ağırlığı üzerine adsorplanan protein miktarlarına karşı zaman eğrileri Şekil 5.84-5.86'da, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin 20°C'deki doğrusal grafikleri ise Şekil 5.87-5.92'de verilmiştir. BSA'nın MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzerindeki adsorpsiyonu için elde edilen deneysel denge verilerinin pH 4, 5 ve 7.4'te tüm sıcaklıklar için hem Langmuir, hem de Freundlich modeli ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Langmuir ve Freundlich model parametreleri ile  $r^2$  değerleri MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyon sistemi için verilen doğrusal grafiklerin eğiminden hesaplanmıştır (Çizelge 5.6). Langmuir model parametresi olan  $Q_0$  değerleri çalışılan tüm pH ortamlarında sıcaklık arttıkça artmıştır.  $Q_0$  değerleri 20, 30 ve 40°C için sırayla pH 4'te 47.2, 49 ve 55.6 mg/g; pH 5'de 46.7, 67.6 ve 80.7 mg/g; pH 7.4'te ise 53.5, 60 ve 76.3 mg/g'dır. Bu değerlerden MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitinin maksimum protein adsorpladığı ortamın pH 5 ve 40°C olduğu bulunmuştur. Freundlich model parametreleri incelendiğinde, pH 4 ve 7.4'te  $K_f$  değerlerinin sıcaklık arttıkça arttığı, pH 5'te ise sıcaklıkla önce azalıp sonra arttığı belirlenmiştir (Çizelge 5.6). Adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eden  $1/n$  değerleri ise pH 4 ve 7.4'te sıcaklık arttıkça pH 5'te ise sıcaklık azaldıkça sıfır (0) değerine daha fazla yaklaşmıştır. Bu sonuç, pH 4 ve 7.4'te sıcaklık arttıkça pH 5'te ise sıcaklık azaldıkça adsorbent yüzeyine adsorplanan maddenin yoğunluğunun ve heterojenliğinin arttığını göstermektedir. Modellere uyumluluğun göstergesi olan  $r^2$  değerleri Langmuir modeli için pH 4'te 0.63-0.75, pH 5'te 0.69-0.85 ve pH 7.4'te ise 0.67-0.96 aralığında; Freundlich modeli için de pH 4'te 0.56-0.74, pH 5'te 0.71-0.81 ve pH 7.4'te ise 0.81-0.99 aralığında bulunmuştur.  $r^2$  değerleri 1'e yaklaştıkça uyumluluk arttığına göre MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyon sistemi için elde edilen deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich modeli ile en iyi uyumu pH 7.4'te ve 30°C için olduğu Çizelge 5.6'da görülmektedir. Ayrıca iki modele ait  $r^2$  değerleri karşılaştırıldığında, verilerin her üç pH ortamında ve sıcaklıkta en iyi uyumu Freundlich modeli sağladığı da tespit edilmiştir.



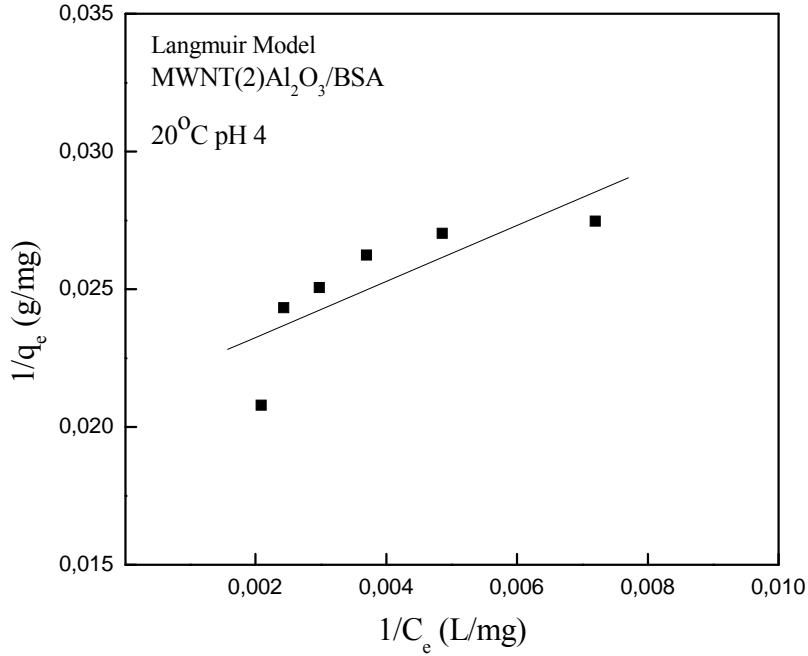
Şekil 5.84 MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{ads}$ : 8 g/L).



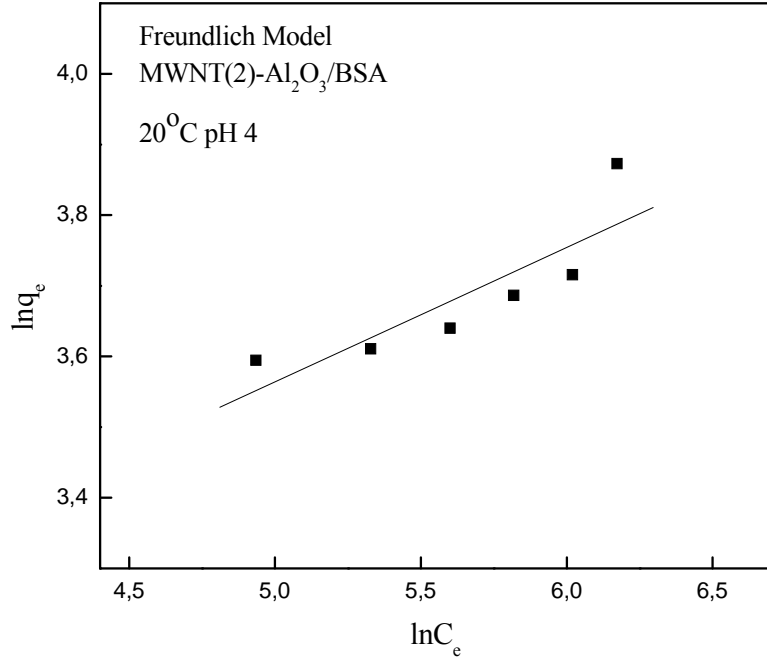
Şekil 5.85 MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{ads}$ : 8 g/L).



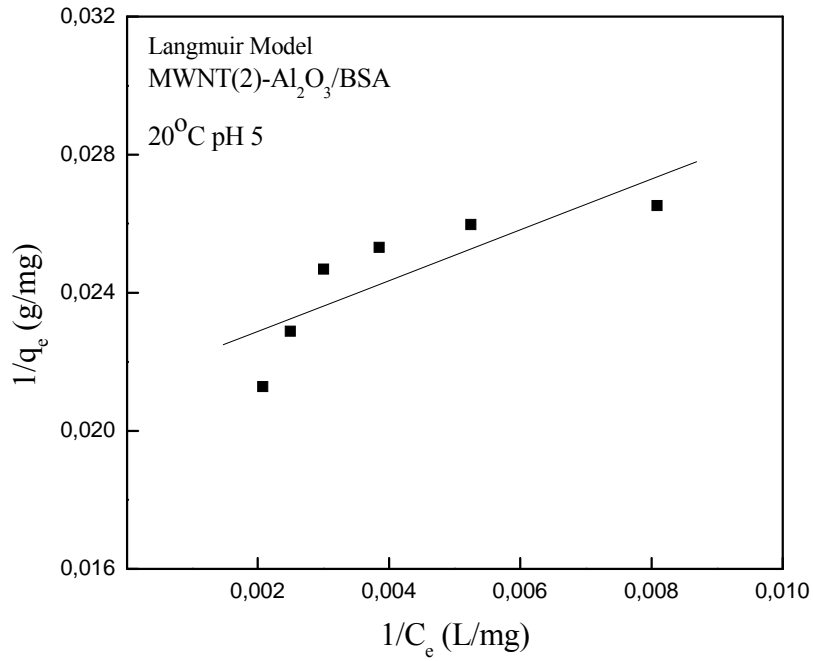
Şekil 5.86 MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 7.4; m<sub>ads</sub>: 8 g/L).



Şekil 5.87 MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 4; m<sub>ads</sub>: 2-12 g/L).

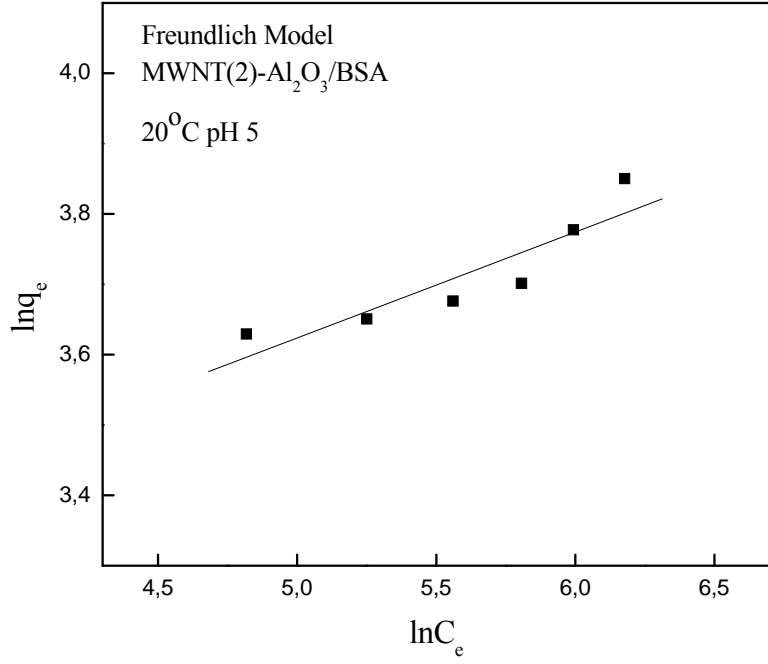


Şekil 5.88 MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 4; m<sub>ads</sub>: 2-12 g/L).

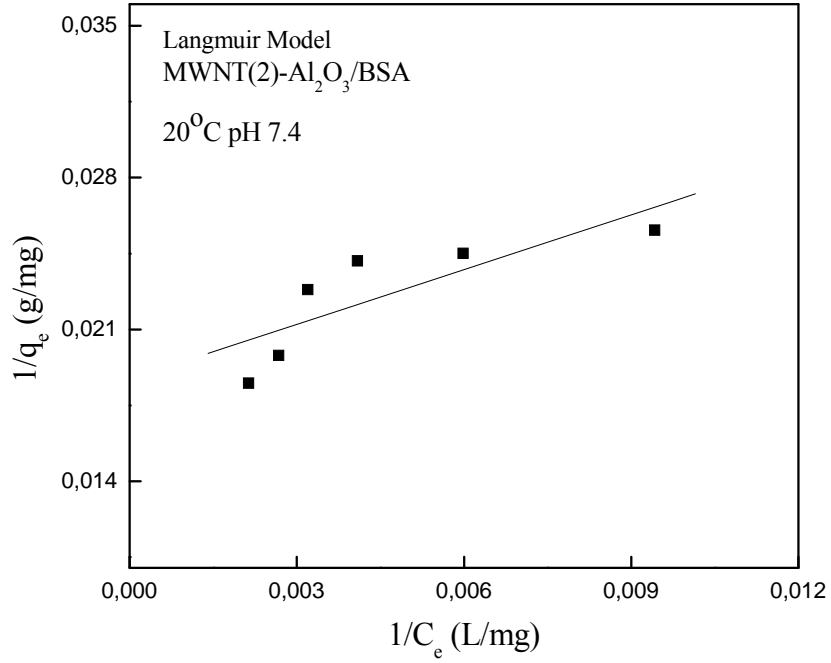


Şekil 5.89 MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 5; m<sub>ads</sub>: 2-12 g/L).

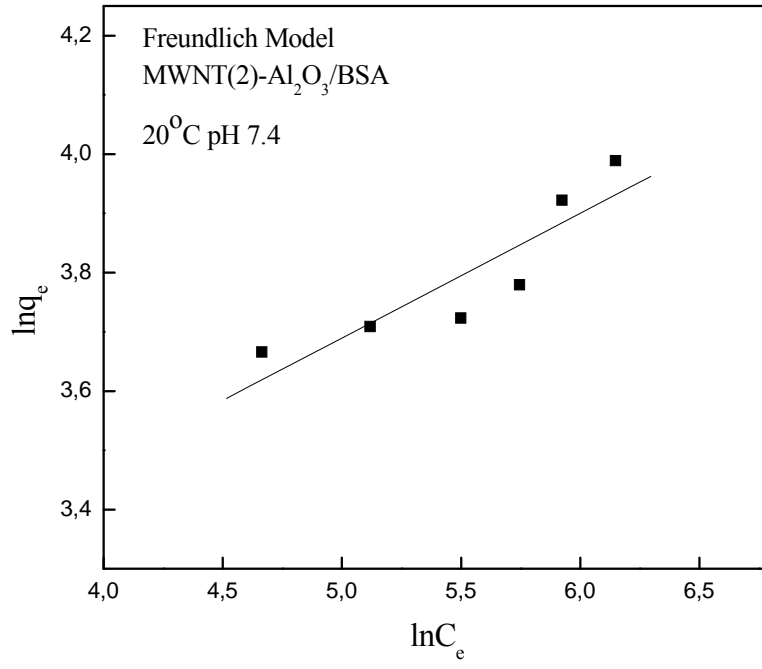




Şekil 5.90 MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 5; m<sub>ads</sub>: 2-12 g/L).



Şekil 5.91 MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 7.4; m<sub>ads</sub>: 2-12 g/L).



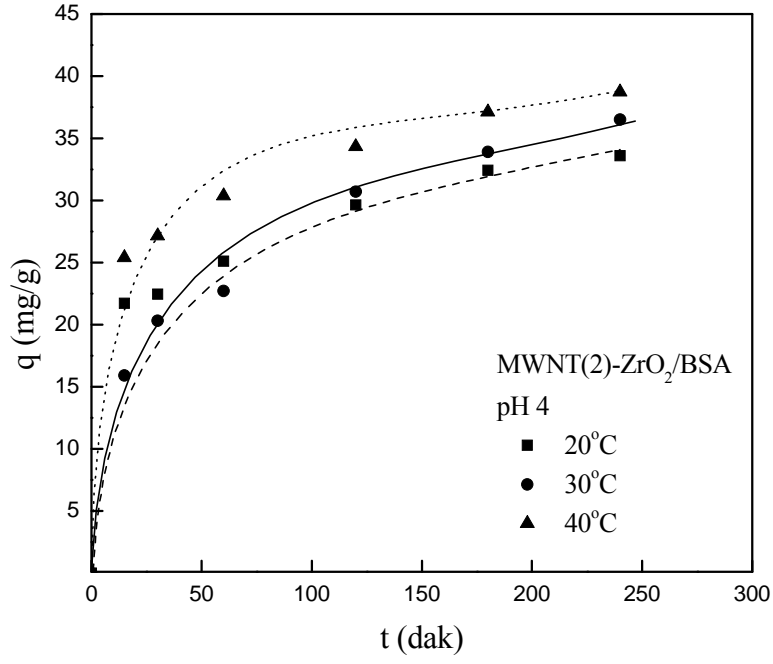
Şekil 5.92 MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4;  $m_{ads}$ : 2-12 g/L).

Çizelge 5.6 MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm model parametreleri.

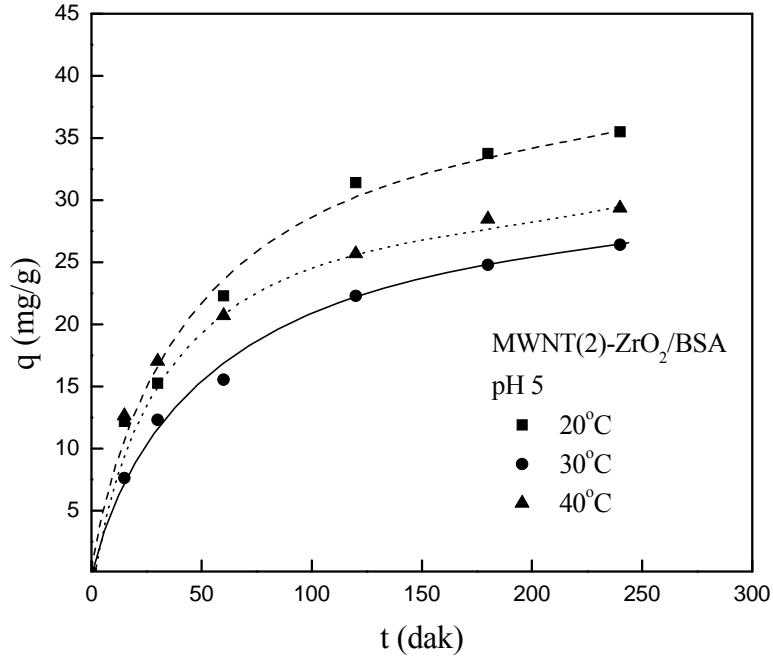
İzoterm Modelleri	pH 4			pH 5			pH 7.4		
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
$Q_0$ (mg/g)	47.2	49.0	55.6	46.7	67.6	80.7	53.5	60.0	76.3
$b$	0.021	0.077	0.022	0.029	0.014	0.024	0.023	0.048	0.062
$r^2$	0.63	0.75	0.58	0.69	0.71	0.85	0.67	0.96	0.85
$K_f$	13.6	29.4	32.9	17.1	10.2	15.8	14.0	25.2	30.0
$1/n$	0.190	0.077	0.070	0.150	0.294	0.268	0.210	0.137	0.160
$r^2$	0.74	0.83	0.56	0.81	0.71	0.86	0.81	0.99	0.96

#### 5.4.7 MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA

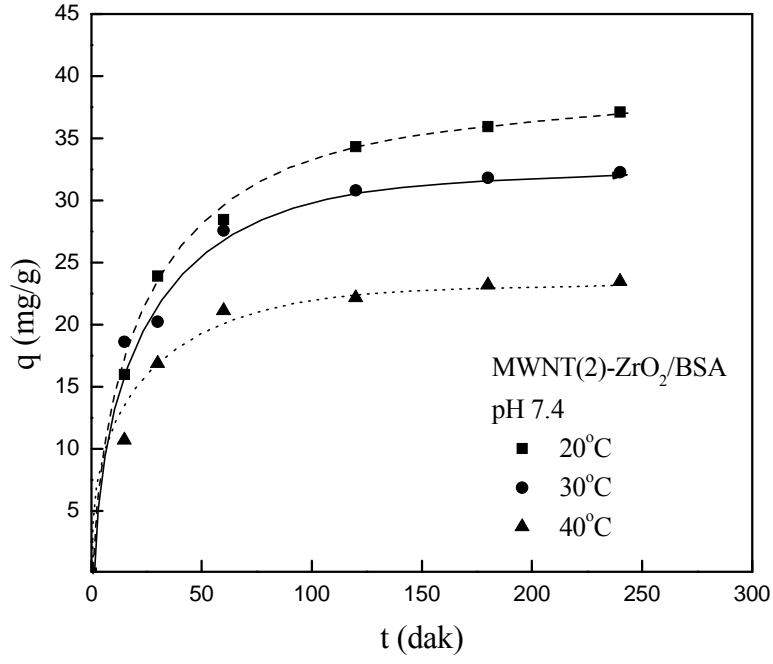
Farklı pH'larda MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyon sistemi için çizilen deneysel izoterm eğrileri Şekil 5.93-5.95'te, Langmuir ve Freundlich izoterm model grafikleri Şekil 5.96-101'de, modellere ait parametreler ve  $r^2$  değerleri de Çizelge 5.7'de verilmiştir. MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyon sisteminin pH 7.4 için 20°C'de, pH 4 ve 5 için ise tüm sıcaklıklarda hem Langmuir, hem de Freundlich modeli ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Çizelge 5.7'den pH 4 ortamında sıcaklık arttıkça, pH 5'te ise sıcaklık azaldıkça Langmuir modeli parametresi olan  $Q_0$  değerlerinin arttığı görülmektedir.  $Q_0$  değerleri 20, 30 ve 40°C sıcaklıklar için sırayla pH 4 için 55.0 mg/g, 97.0 mg/g ve 273.0 mg/g; pH 5 için 54.0 mg/g, 45.0 mg/g ve 45.0 mg/g; pH 7.4 için ise 20°C'de 47.6 mg/g olarak elde edilmiştir. pH 4, 5 ve 7.4 ortamlarında farklı sıcaklıklar için elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında, BSA'nın MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub> yüzeyinde adsorplanma miktarı pH 4 ortamında daha fazladır. MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>'in maksimum adsorpsiyon kapasitesine pH 4 ve 40°C'de (273 mg/g) sahip olduğu bulunmuştur. Langmuir modeline ait  $r^2$  değerleri incelendiğinde, pH 4 ve 7.4'te sıcaklığın azalmasıyla, pH 5'te ise sıcaklığın artmasıyla en yüksek değere sahip olmuştur. Bu MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyon sisteminin Langmuir modeli ile en iyi uyumunun pH 4 ve 7.4 için 20°C'de, pH 5 için de 40°C'de olduğunu gösterir. Tüm pH ortamlarında Langmuir modeli  $r^2$  değerleri açısından incelendiğinde, pH 4 ortamında deneysel denge verileri ile daha uyumlu olduğu bulunmuştur. Çizelge 5.7'de Freundlich parametresi  $K_f$  değerlerinin pH 4, 5 ve 7.4'te sıcaklık arttıkça azaldığı görülmektedir.  $1/n$  değerleri ise pH 4 ve 7.4 ortamlarında sıcaklık azaldıkça, pH 5 ortamında da sıcaklık arttıkça 0'a yaklaşmıştır. Freundlich modeline göre bu ortamlarda MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub> yüzeyine adsorplanan proteinin yoğunluğu ve yüzeyin heterojenliği artmıştır. Freundlich modeli için tüm pH ve sıcaklıklarda elde edilen  $r^2$  değerleri karşılaştırıldığında, pH 4 ve 7.4'te düşük sıcaklıkta pH 5'te ise yüksek sıcaklıkta en yüksek değere sahip olmuştur. Deneysel denge verilerinin hem Langmuir ( $r^2$  0.94), hem de Freundlich ( $r^2$  0.96) modeli ile en iyi uyumu pH 4 ve 20°C'de gösterdiği bulunmuştur.



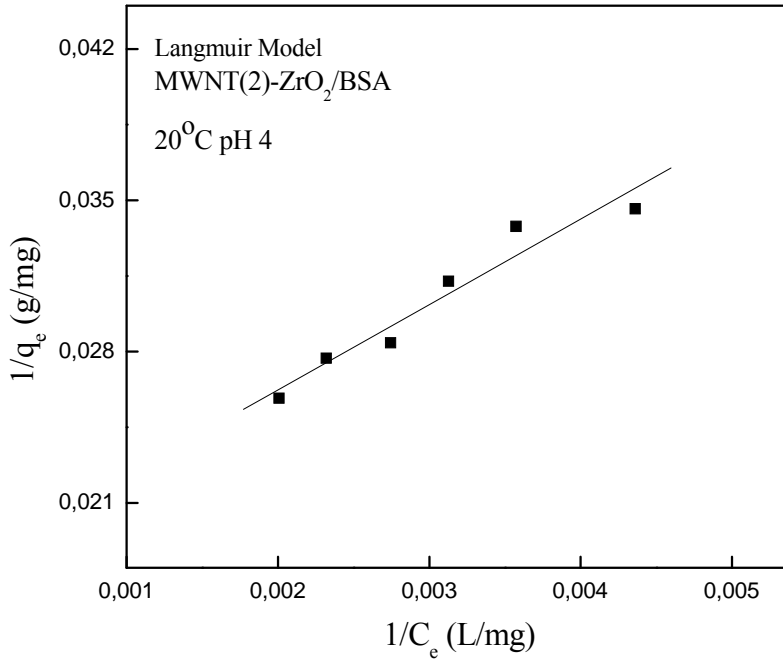
Şekil 5.93 MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{ads}$ : 8 g/L).



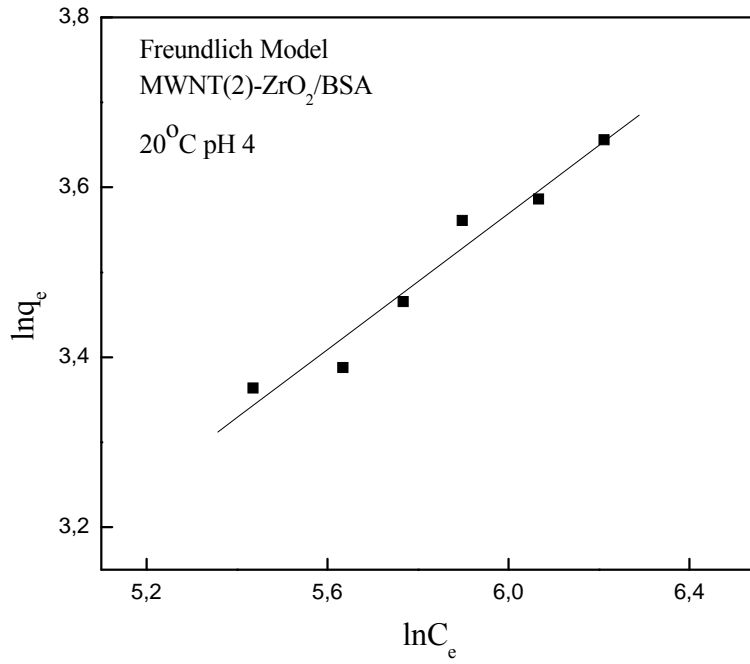
Şekil 5.94 MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{ads}$ : 8 g/L).



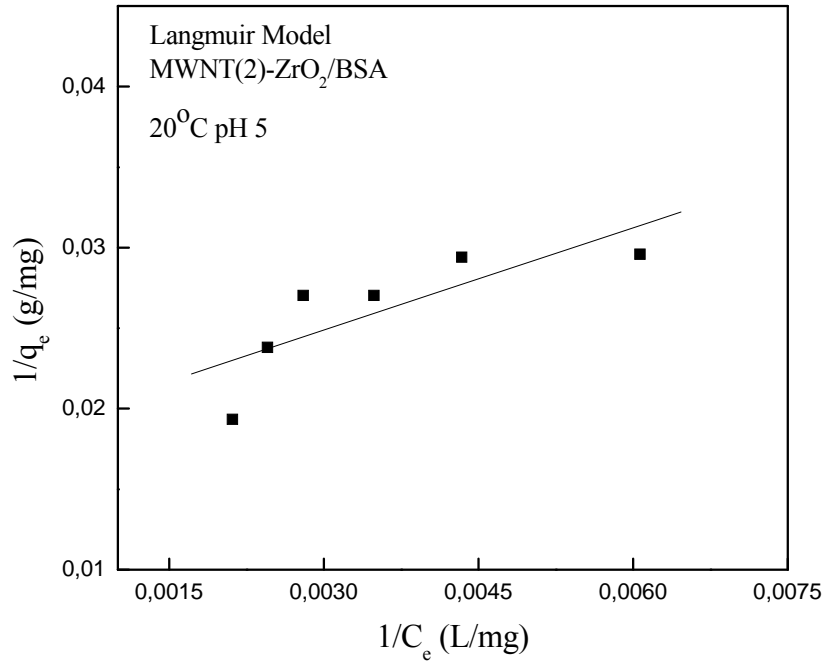
Şekil 5.95 MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 7.4; m<sub>ads</sub>: 8 g/L).



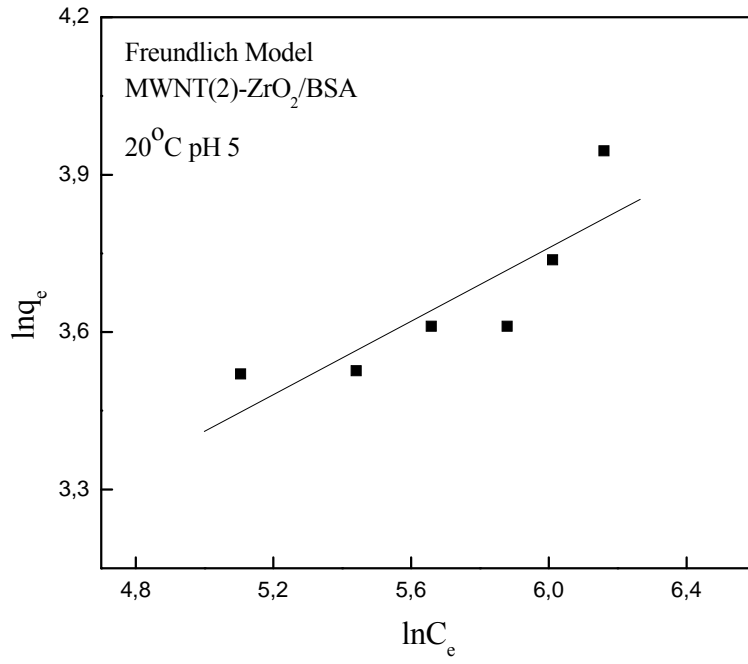
Şekil 5.96 MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 4; m<sub>ads</sub>: 2-12 g/L).



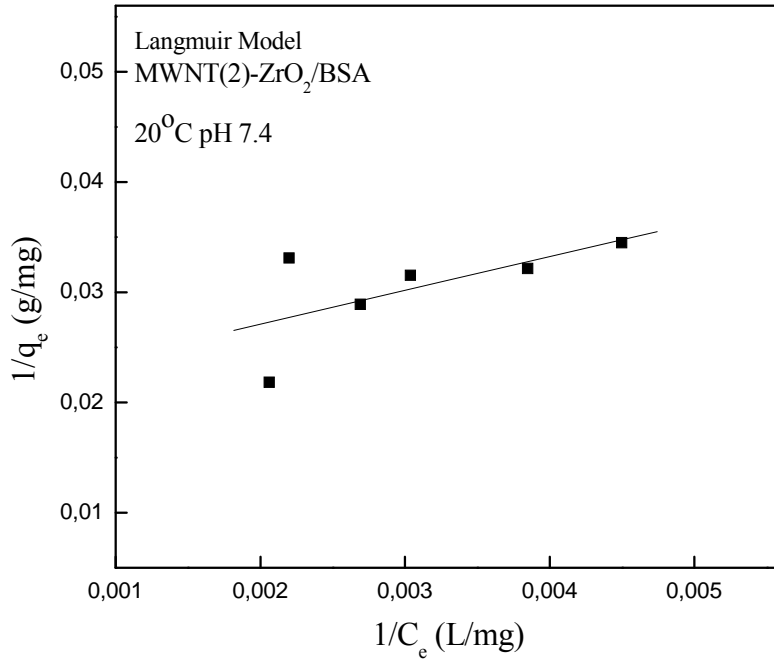
Şekil 5.97 MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 4; m<sub>ads</sub>: 2-12 g/L).



Şekil 5.98 MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 5; m<sub>ads</sub>: 2-12 g/L).

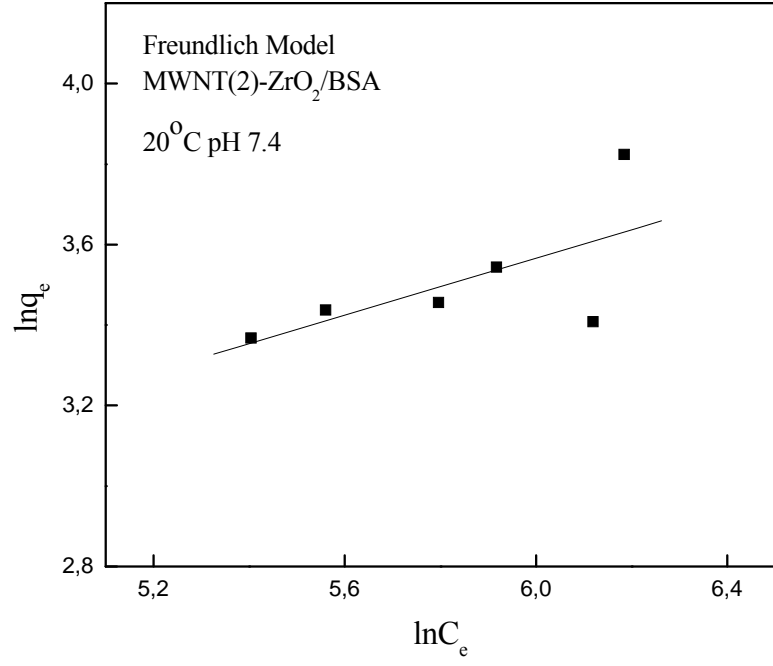


Şekil 5.99 MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{ads}$ : 2-12 g/L).



Şekil 5.100 MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4;  $m_{ads}$ : 2-12 g/L).





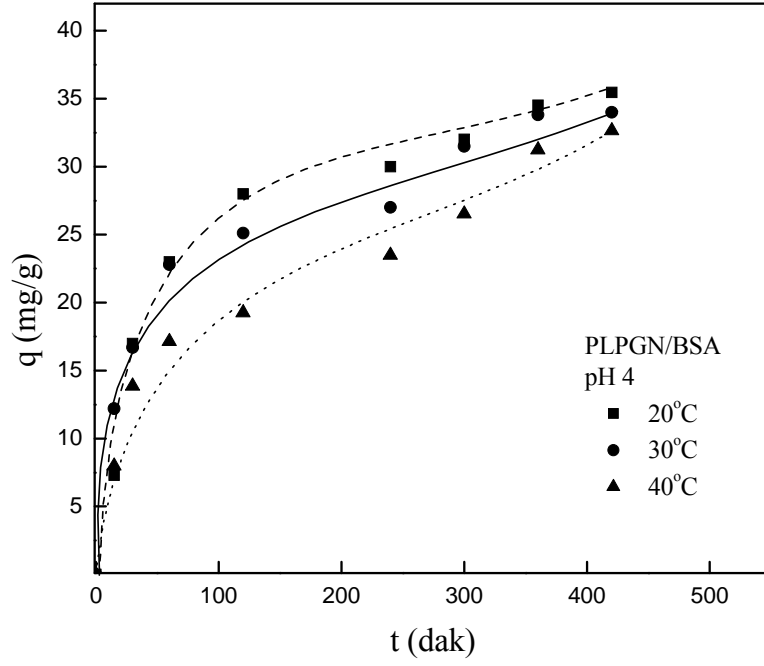
Şekil 5.101 MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4;  $m_{ads}$ : 2-12 g/L).

Çizelge 5.7 MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm model parametreleri.

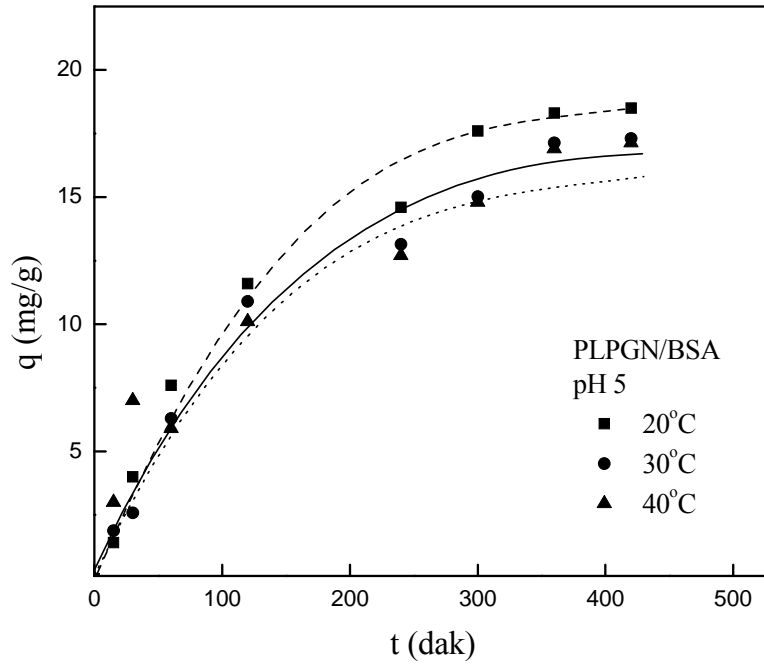
İzoterm Modelleri	pH 4			pH 5			pH 7.4		
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
<i>Q<sub>0</sub></i> (mg/g)	55.0	97.0	273.0	54.0	45.0	45.0	47.6	30.5	22.0
<i>b</i>	0.0046	0.0014	0.0006	0.0088	0.0076	0.0071	0.0068	-0.030	-0.0006
<i>r</i> <sup>2</sup>	0.94	0.83	0.88	0.64	0.66	0.83	0.42	0.41	0.40
<i>K<sub>f</sub></i>	3.21	0.39	0.20	5.28	4.86	4.85	4.22	97.5	127.7
<i>1/n</i>	0.400	0.750	0.940	0.350	0.324	0.322	0.353	-0.17	-0.268
<i>r</i> <sup>2</sup>	0.96	0.85	0.88	0.74	0.74	0.88	0.42	0.56	0.44

#### 5.4.8 PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA

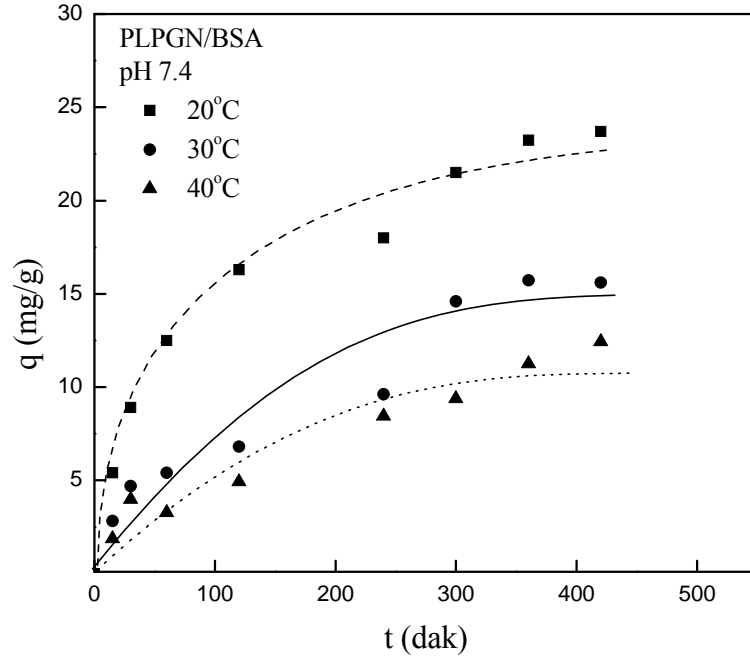
Şekil 5.102-104'te BSA'nın PLa-PEG-NH<sub>2</sub> üzerindeki adsorpsiyonu için pH 4, 5 ve 7.4'te 20, 30 ve 40°C sıcaklıklar için elde edilen deneysel protein adsorpsiyon miktarlarının zamanla değişimi verilmiştir. Şekil 5.105-5.110'da ise deneysel denge verileri ( $q_e$  ve  $C_e$ ) Langmuir ve Freundlich modelleri ile karşılaştırılmış; pH 4 ve 5'te tüm sıcaklıklarda, pH 7.4 ortamında 20°C'de deneysel verilerin hem Langmuir, hem de Freundlich modeli ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Langmuir ve Freundlich modellerine ait doğrusal grafiklerin eğim ve kesim noktalarından elde edilen model parametreleri ve  $r^2$  değerleri Çizelge 5.8'de verilmiştir. Langmuir model sabiti  $Q_0$  değerleri her üç pH ortamında da sıcaklık azaldıkça artmıştır. 20, 30 ve 40°C'de  $Q_0$  değerleri sırayla pH 4 için 113.6 mg/g, 86.2 mg/g ve 60.8 mg/g; pH 5 için 60.2 mg/g, 35.0 mg/g ve 21.2 mg/g; pH 7.4 ve 20°C içinse 27.1 mg/g'dir. PLa-PEG-NH<sub>2</sub> polimer yüzeyinin maksimum protein adsorplama kapasitesi için optimum şartların pH 4'te 20°C olduğu bulunmuştur. Çizelge 5.8'den, Freundlich model parametrelerinden  $K_f$  değerleri, pH 4 ve 5 ortamlarında sıcaklık artışı ile artarken  $1/n$  değerleri ise azalmaktadır.  $1/n$  değerleri tüm pH ortamlarında  $0 < 1/n < 1$  aralığındadır. Bu sonuç, Freundlich modeline göre verilen pH ortamlarında yüksek sıcaklıkların BSA adsorpsiyonu için uygun olduğunu göstermektedir. Çizelgede modellere ait  $r^2$  değerlerinin sırayla Langmuir modeli için pH 4'te 0.88-0.97, pH 5'te 0.88-0.91 ve pH 7.4'te ise 0.64 (20°C); Freundlich modeli için de pH 4'te 0.88-0.97, pH 5'te 0.88-0.91 ve pH 7.4'te ise 0.66 (20°C) aralığında olduğu görülmektedir. PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyon sistemi için elde edilen deneysel denge verileri pH 4 ve 20°C'de ( $r^2$  değerleri 1'e daha yakın olduğundan) Langmuir ve Freundlich modelleri ile en iyi uyumu sağlamıştır. Tüm pH ve sıcaklık ortamlarında PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyon sistemine ait  $r^2$  değerleri karşılaştırıldığında, en iyi uyumun hem Langmuir, hem de Freundlich modeli ile sağlandığı bulunmuştur.



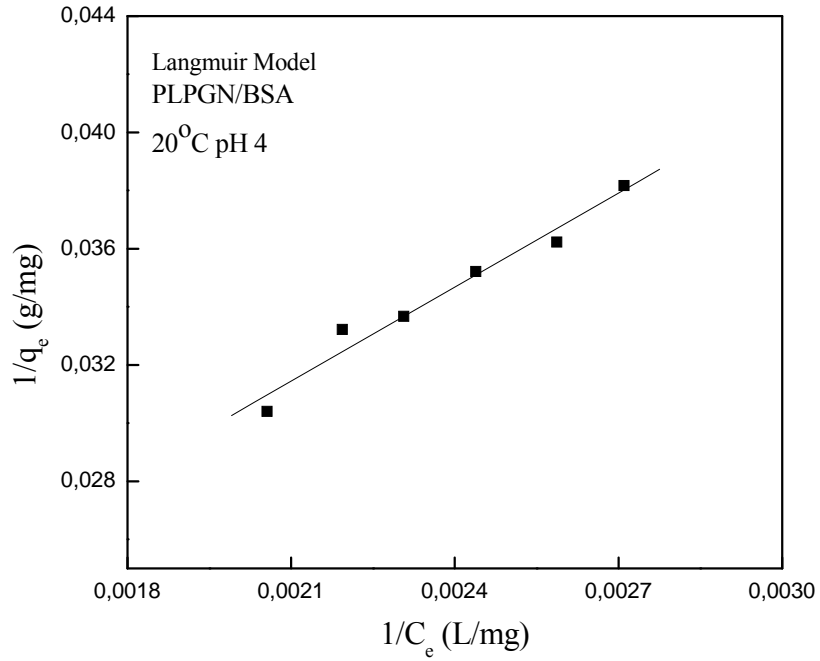
Şekil 5.102 PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{ads}$ : 5 g/L).



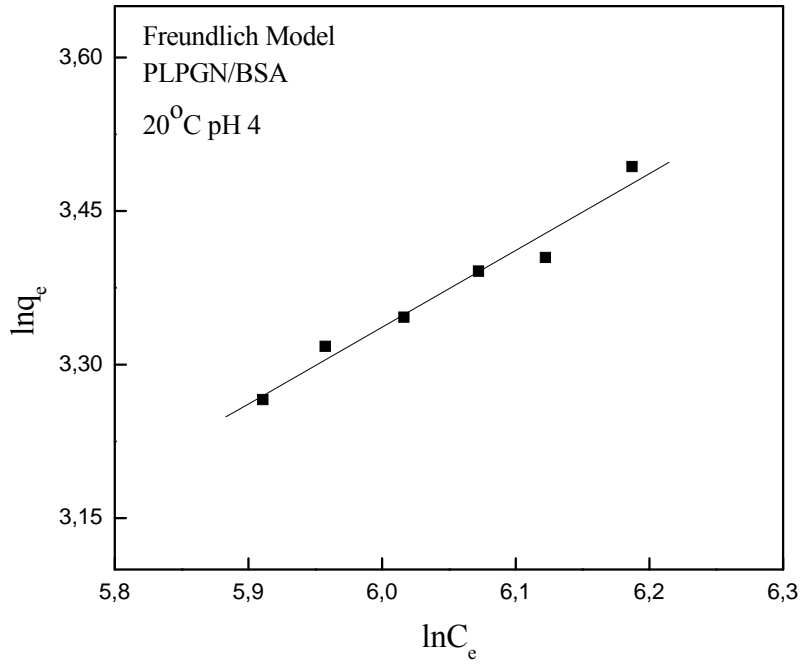
Şekil 5.103 PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{ads}$ : 5 g/L).



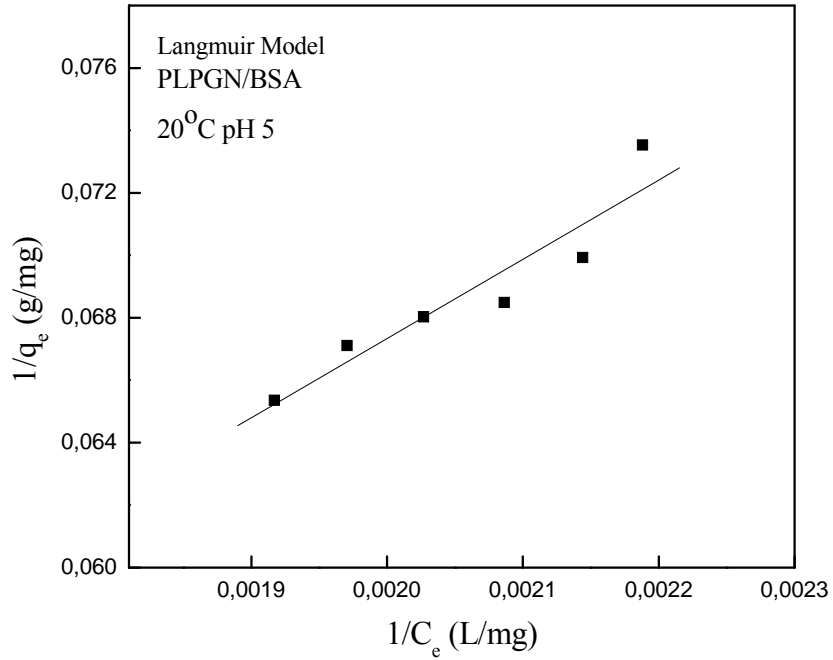
Şekil 5.104 PLPGN/BSA adsorpsiyonu için deneysel izoterm eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4;  $m_{ads}$ : 5 g/L).



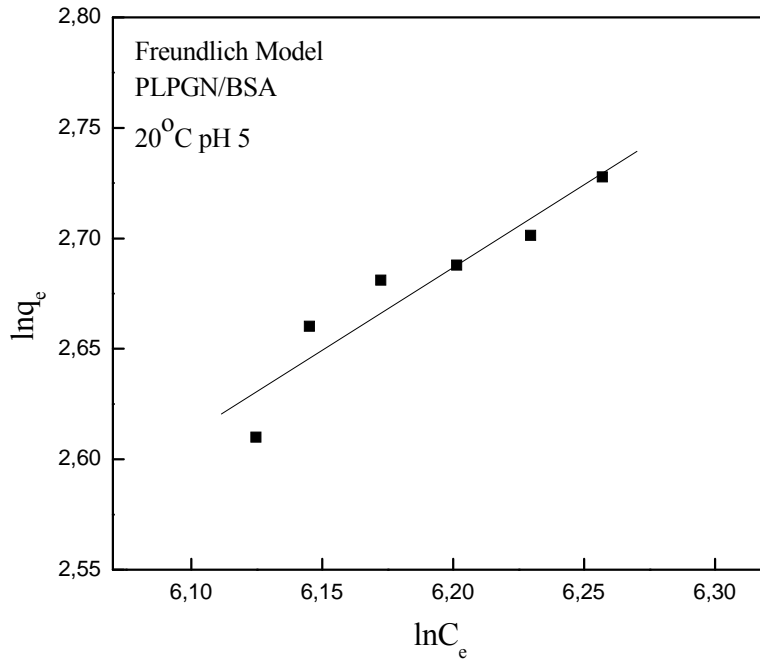
Şekil 5.105 PLPGN/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{ads}$ : 2-7 g/L).



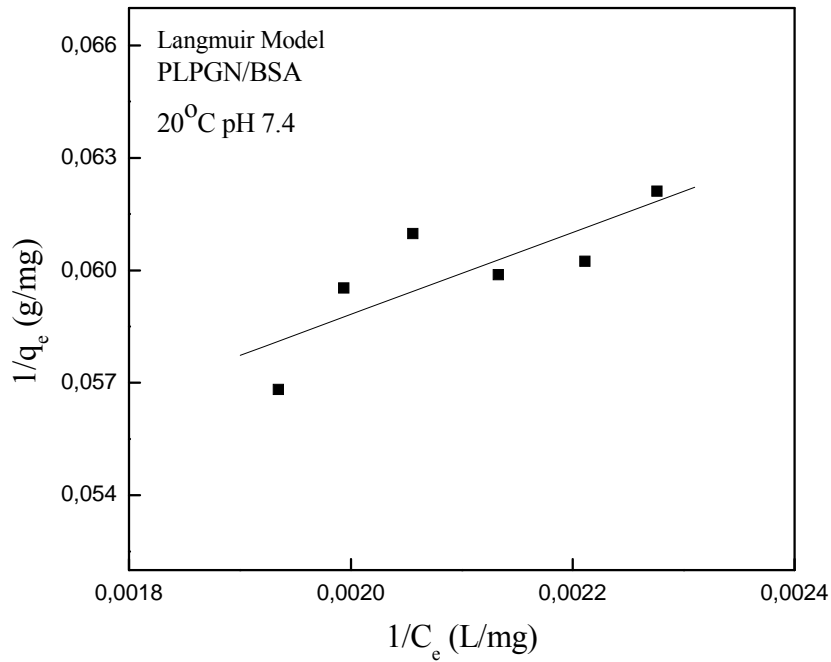
Şekil 5.106 PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{ads}$ : 2-7 g/L).



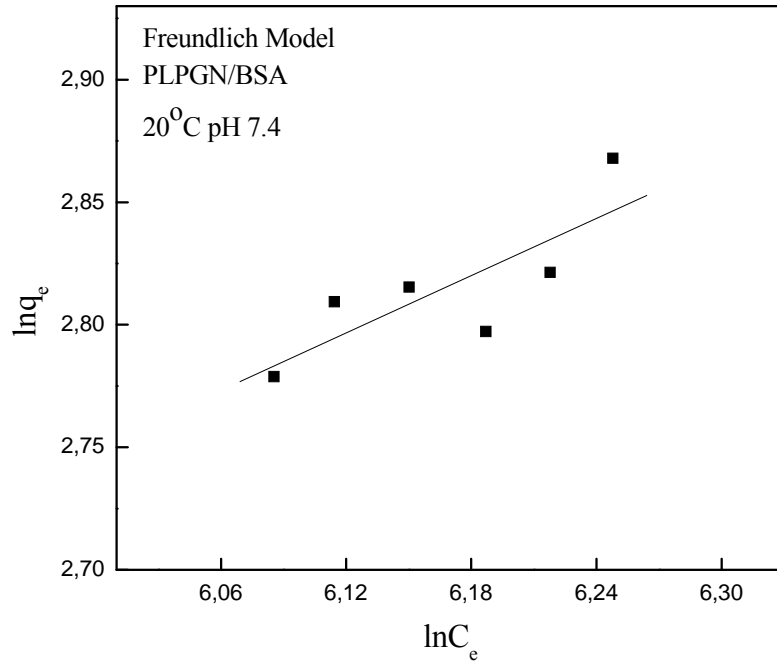
Şekil 5.107 PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{ads}$ : 2-7 g/L).



Şekil 5.108 PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{ads}$ : 2-7 g/L).



Şekil 5.109 PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4;  $m_{ads}$ : 2-7 g/L).



Şekil 5.110 PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 7.4; m<sub>ads</sub>: 2-7 g/L).



Çizelge 5.8 PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm model parametreleri.

İzoterm Modelleri	pH 4			pH 5			pH 7.4		
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
$Q_0$ (mg/g)	113.6	86.2	60.8	60.2	35.0	21.2	27.1		
$b$	0.0008	0.0012	0.0019	0.00065	0.0023	0.0029	0.0034	-	-
$r^2$	0.97	0.94	0.88	0.88	0.91	0.91	0.64		
$K_f$	0.31	0.51	1.05	0.14	0.99	0.98	1.51		
$1/n$	0.750	0.672	0.538	0.749	0.473	0.410	0.389	-	-
$r^2$	0.97	0.94	0.88	0.88	0.90	0.91	0.66		

#### 5.4.9 Protein Adsorplama Kapasitelerinin Karşılaştırılması

Şekil 5.111-5.113'te, adsorbent olarak seçilen  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , SWNT, MWNT(1), MWNT(2) MWNT(2)- $Al_2O_3$ , MWNT(2)- $ZrO_2$  ve PLa-PEG-NH<sub>2</sub>'nin farklı pH ve sıcaklıklardaki maksimum protein adsorplama kapasiteleri ( $Q_0$ ) karşılaştırılmıştır. Şekil 5.111 incelendiğinde, pH 4'te  $Al_2O_3$  üzerine BSA adsorpsiyon deneylerinden adsorpsiyon kapasitesi elde edilememiştir. Geriye kalan adsorbentler karşılaştırıldığında,  $ZrO_2$ , SWNT, MWNT(1), MWNT(2) MWNT(2)- $Al_2O_3$  ve MWNT(2)- $ZrO_2$ 'in sıcaklık arttıkça protein adsorplama kapasiteleri artarken PLa-PEG-NH<sub>2</sub>'nin protein adsorplama kapasitesi azalmıştır.  $ZrO_2$ , SWNT, MWNT(1), MWNT(2), MWNT(2)- $Al_2O_3$ , MWNT(2)- $ZrO_2$  ve PLa-PEG-NH<sub>2</sub>'nin maksimum BSA adsorplama kapasiteleri karşılaştırıldığında ise en düşük kapasitenin  $ZrO_2$ 'e en yüksek kapasitenin de MWNT(2)'e ait olduğu görülmektedir. pH 4 için maksimum BSA adsorplama kapasitelerine göre adsorbentler MWNT(2) > SWNT > MWNT(2)- $ZrO_2$  > MWNT(1) > PLa-PEG-NH<sub>2</sub> > MWNT(2)- $Al_2O_3$  >  $ZrO_2$  şeklinde sıralanabilir. Saflık oranı yüksek olan MWNT(2)'nin saflık oranı düşük MWNT(1)'den adsorplama kapasitesinin daha yüksek olması karbon nanotüplerin karbon içeriğinin arttıkça protein adsorplama kapasitesinin de arttığını göstermiştir. Ayrıca metal oksitler ile MWNT(2)'in kimyasal modifiye işleminden sonra elde edilen MWNT(2)- $Al_2O_3$  ile MWNT(2)- $ZrO_2$  kompozitlerinin BSA adsorplama kapasitelerinin  $Al_2O_3$  ve  $ZrO_2$ 'e göre daha fazla olduğu da görülmektedir.

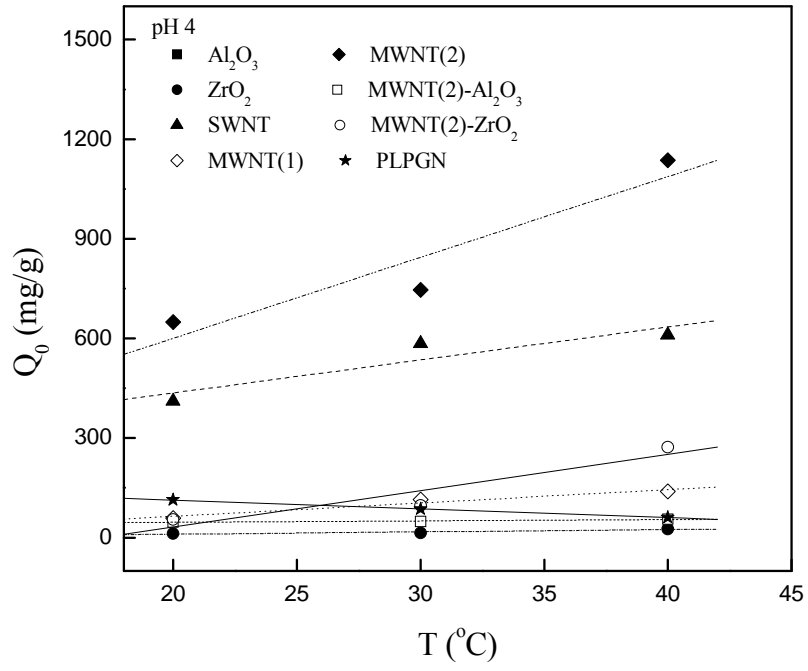
pH 5 için verilen Şekil 5.112'de tüm adsorbentler için adsorplama kapasitelerinin elde edildiği görülmektedir. Bu pH'da  $Al_2O_3$ , MWNT(2)- $ZrO_2$  ve PLa-PEG-NH<sub>2</sub> için sıcaklık azaldıkça,  $ZrO_2$ , SWNT, MWNT(1), MWNT(2) ve MWNT(2)- $Al_2O_3$  adsorbentleri için de sıcaklık arttıkça protein adsorplama kapasiteleri artmıştır. pH 5 için adsorbentlerin maksimum BSA adsorplama kapasiteleri karşılaştırıldığında, MWNT(2) > SWNT > MWNT(1) >  $Al_2O_3$  > MWNT(2)- $Al_2O_3$  > PLa-PEG-NH<sub>2</sub> > MWNT(2)- $ZrO_2$  >  $ZrO_2$  olduğu görülmektedir. pH 5 ortamında  $Al_2O_3$ 'in karbon nanotüplerle kimyasal modifikasyonu sonrası protein adsorplama kapasitesi hemen hemen aynı kalırken,  $ZrO_2$  ve MWNT(2)'den elde edilen MWNT(2)- $ZrO_2$ 'in protein adsorplama kapasitesi artmıştır.

Şekil 5.113'te pH 7.4 için farklı sıcaklıklardaki adsorplama kapasiteleri verilmiştir. pH 7.4'te  $Al_2O_3$  için tüm sıcaklıklarda, PLa-PEG-NH<sub>2</sub> içinse 30 ve 40°C'de protein adsorplama kapasitesi elde edilememiştir. pH 7.4'te MWNT(2)- $ZrO_2$ , PLa-PEG-NH<sub>2</sub> ve MWNT(2)'nin diğer düşük pH'ların aksine sıcaklıkla adsorplama kapasitesi azalmış, diğer adsorbentlerin ise

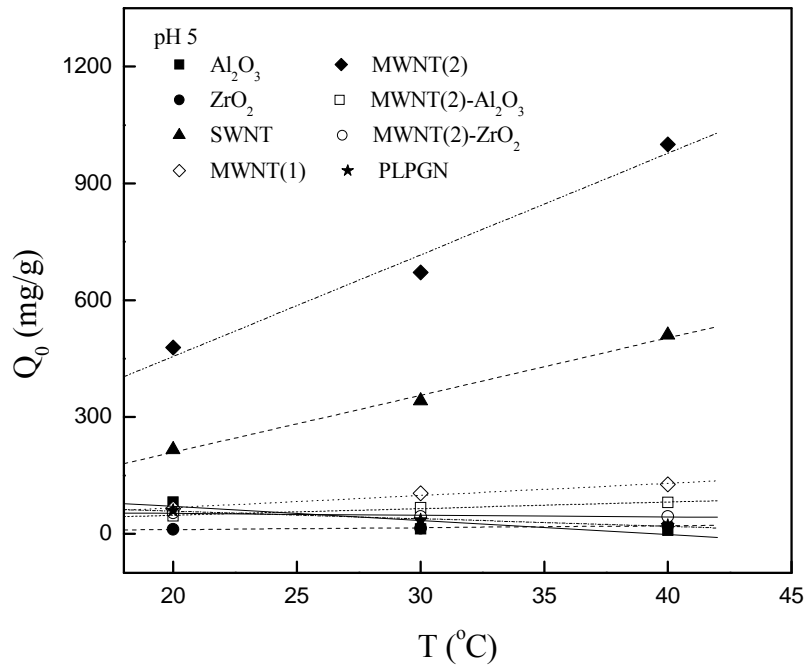
az da olsa artmıştır. Yine en düşük adsorplama kapasitesi  $ZrO_2$ 'dir. Maksimum protein adsorplama kapasitelerine göre genel bir sıralama  $MWNT(2) > SWNT > MWNT(2)-Al_2O_3 > MWNT(1) > MWNT(2)-ZrO_2 > PLa-PEG-NH_2 > ZrO_2$  şeklinde yapılabilir.

Her üç pH ortamı için maksimum protein adsorplama kapasite sıralamaları incelendiğinde, karbon içeriği yüksek olan MWNT(2) ile SWNT'nin en yüksek kapasitelere sahip olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni MWNT(2) ( $205.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ve SWNT'nin ( $191.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) yüzey alanlarının diğer adsorbentlere oranla daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, metal oksitlerin protein adsorplama kapasitelerinin karbon nanotüplere göre çok çok düşük olduğu da tespit edilmiştir. Bununla birlikte, pH 4 ve 5'de olduğu gibi pH 7.4'te de karbon nanotüplerle metal oksitlerin kimyasal modifikasyonu sonucu elde edilen kompozitlerin BSA adsorplama kapasitelerinin metal oksitlere göre daha fazla olduğu bulunmuştur.  $ZrO_2$  ( $5.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ve  $Al_2O_3$ 'ün ( $161.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) yüzey alanları da MWNT(2) ( $205.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ile kimyasal modifikasyonları sonrası (MWNT(2)- $Al_2O_3$  için  $178.9 \text{ m}^2/\text{g}$  ve MWNT(2)- $ZrO_2$  için  $142 \text{ m}^2/\text{g}$ ) büyük ölçüde artmıştır. Yüzey alanlarındaki bu artış ile birlikte protein adsorplama kapasiteleri de artmıştır.

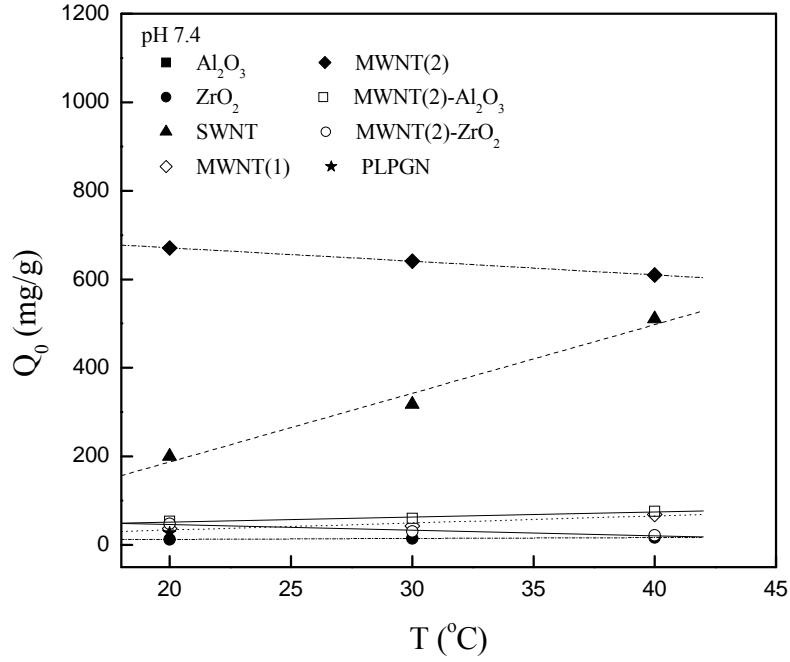
PLa-PEG-NH<sub>2</sub> için pH 4, 5 ve 7.4'teki adsorpsiyon kapasiteleri diğer adsorbentler ile karşılaştırıldığında, düşük pH ve sıcaklıklarda MWNT(2)- $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  ve MWNT(2)- $ZrO_2$  adsorbentleri ile hemen hemen aynı oranda protein adsorpladığı gözlenmiştir. PLa-PEG-NH<sub>2</sub> ( $3 \text{ m}^2/\text{g}$ ) bu adsorbentlere nispeten daha düşük yüzey alanına sahip olmasına rağmen adsorplama kapasitesinin yüksek olması, düşük pH'larda pozitif yüklü BSA ile negatif yüklü amfifilik polimer yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkin olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.111 pH 4'te adsorbentlerin sıcaklığa karşı maksimum BSA adsorplama kapasiteleri.



Şekil 5.112 pH 5'te adsorbentlerin sıcaklığa karşı maksimum BSA adsorplama kapasiteleri.



Şekil 5.113 pH 7.4'te adsorbentlerin sıcaklığa karşı maksimum BSA adsorplama kapasiteleri.

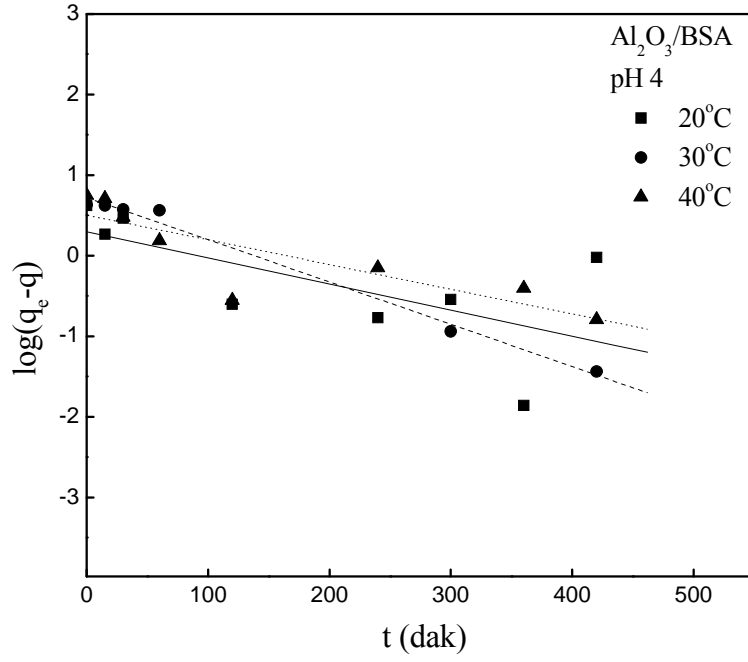
## 5.5 ADSORPSİYON KİNETİĞİ

BSA'nın çeşitli adsorbentler üzerinde adsorpsiyon mekanizmasını analiz etmek için, farklı pH ve sıcaklıkta BSA'nın başlangıç derişimi ve adsorbent miktarları sabit tutularak elde edilen deneysel hız verileri Lagergren-birinci ve pseudo-ikinci derece kinetik modelleri ile karşılaştırılmıştır. Bu modellere ait parametreler Eşitlik 2.6 ve 2.7'de verilen denklemlerden hesaplanmıştır. Denklemlerden,  $\log(q_e - q)$ 'e karşı çizilen zaman grafiğinin eğiminden birinci derece hız sabiti  $k_1$ , kesim noktasından dengedeki protein adsorplama kapasitesi  $q_e$  değeri;  $1/(q_e - q)$ 'e karşı zaman değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden de ikinci derece hız sabiti  $k_2$  ile kesim noktasından dengedeki protein adsorplama kapasitesi  $q_e$  değeri ve bu modellere uyumluluğu gösteren korelasyon katsayıları karesi ( $r^2$ ) elde edilmiştir.  $0 < r^2 < 1.0$  aralığında değerler alır ve  $r^2$ , 1.0'e yaklaştıkça deneysel verilerin o modelle uyumluluğu artar.

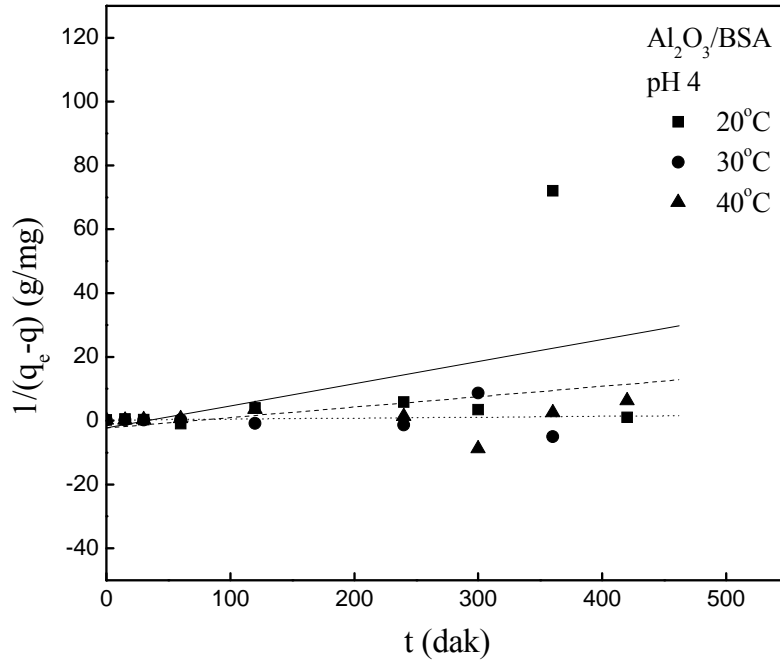
### 5.5.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzerine BSA adsorpsiyonunun birinci ve ikinci derece hız sabitlerinin elde edilmesi için adsorbent miktarı sabit tutularak pH 4, 5 ve 7.4'te farklı sıcaklıklarda zamana karşı

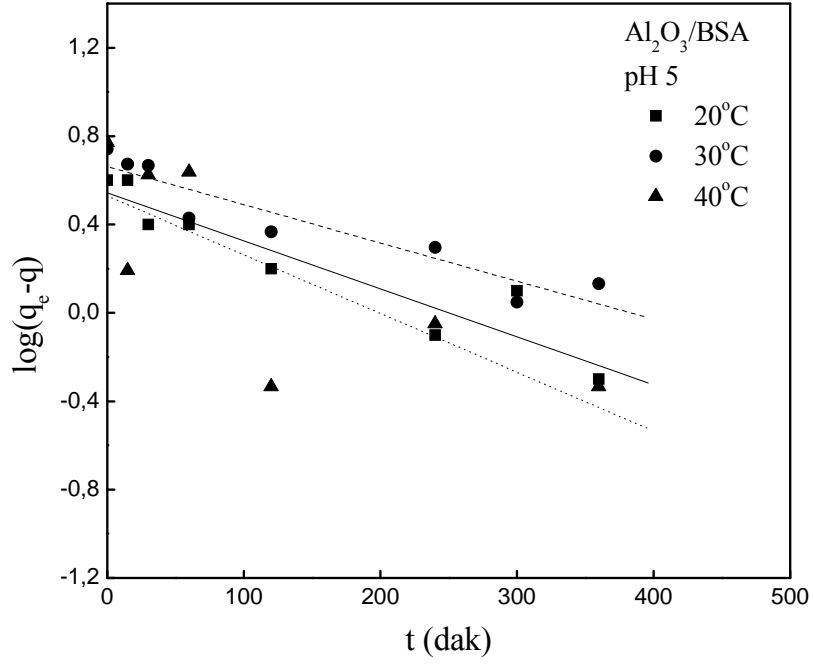
$\log(q_e - q)$  ve  $1/(q_e - q)$  değerlerinin değişimi sırayla Şekil 5.114-5.119'da; grafiklerdeki doğruların eğiminden ve kesim noktasından yararlanarak bulunan  $k_1$ ,  $k_2$  ve  $q_e$  değerleri ile korelasyon katsayıları karesi ( $r^2$ ) ve birim adsorbent ağırlığı üzerine adsorplanan protein miktarlarına ( $q$ ) karşı çizilen zaman ( $t$ ) eğrilerinden elde edilen deneysel  $q_e$  değerleri ise Çizelge 5.9'da verilmiştir.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  için verilen grafikler ve çizelge incelendiğinde,  $k_1$  değerleri pH 4 ve 5'te sıcaklık artışı ile çok fazla değişmezken, pH 7.4'te sıcaklık artışıyla artmıştır. Bu durum için sıcaklık artışı ile çözünen protein miktarının arttığı ve yüzeydeki gözeneklere difüz eden molekül sayısının arttığı söylenebilir. Ayrıca ortam pH'ı 4'ten 7.4'e artarken de  $k_1$  değerlerinin ortalamalarının hemen hemen aynı kaldığı gözlenmiştir (pH 4, 5 ve 7.4'te 20°C için  $k_1$  değerlerinin  $\pm 0.003$  1/dak kadar değiştiği bulunmuştur). Çizelge 5.6'dan  $k_2$  değerlerinin pH 5 için 40°C'de ve pH 7.4 için 30°C'de negatif değerlere sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç, bu şartlarda  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BSA}$  sisteminin ikinci derece kinetik modeline uymadığını gösterir. pH 4'te ise  $k_2$  değerleri sıcaklık arttıkça azalmıştır. Çizelge 5.3'te verilen  $k_1$  ve  $k_2$  için  $r^2$  değerleri karşılaştırıldığında, birinci derece için  $r^2$  değerlerinin pH 4'te 0.44-0.98; pH 5'te 0.58-0.88; pH 7.4 ise 0.58-0.90, ikinci derece için  $r^2$  değerlerinin ise pH 4'te 0.01-0.29; pH 5'te 0.01-0.86; pH 7.4 içinse 0.48-0.74 aralığında olduğu görülmektedir.  $k_1$  için bulunan  $r^2$  değerlerinin 1.0'e daha yakın olması, pH 4, 5 ve 7.4'te tüm sıcaklık ortamları için BSA'nın  $\text{Al}_2\text{O}_3$  üzerine adsorpsiyon hızının birinci derece kinetik modeli ile daha iyi uyum sağladığı göstermektedir. Bu sonuç literatürde Ho and McKay (1998) tarafından yapılan çalışmayla uyumlu olduğunu ve  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BSA}$  adsorpsiyon sürecinin başlangıç kısmının birinci derece sınır tabaka difüzyonu ile yürütüldüğünü ve hız sınırlayıcı basamağın kütle transferi ile oluştuğunu göstermektedir. Bununla birlikte, Çizelge 5.9'da kinetik modellerinden elde edilen  $q_e$  değerleri incelendiğinde, ikinci derece kinetik modeli için  $q_e$  değerleri elde edilememiştir. Birinci derece kinetik modelinden elde edilen  $q_e$  değerleri ile deneysel  $q_e$  değerleri karşılaştırıldığında, protein adsorplama kapasitelerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuç da,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BSA}$  sisteminin birinci derece kinetik modeli ile daha iyi uyum sağladığını göstermektedir.



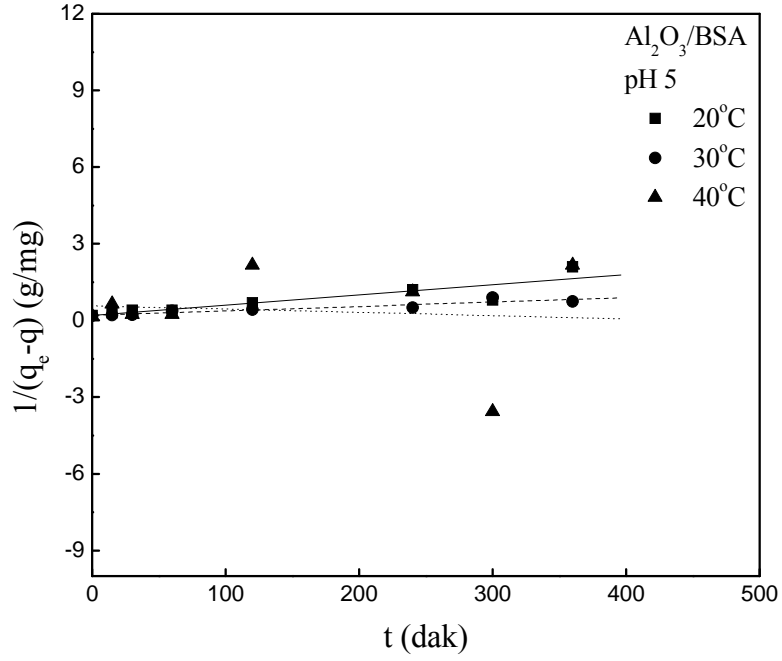
Şekil 5.114 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 4; m<sub>ads</sub>: 30 g/L).



Şekil 5.115 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 4; m<sub>ads</sub>: 30 g/L).

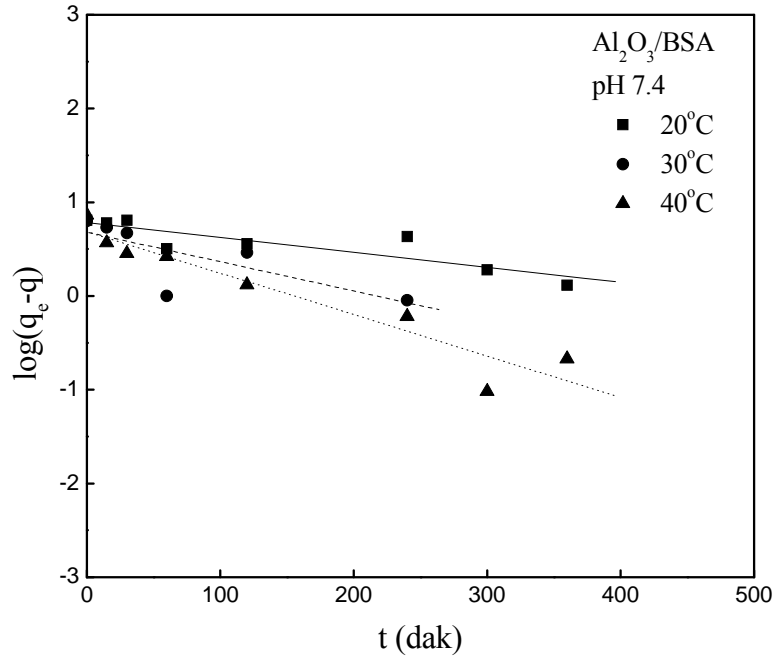


Şekil 5.116  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BSA}$  adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{\text{ads}}$ : 30 g/L).

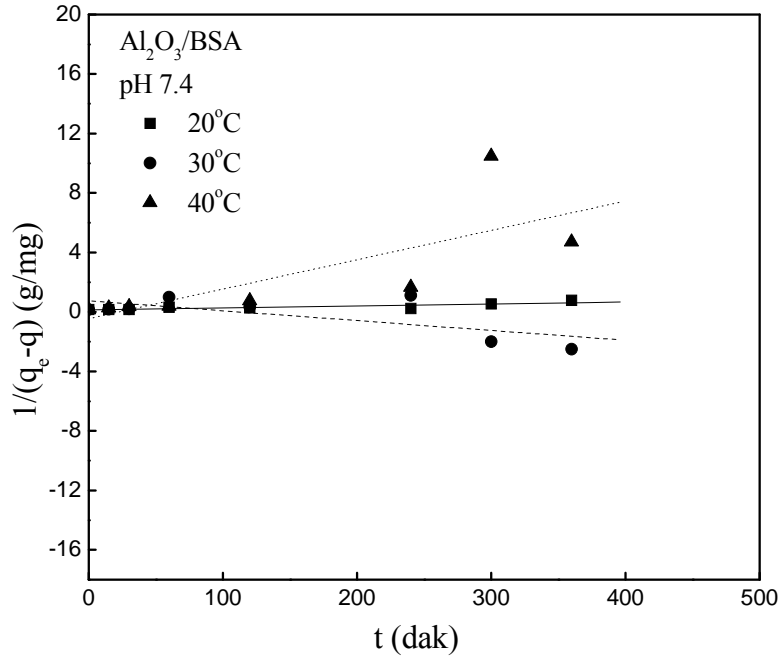


Şekil 5.117  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BSA}$  adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{\text{ads}}$ : 30 g/L).





Şekil 5.118 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4;  $m_{ads}$ : 30 g/L).



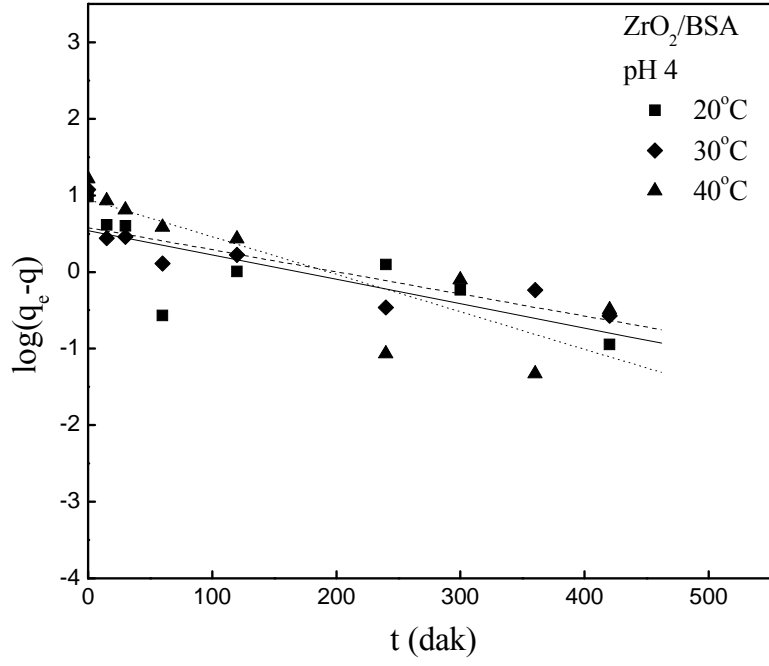
Şekil 5.119 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4;  $m_{ads}$ : 30 g/L).

Çizelge 5.9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonu için birinci ve ikinci derece kinetik model parametreleri (m<sub>ads</sub>: 30 g/L).

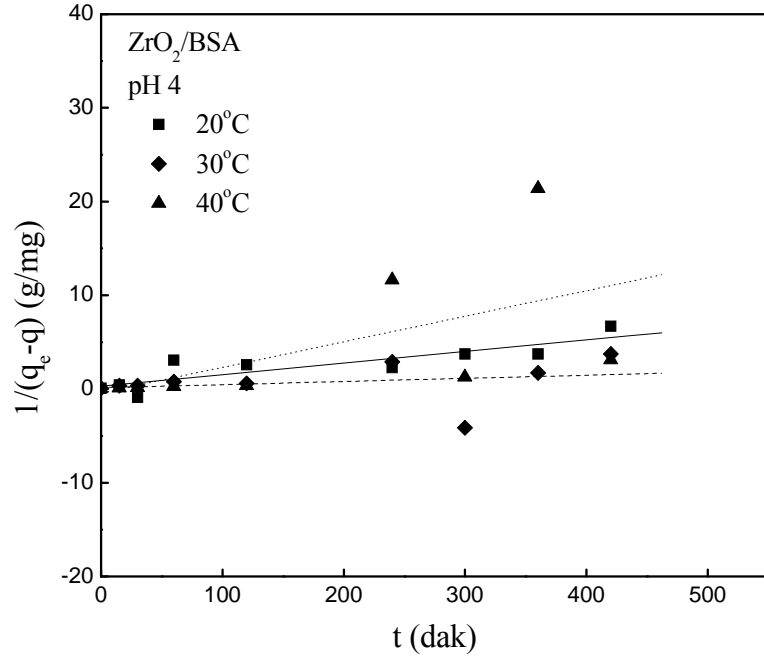
Kinetik Modelleri	pH 4			pH 5			pH 7.4		
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
<i>q<sub>e</sub> (deneysel) (mg/g)</i>	4.6	4.3	3.4	5.9	5.5	4.4	5.3	6.3	7.1
<i>q<sub>e</sub> (mg/g)</i>	6.1	4.8	4.9	4.6	3.6	3.4	2	3.3	5.2
<i>k<sub>1</sub> (1/dak)</i>	0.007	0.012	0.007	0.004	0.005	0.006	0.004	0.007	0.010
<i>r<sup>2</sup></i>	0.44	0.98	0.72	0.88	0.88	0.58	0.77	0.58	0.90
<i>k<sub>2</sub> (g/mg dak)</i>	0.069	0.033	0.003	0.004	0.002	-0.001	0.001	-0.006	0.020
<i>r<sup>2</sup></i>	0.23	0.29	0.01	0.79	0.86	0.01	0.74	0.47	0.58

### 5.5.2 ZrO<sub>2</sub>/BSA

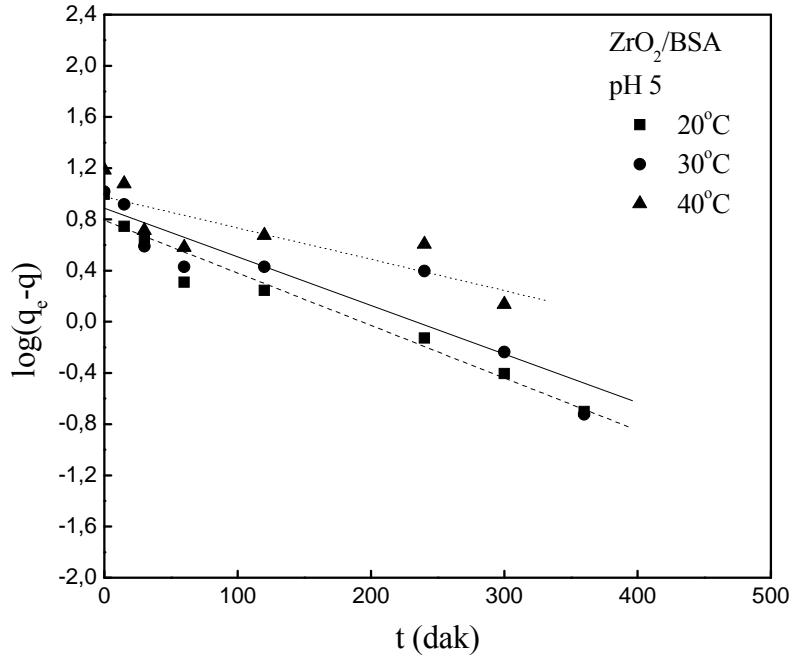
ZrO<sub>2</sub> üzerine BSA'nın adsorpsiyonunun farklı pH ve sıcaklıklar için çizilen birinci ve ikinci derece kinetik modellerinin doğrusal grafikleri Şekil 5.120-125'te görülmektedir. Çizelge 5.10'da da doğruların eğim ve kesim noktalarından hesaplanarak bulunan  $k_1$ ,  $k_2$  ve  $q_e$  ile  $r^2$  değerlerinin ve ZrO<sub>2</sub>/BSA sistemi için çizilen  $q-t$  eğrilerinden elde edilen deneysel  $q_e$  değerlerinin sıcaklıkla değişimleri verilmiştir. Çizelgeden ortam pH ve sıcaklığının değişmesiyle  $k_1$  değerlerinin çok fazla değişmediği hemen hemen aynı kaldığı bulunmuştur.  $k_2$  değerinin pH 4 ve 40°C'de negatif değere sahip olması, ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyon sisteminin bu pH ve sıcaklıkta ikinci derece kinetik modeli ile uyumlu olmadığını göstermektedir. Çizelgede  $k_1$  ve  $k_2$  için verilen  $r^2$  değerlerinin 20-40°C aralığı için sırayla, pH 4'te 0.57-0.76 ve 0.06-0.74; pH 5'te 0.70-0.96 ve 0.35-0.83; pH 7.4'te ise 0.92-0.94 ve 0.16-0.96 şeklinde olduğu görülmektedir.  $r^2$  değerleri ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonunun pH 4, 5 ve 7.4'te en iyi uyumu birinci derece kinetik modeli ile olduğunu göstermiştir. Birinci derece kinetik modelinden her bir pH ve sıcaklık için ZrO<sub>2</sub>'in protein adsorplama kapasiteleri ( $q_e$ ) elde edilmiş ve deneysel  $q_e$  değerlerine yakın olduğu bulunmuştur (Çizelge 5.10). İkinci derece kinetik modeli içinse  $q_e$  değerleri elde edilememiştir. İkinci derece kinetik modeli için  $q_e$  değerlerinin elde edilememesi ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyon sisteminin bu modelle değil birinci derece kinetik modeli ile uyumlu olduğunu yani hız sınırlayıcı basamağın adsorbent gözeneklerine doğru protein moleküllerinin yayınması ile gerçekleştiğini göstermektedir.



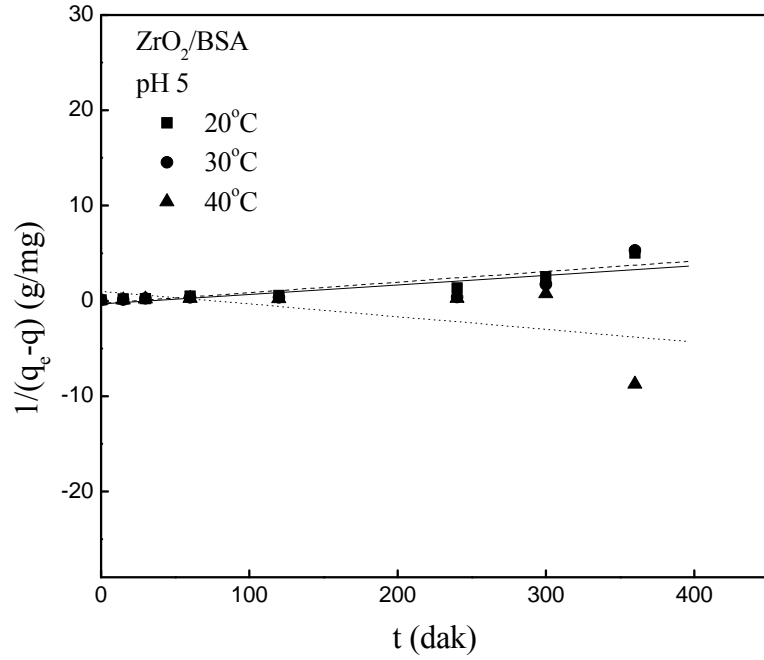
Şekil 5.120 ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 4; m<sub>ads</sub>: 30 g/L).



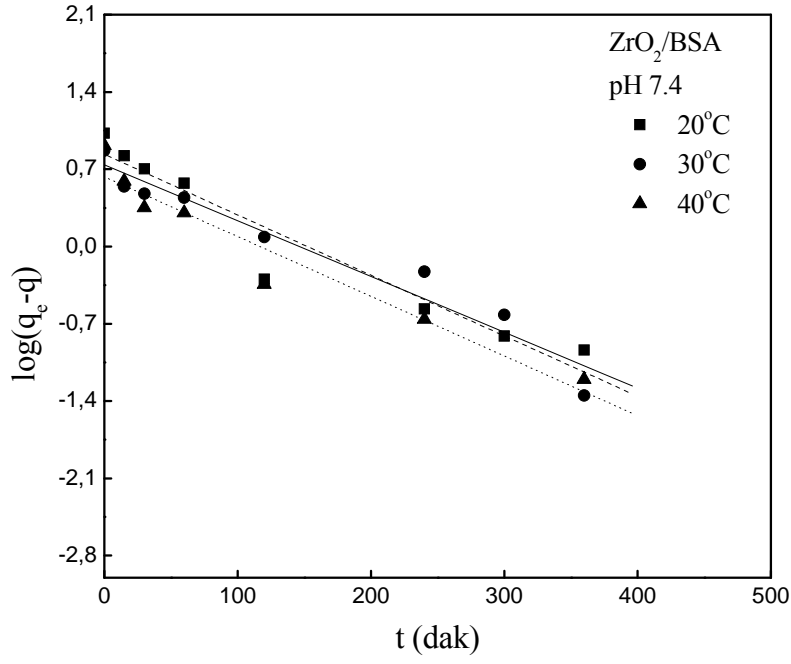
Şekil 5.121 ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 4; m<sub>ads</sub>: 30 g/L).



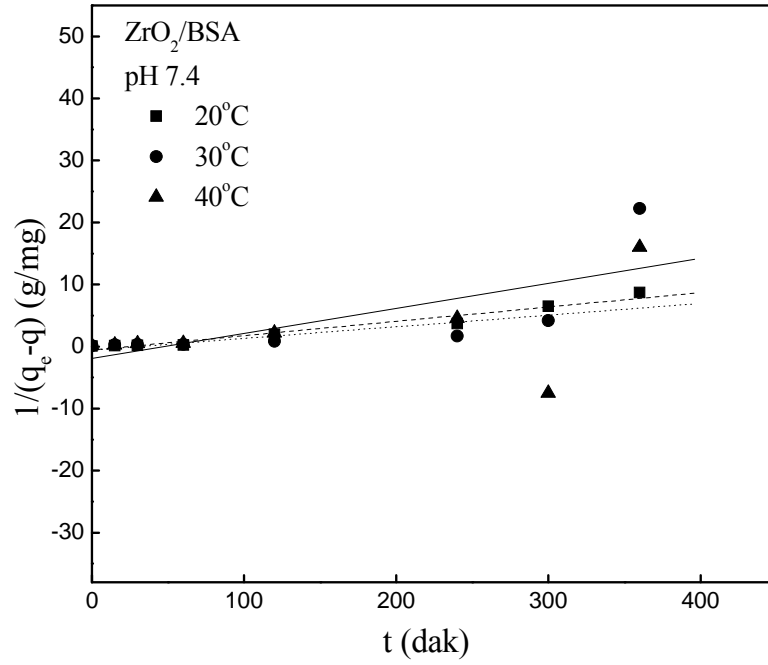
Şekil 5.122 ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 5; m<sub>ads</sub>: 30 g/L).



Şekil 5.123 ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 5; m<sub>ads</sub>: 30 g/L).



Şekil 5.124 ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 7.4; m<sub>ads</sub>: 30 g/L).



Şekil 5.125 ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 7.4; m<sub>ads</sub>: 30 g/L).

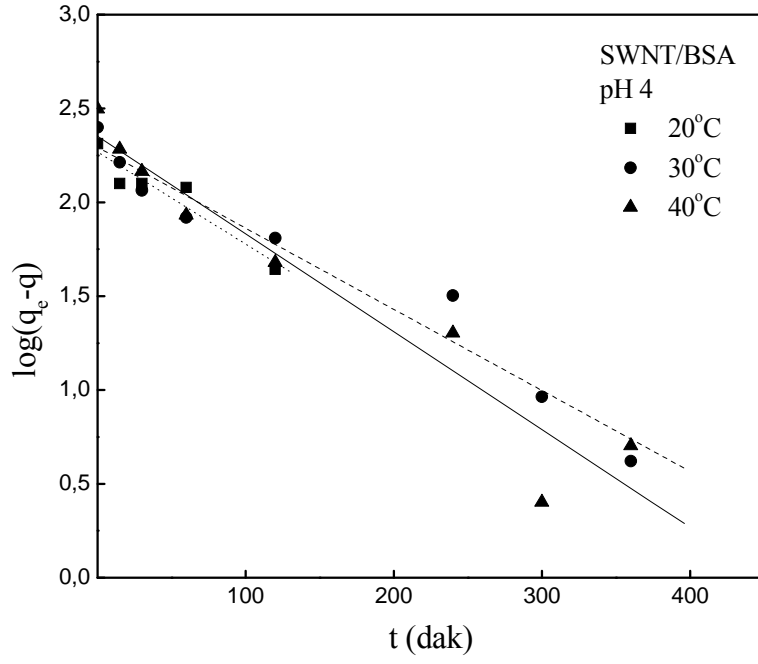
Çizelge 5.10 ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için birinci ve ikinci derece kinetik parametreleri (m<sub>ads</sub>: 30 g/L).

Kinetik Modelleri	pH 4			pH 5			pH 7.4		
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
<i>q<sub>e</sub> (deneysel) (mg/g)</i>	9.6	11.9	16.1	9.9	10.4	15.2	10.6	7.4	8.2
<i>q<sub>e</sub> (mg/g)</i>	3.5	3.8	9	6.2	7.7	9.5	6.8	5.5	4.3
<i>k<sub>1</sub> (1/dak)</i>	0.0073	0.0067	0.011	0.0094	0.0088	0.0056	0.013	0.0011	0.012
<i>r<sup>2</sup></i>	0.57	0.75	0.76	0.96	0.85	0.70	0.92	0.94	0.94
<i>k<sub>2</sub> (g/mg dak)</i>	0.012	0.0033	0.027	0.011	0.010	-0.013	0.023	0.040	0.019
<i>r<sup>2</sup></i>	0.74	0.06	0.59	0.83	0.62	0.35	0.96	0.56	0.16

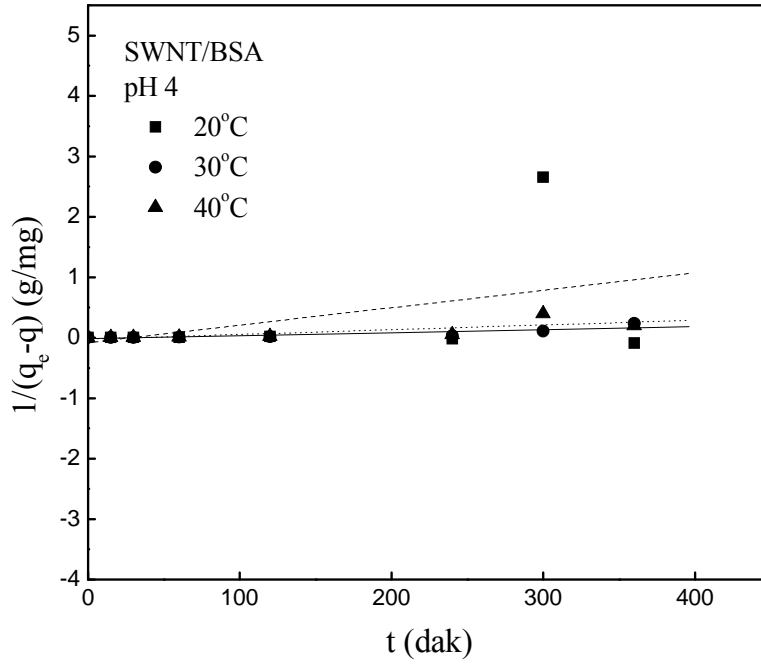
### 5.5.3 SWNT/BSA

Adsorbent miktarı sabit tutularak farklı sıcaklıklarda SWNT üzerine BSA adsorpsiyonu için yapılan hız deneyleri birinci ve ikinci derece kinetik modelleri ile analizleri yapılarak incelenmiştir. Şekil 5.126-5.131'de pH 4, 5 ve 7.4 için birinci ve ikinci derece kinetik eğrileri verilmiştir. Çizelge 5.11'de SWNT/BSA adsorpsiyonu için elde edilen  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri incelendiğinde,  $k_1$  değerlerinin pH 4'ten 7.4'e, sıcaklık ise 20°C'den 40°C'e arttığında, çok fazla değişmediği görülmektedir. Yalnızca pH 5'de sıcaklık 30°C'den 40°C'e artarken  $k_1$  değerinin yani adsorpsiyon hızının yaklaşık yarı yarıya azaldığı gözlenmiştir. İkinci derece hız sabiti  $k_2$  ise pH 4 ve 5'te sıcaklık 20°C'den 40°C'e değişirken azalmış, pH 7.4'te ise artmıştır. pH 5'de 20 ve 30°C ortamları için elde edilen deneysel veriler ikinci derece hız kinetiğine uymadığı için  $k_2$  değerleri negatif elde edilmiştir. Çizelge 5.11'de birinci derece kinetik modelinden bulunan  $q_e$  ile deneysel  $q_e$  değerleri de verilmiştir. İkinci derece kinetik modeli ile uyumlu olmadığından SWNT/BSA adsorpsiyon sistemi için bu modele ait  $q_e$  değerleri elde edilememiştir. Birinci derece kinetik model parametresi olan  $q_e$ 'nin tüm pH ve sıcaklıklarda  $q-t$  grafiklerinden elde edilen deneysel  $q_e$ 'ler ile arasındaki farkın çok olmadığı, SWNT/BSA adsorpsiyon sisteminin birinci derece kinetik modeli ile daha uyumlu olduğu bulunmuştur. pH 4, 5 ve 7.4'te tüm sıcaklıklar için elde edilen birinci ve ikinci derece kinetik modellerine ait  $r^2$  değerleri karşılaştırılmıştır.  $k_1$  için  $r^2$  değerleri pH 4'te 0.90-0.96, pH 5'te 0.85-0.92 ve pH 7.4'te 0.81-0.88 aralığında iken;  $k_2$  için  $r^2$  değerleri pH 4'te 0.18-0.72, pH 5'te 0.19-0.81 ve pH 7.4'te 0.44-0.76 aralığındadır.  $r^2$  değeri ne kadar büyük olursa modelle olan uyumluluğu da o kadar fazla olur. Bu, BSA'nın SWNT üzerine adsorpsiyonunun pH 4, 5 ve 7.4 için tüm sıcaklıklarda birinci derece kinetik modeli ile daha iyi uyum sağladığını göstermektedir. Ayrıca  $r^2$  değerlerinden pH arttıkça birinci derece kinetik modeli ile olan uyumun azaldığı da bulunmuştur.

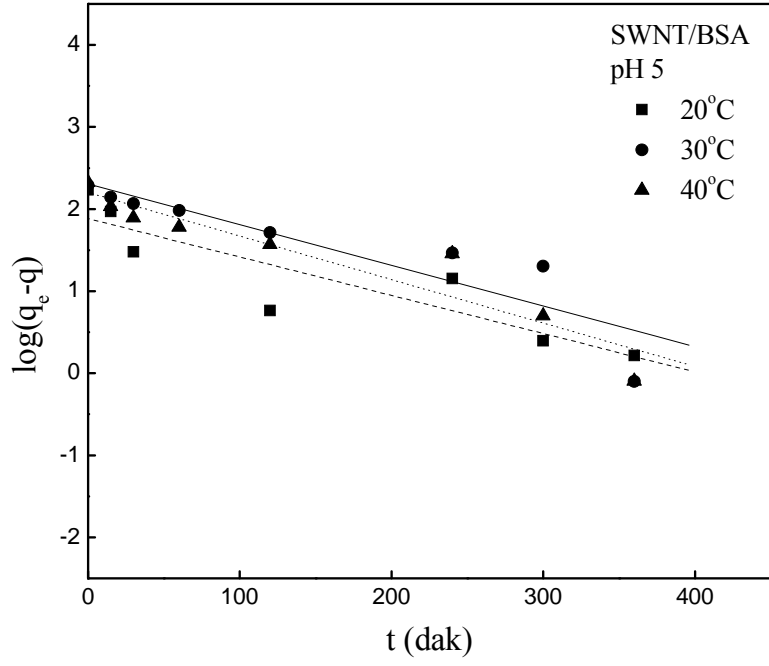




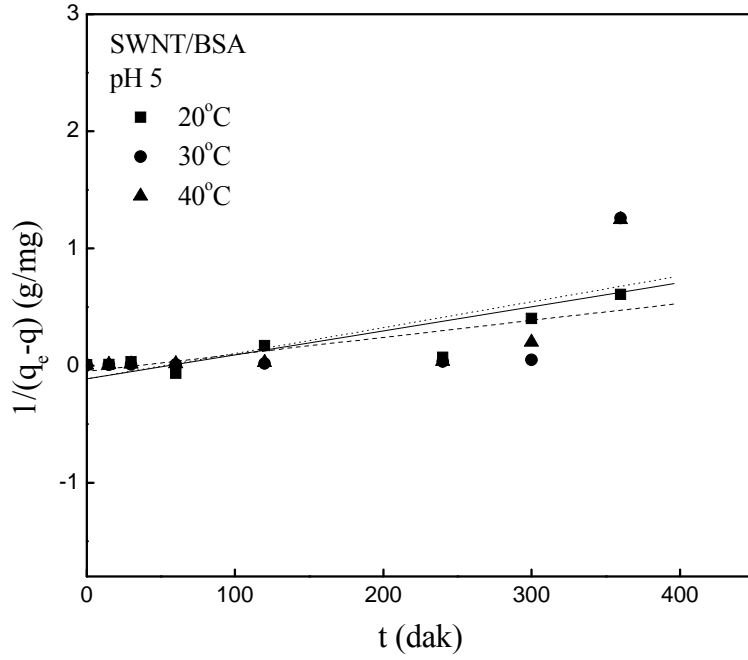
Şekil 5.126 SWNT/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{ads}$ : 1.4 g/L).



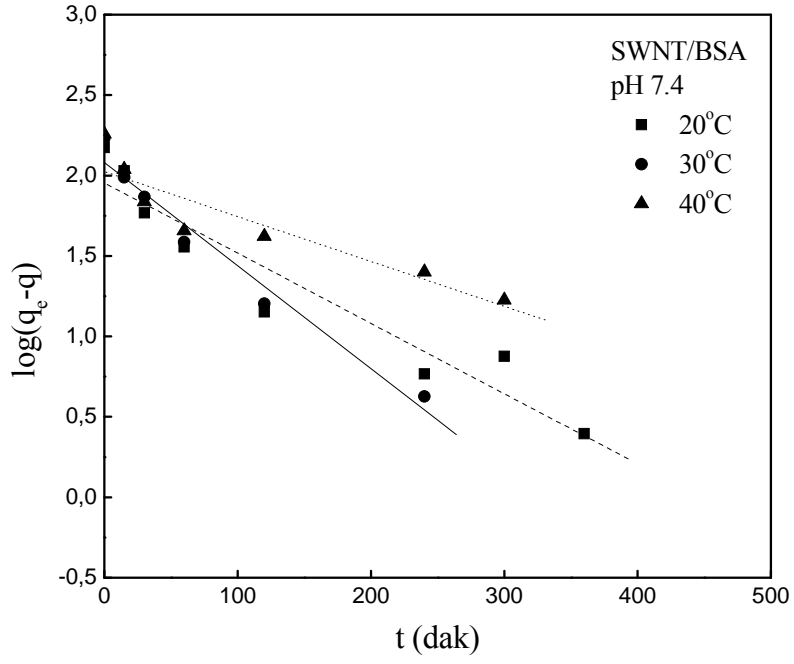
Şekil 5.127 SWNT/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{ads}$ : 1.4 g/L).



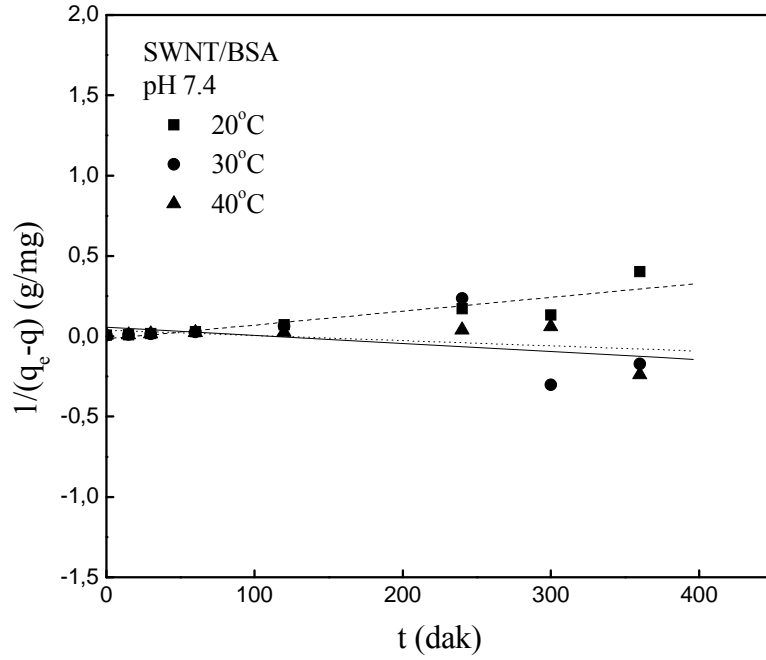
Şekil 5.128 SWNT/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{ads}$ : 1.4 g/L).



Şekil 5.129 SWNT/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{ads}$ : 1.4 g/L).



Şekil 5.130 SWNT/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4;  $m_{ads}$ : 1.4 g/L).



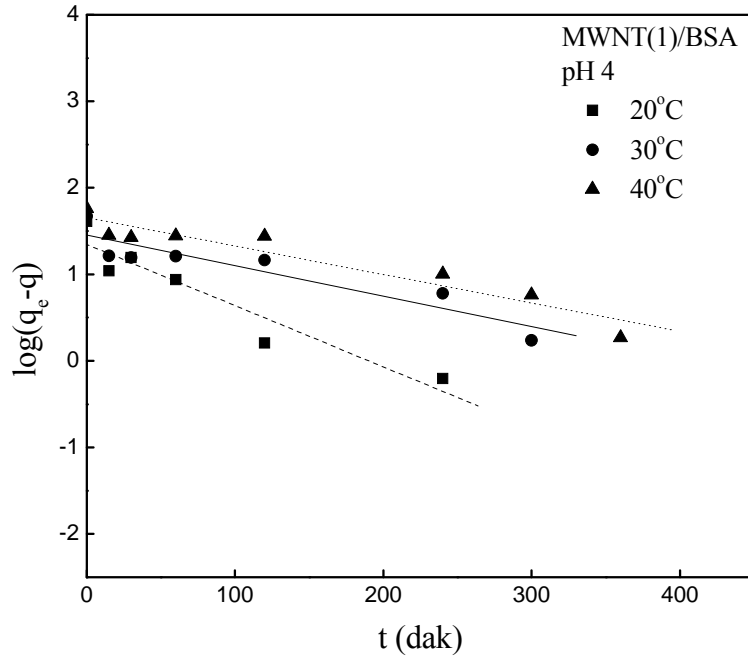
Şekil 5.131 SWNT/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4;  $m_{ads}$ : 1.4 g/L).

Çizelge 5.11 SWNT/BSA adsorpsiyonu için birinci ve ikinci derece kinetik parametreleri ( $m_{ads}$ : 1.4 g/L).

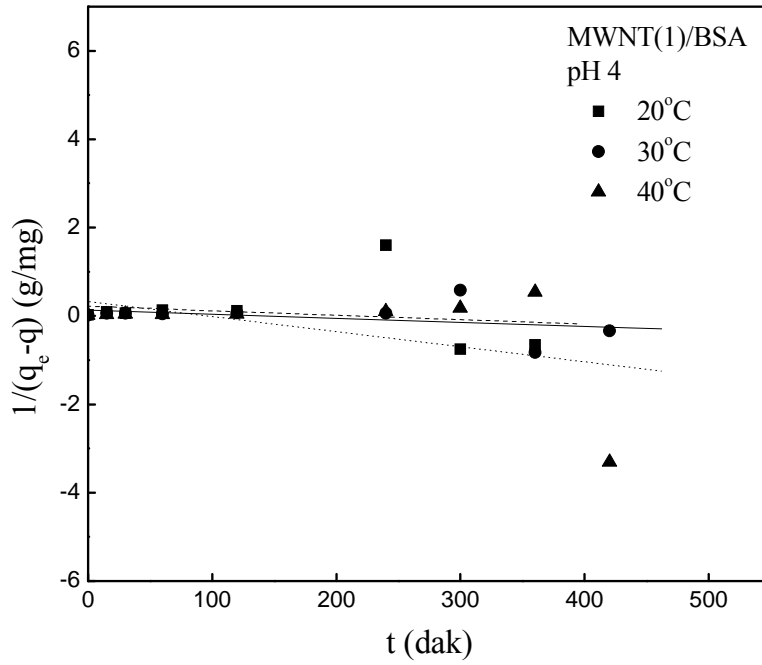
Kinetik Modelleri	pH 4			pH 5			pH 7.4		
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
$q_e$ (deneysel) (mg/g)	209	251.5	314.4	171	195	210.4	149.2	169.4	181
$q_e$ (mg/g)	185	195	224	76	156	199	89	104.7	117
$k_1$ (1/dak)	0.010	0.011	0.012	0.010	0.015	0.006	0.011	0.011	0.012
$r^2$	0.90	0.96	0.94	0.90	0.92	0.85	0.81	0.81	0.88
$k_2$ (g/mg dak)	0.003	0.0005	0.0008	0.0008	-0.0005	-0.0003	0.001	0.002	0.002
$r^2$	0.18	0.72	0.61	0.81	0.19	0.23	0.76	0.44	0.50

#### 5.5.4 MWNT(1)/BSA

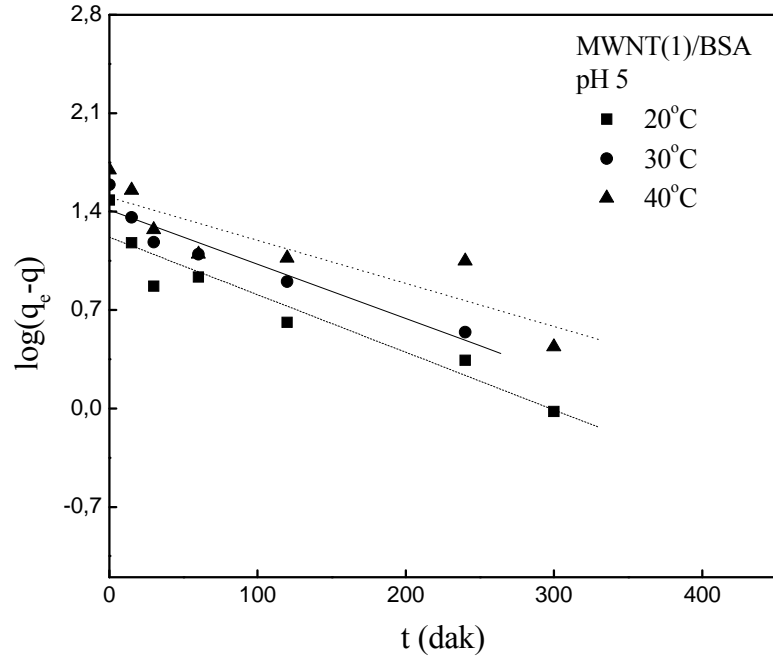
pH 4, 5 ve 7.4'te 20, 30 ve 40°C sıcaklık ortamlarında adsorbent miktarı (6 g/L) sabit tutularak MWNT(1) üzerine BSA adsorpsiyonunun kinetiği incelenmiştir. Her bir pH ve sıcaklık için elde edilen deneysel veriler birinci ve ikinci derece kinetik modelleri ile karşılaştırılmıştır. Şekil 5.132-5.137'de, pH 4, 5 ve 7.4'teki veriler için çizilen birinci ve ikinci derece doğrusal kinetik eğrileri verilmiştir. 20, 30 ve 40°C sıcaklıklar için elde edilen kinetik parametreleri  $k_1$ ,  $k_2$  ve  $q_e$  ile  $r^2$  ve deneysel  $q_e$  değerleri Çizelge 5.12'de verilmiştir.  $k_2$  değerlerinin pH 4 ve 5'te 20, 30 ve 40°C için, pH 7.4'te ise 40°C için negatif değerlere sahip olması elde edilen deneysel hız verilerinin bu şartlarda MWNT(1)/BSA adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modeli ile uyumlu olmadığını göstermektedir. Çizelge 5.12 incelendiğinde,  $k_1$  değerlerinin pH 4'te sıcaklıkla azaldığı, pH 5 ve 7.4'te ise hemen hemen sabit kaldığı gözlenmektedir.  $k_1$  değerleri pH'a göre incelendiğinde ise, pH artışı ile ortalama  $k_1$  değerlerinin çok fazla değişmediği bulunmuştur. Tüm pH ve sıcaklıklar için birinci derece kinetik modelinin  $r^2$  değerleri pH 4'te 0.85-0.91, pH 5'te 0.77-0.92 ve pH 7.4'te 0.87-0.97 aralığında iken;  $k_2$  değerlerinin pozitif olduğu pH 7.4'te 20 ve 30°C için  $r^2$  değerleri ise 0.50 ve 0.09'dur. Ayrıca, modellerden elde edilen protein adsorplama kapasiteleri ( $q_e$ ) deneysel  $q_e$  değerleri ile karşılaştırıldığında, birinci derece kinetik modelinden bulunan  $q_e$  değerlerinin deneysel adsorpsiyon kapasiteleri ile daha uyumlu iken ikinci derece kinetik modeline ait  $q_e$  değerleri elde edilememiştir (Çizelge 5.12). Bu sonuçlar, MWNT(1)/BSA adsorpsiyon sisteminin tüm pH ve sıcaklıklarda birinci derece kinetik modeli ile en iyi uyumlu olduğunu göstermektedir.



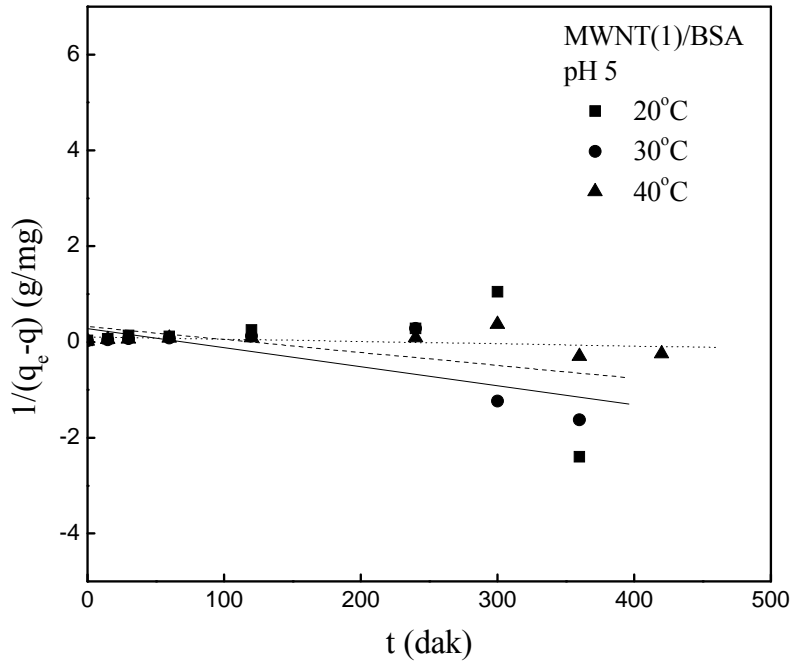
Şekil 5.132 MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{ads}$ : 6 g/L).



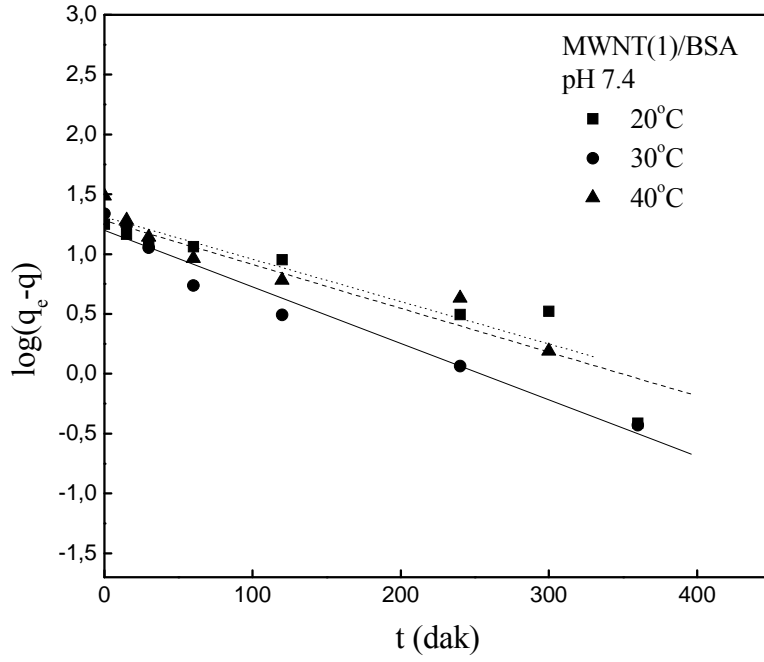
Şekil 5.133 MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{ads}$ : 6 g/L).



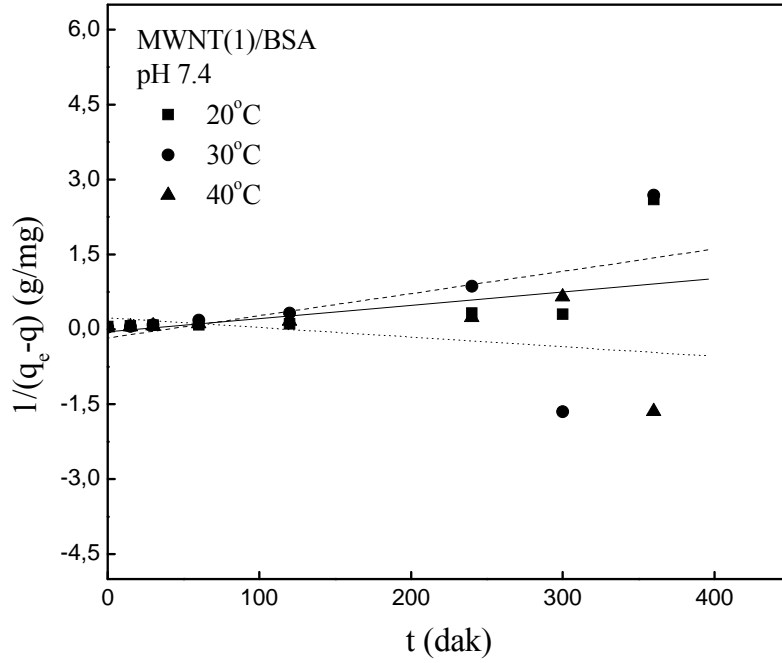
Şekil 5.134 MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{ads}$ : 6 g/L).



Şekil 5.135 MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{ads}$ : 6 g/L).



Şekil 5.136 MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4;  $m_{ads}$ : 6 g/L).



Şekil 5.137 MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4;  $m_{ads}$ : 6 g/L).

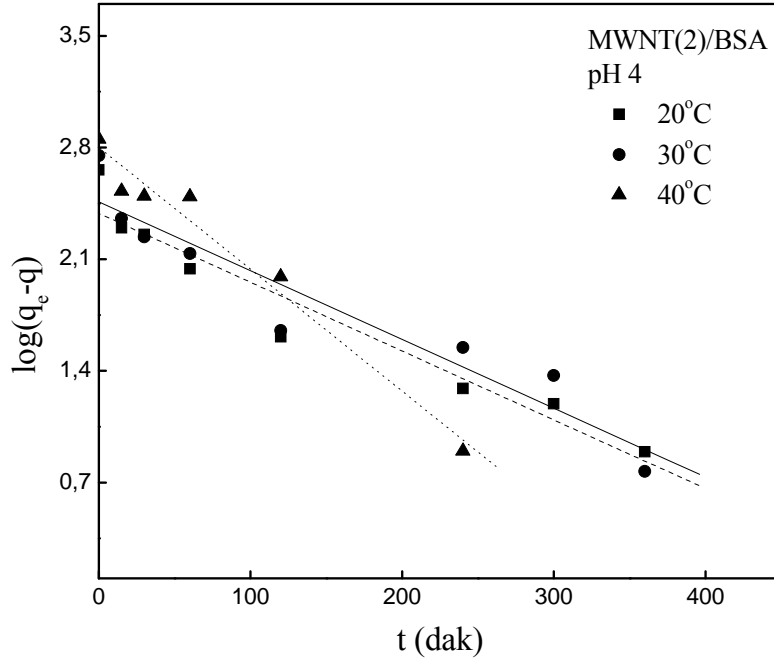


Çizelge 5.12 MWNT(1)/BSA adsorpsiyonu için birinci ve ikinci derece kinetik parametreleri ( $m_{ads}$ : 6 g/L).

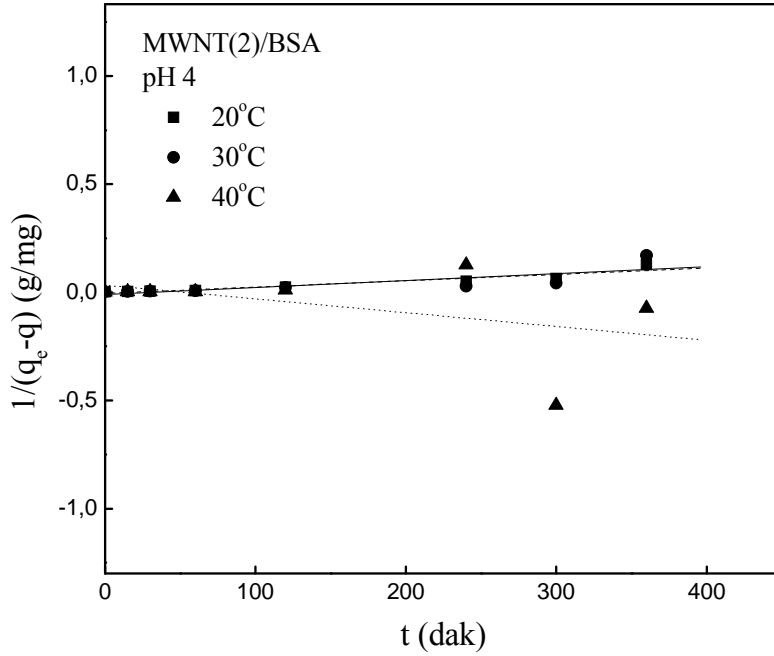
Kinetik Modelleri	pH 4			pH 5			pH 7.4		
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
$q_e$ (deneysel) (mg/g)	43.2	50.3	57	30.3	39.3	50	17.8	21.7	30.5
$q_e$ (mg/g)	22.1	28.3	45.3	16.5	25.8	31.8	19	15.8	20.5
$k_1$ (1/dak)	0.016	0.008	0.007	0.009	0.009	0.007	0.008	0.011	0.008
$r^2$	0.88	0.85	0.91	0.90	0.92	0.77	0.87	0.97	0.92
$k_2$ (g/mg dak)	-0.01	-0.009	-0.003	-0.003	-0.004	-0.005	0.004	0.003	-0.002
$r^2$	0.04	0.15	0.23	0.14	0.59	0.15	0.50	0.09	0.16

### 5.5.5 MWNT(2)/BSA

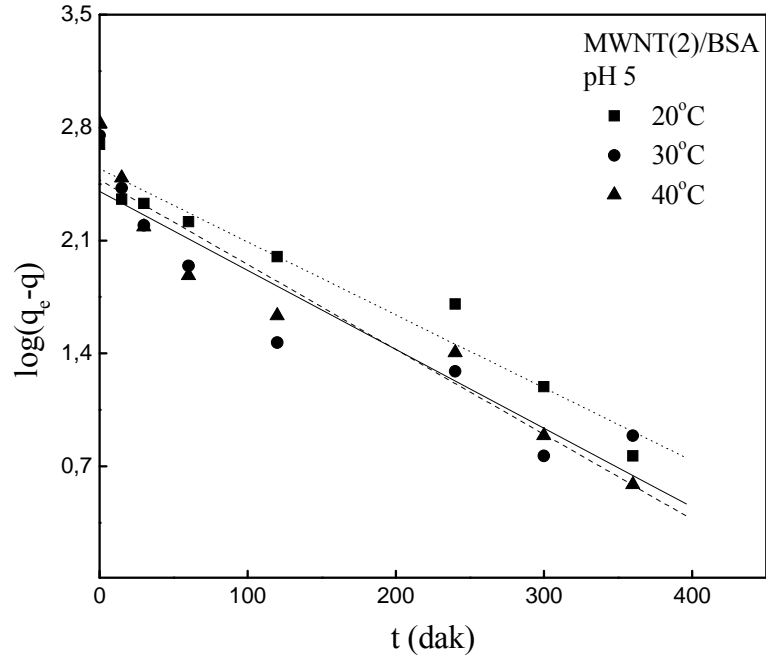
Safılık oranı yüksek olan MWNT(2) üzerine BSA adsorpsiyonunun deneysel hız verileri birinci ve ikinci derece kinetik modelleri ile pH 4, 5 ve 7.4'te 20, 30 ve 40°C sıcaklık ortamlarında sabit adsorbent miktarı (0.6 g/L) için analiz edilmiştir. Farklı pH'larda sabit adsorbent miktarı ve farklı sıcaklıklar için çizilen doğrusal kinetik eğrileri Şekil 5.138-5.143'te, tüm pH ve sıcaklıklardaki birinci ve ikinci derece kinetik parametreleri ile birim adsorbent ağırlığı üzerine adsorplanan protein miktarlarına ( $q$ ) karşı çizilen zaman ( $t$ ) eğrilerinden elde edilen deneysel  $q_e$  değerleri ise Çizelge 5.13'te verilmiştir. Çizelgede pH 4, 5 ve 7.4'te sıcaklığın artmasıyla  $k_1$  değerlerinde hafif bir artış;  $k_2$  değerlerinde ise 20 ve 30°C'de sıcaklık artışı ile sabit kaldığı ve genel olarak 40°C için negatif sonuçlar elde edildiği için bu sıcaklıkta MWNT(2)/BSA adsorpsiyon sisteminin ikinci derece kinetik modeli ile uyumlu olmadığı görülmektedir. Çizelge 5.13'te birinci derece kinetik modeline ait  $q_e$  değerlerinin deneysel  $q_e$  değerlerine daha yakın olduğu, ikinci derece kinetik modeline ait  $q_e$  değerlerinin ise elde edilemediği görülmektedir. Birinci derece kinetik modeline ait  $r^2$  değerleri 20-40°C için pH 4'te 0.91-0.97, pH 5'te 0.90-0.95 ve pH 7.4'te 0.83-0.97 aralığında bulunmuştur. İkinci derece kinetik modeline ait  $r^2$  değerleri ise pH 4'te 0.21-0.89, pH 5'te 0.68-0.83 ve pH 7.4'te 0.41-0.82 aralığındadır.  $r^2$  değerinin 1.0'e yaklaşması o modele olan uyumu gösterdiğinden, BSA/MWNT(2) adsorpsiyon sisteminin birinci derece kinetik modeli ile her bir pH ve sıcaklıkta daha iyi uyum sağladığı söylenebilir.



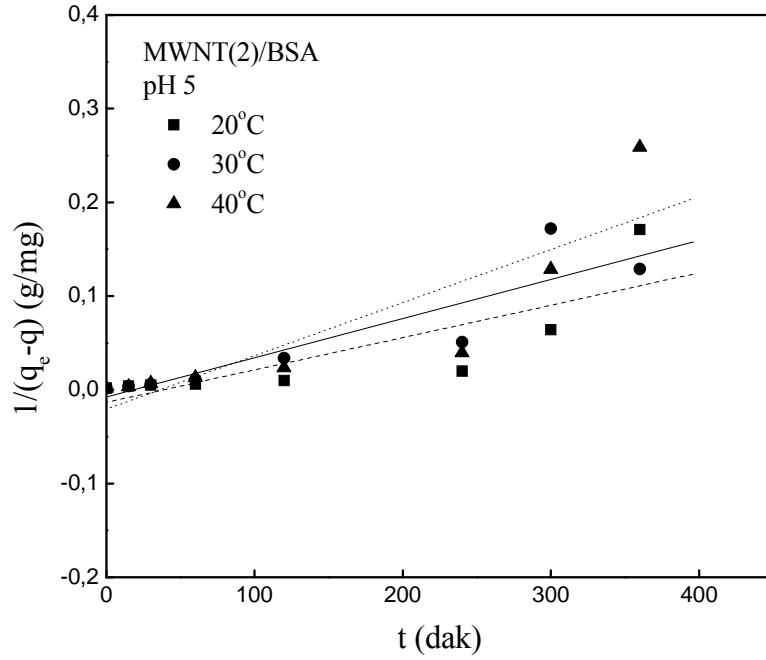
Şekil 5.138 MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{ads}$ : 0.6 g/L).



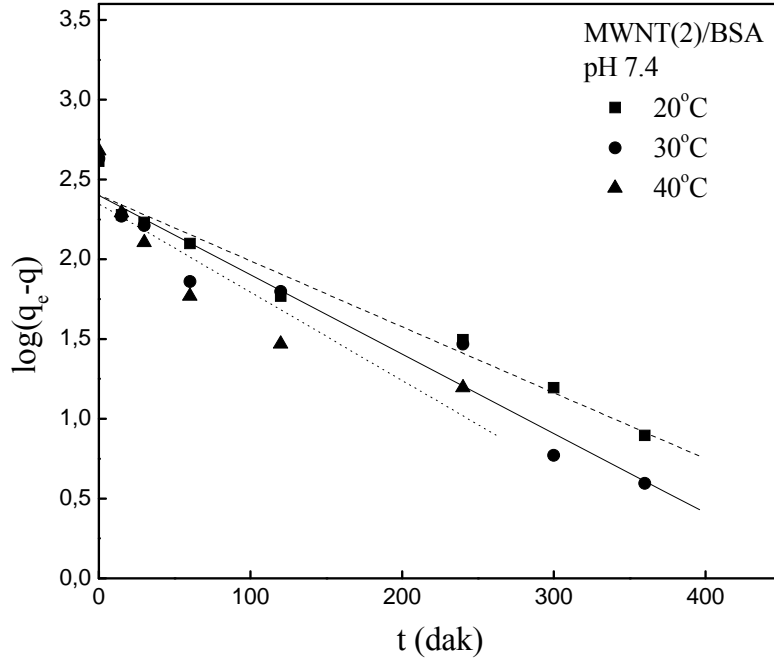
Şekil 5.139 MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{ads}$ : 0.6 g/L).



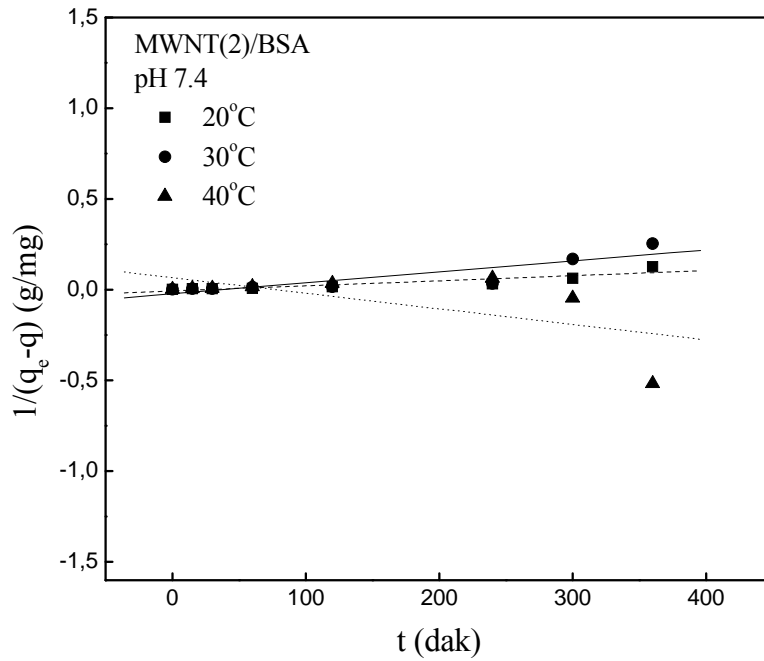
Şekil 5.140 MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{ads}$ : 0.6 g/L).



Şekil 5.141 MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 5;  $m_{ads}$ : 0.6 g/L).



Şekil 5.142 MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4;  $m_{ads}$ : 0.6 g/L).



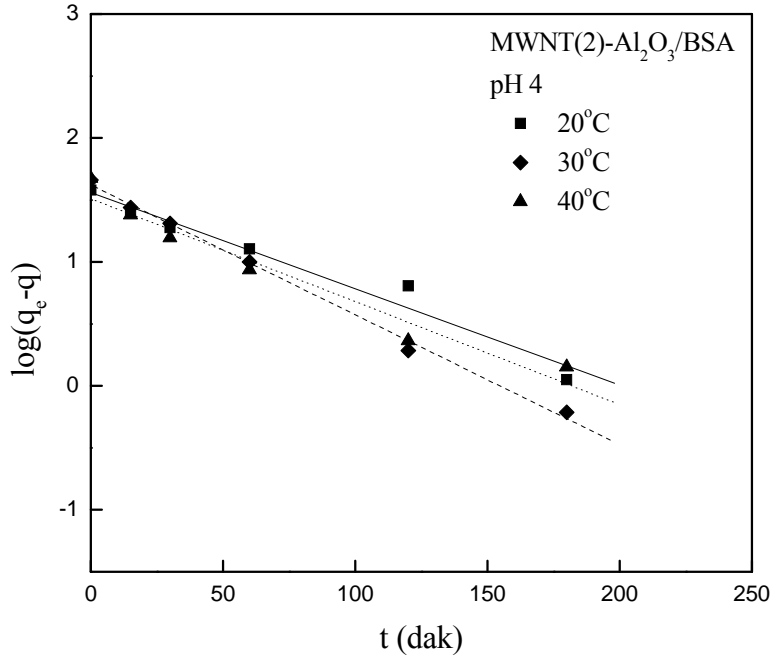
Şekil 5.143 MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 7.4;  $m_{ads}$ : 0.6 g/L).

Çizelge 5.13 MWNT(2)/BSA adsorpsiyonu için birinci ve ikinci derece kinetik parametreleri ( $m_{ads}$ : 0.6 g/L).

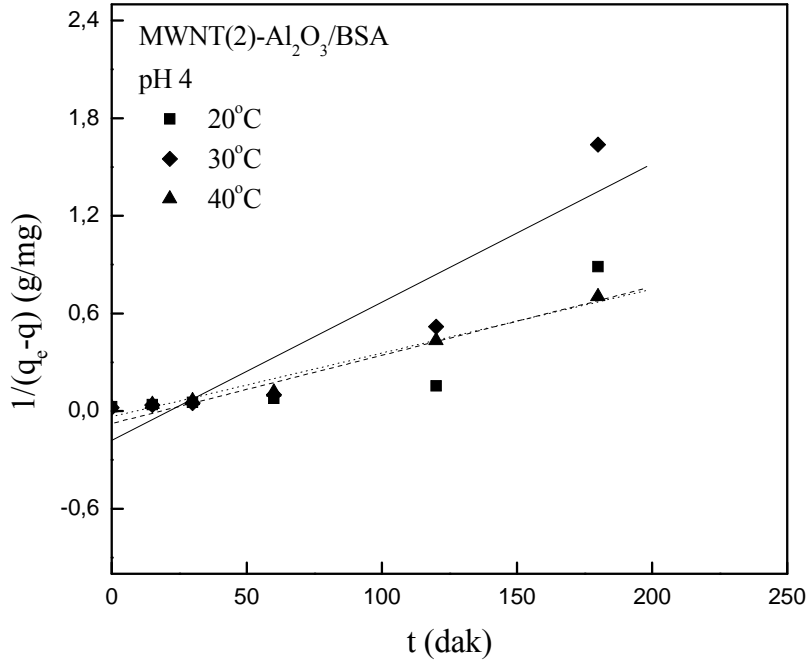
Kinetik Modelleri	pH 4			pH 5			pH 7.4		
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
$q_e$ (deneysel) (mg/g)	457.7	561.4	712.1	497	563.4	675	410.8	428.4	477.3
$q_e$ (mg/g)	243	288	631	349.1	253	300	253	251.2	221.8
$k_1$ (1/dak)	0.010	0.010	0.018	0.010	0.011	0.012	0.010	0.011	0.013
$r^2$	0.94	0.91	0.97	0.95	0.90	0.92	0.97	0.94	0.83
$k_2$ (g/mg dak)	0.0003	0.0003	-0.006	0.0003	0.0004	0.0005	0.0003	0.0006	-0.008
$r^2$	0.89	0.64	0.21	0.68	0.83	0.77	0.82	0.78	0.41

### 5.5.6 MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA

MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompoziti üzerinde BSA adsorpsiyonunun hız deneyleri birinci ve ikinci derece hız analizleri yapılarak incelenmiştir. pH 4, 5 ve 7.4 için birinci ve ikinci derece kinetik eğrileri Şekil 5.144-5.149'da; deneysel  $q_e$  değerleri ile doğruların eğim ve kesim noktalarından yararlanarak bulunan  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $q_e$  ve  $r^2$  değerleri ise Çizelge 5.14'te verilmiştir. Çizelgeden pH 4, 5 ve 7.4 ortamlarında 20, 30 ve 40°C için verilen  $k_1$  ve  $k_2$  hız sabitleri ile  $r^2$  değerleri incelendiğinde, MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompoziti üzerine BSA adsorpsiyonunun hem birinci hem ikinci derece kinetik modeli ile uyumlu olduğu görülmektedir.  $k_1$  değerleri pH 4'te sıcaklıkla önce artıp sonra azalırken pH 5 ve 7.4'te sıcaklık artışı ile sabit kalmıştır. Ayrıca, Çizelge 5.14'te pH artışı ile ortalama  $k_1$  değerlerinde bir artış gözlenmiştir. pH artışı ile beraber MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve BSA üzerindeki negatif yük yoğunluğu artmaya başlamaktadır. Ancak, Znidarsic et al. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada protein ve substrat yüzeyi aynı yüke sahip olsa bile adsorpsiyonun oluşabildiği in vitro çalışmalarla albümin için gösterilmiştir. Bu durum, elektrostatik itmelere rağmen, serum albuminin 'soft'  $\alpha$ -helikal yapısındaki sarsımlarla açıklanmaktadır. Bu nedenle pH arttıkça  $k_1$  değerlerinin artması, BSA'nın uygun oryantasyona sahip olduğu için gözeneklere olan difüzyon hızının artması ile açıklanabilir.  $k_2$  değerleri ise pH 4, 5 ve 7.4'te sıcaklık artışı ile önce artıp sonra azalmıştır. Birinci ve ikinci derece kinetik modellerine ait doğrusal grafiklerden elde edilen  $r^2$  değerleri karşılaştırıldığında, BSA'nın MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzerine adsorpsiyonunun pH 4, 5 ve 7.4'te birinci derece kinetik modeli ile daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. Bu sonucu protein adsorplama kapasitesi olan  $q_e$  değerleri de desteklemiştir. MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyon sistemi ikinci derece kinetik modeli ile uyumlu olmadığı için bu modele ait  $q_e$  değerleri elde edilememiştir. Birinci derece kinetik modeli için bu değerler bulunmuş ve deneysel  $q_e$  değerleri ile de uyumlu bulunmuştur (Çizelge 5.14). Bu sonuçlar, MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzerine BSA adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon ve hız sınırlayıcı basamağın da kütle transfer olduğunu göstermektedir.

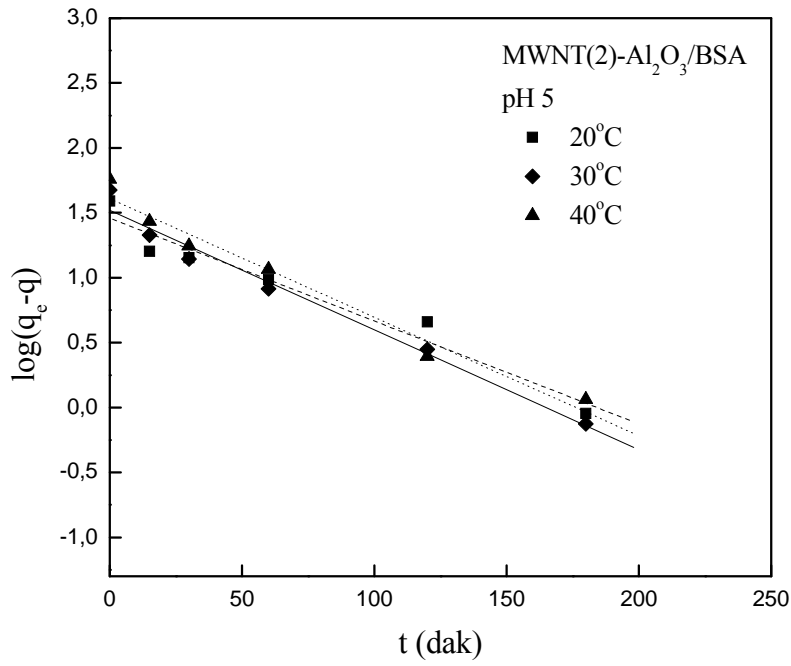


Şekil 5.144 MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 4; m<sub>ads</sub>: 8 g/L).

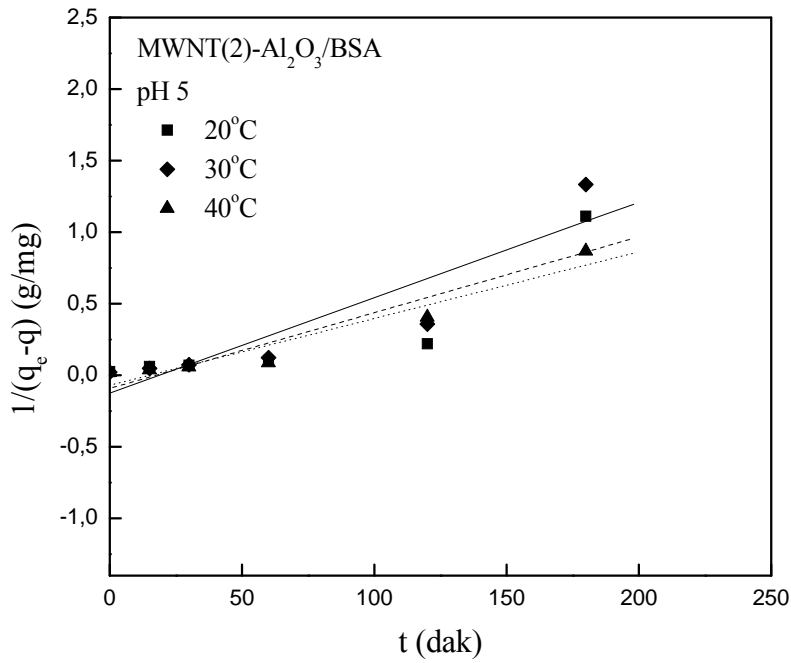


Şekil 5.145 MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 4; m<sub>ads</sub>: 8 g/L).

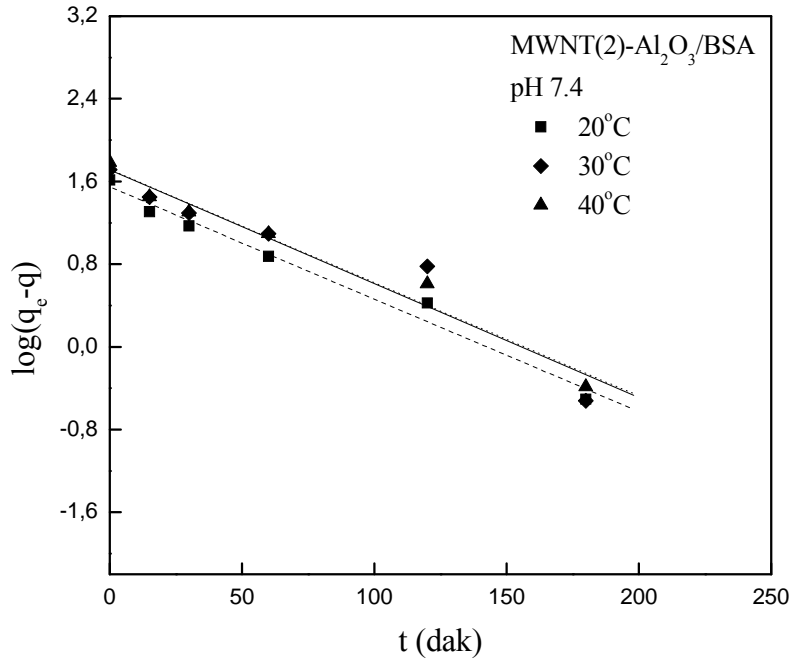




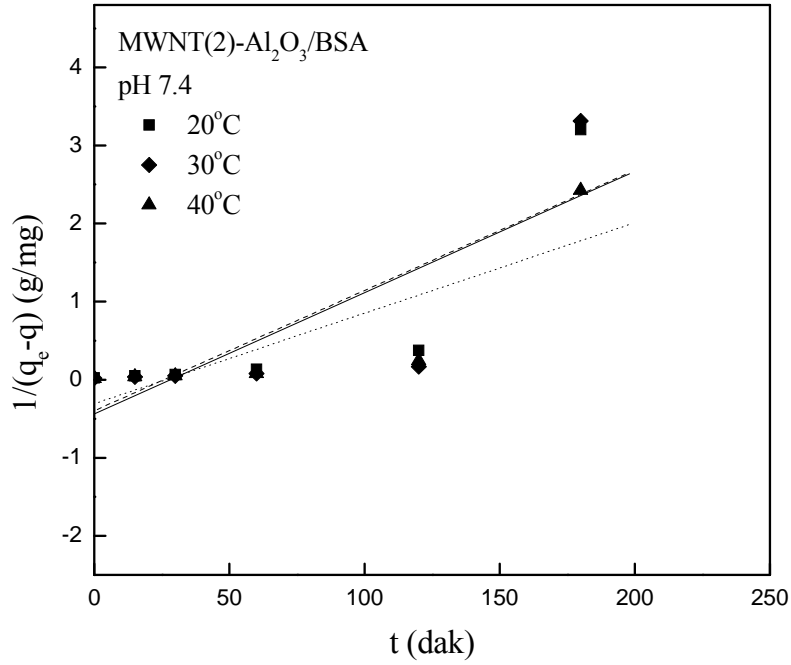
Şekil 5.146 MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 5; m<sub>ads</sub>: 8 g/L).



Şekil 5.147 MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 5; m<sub>ads</sub>: 8 g/L).



Şekil 5.148 MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 7.4; m<sub>ads</sub>: 8 g/L).



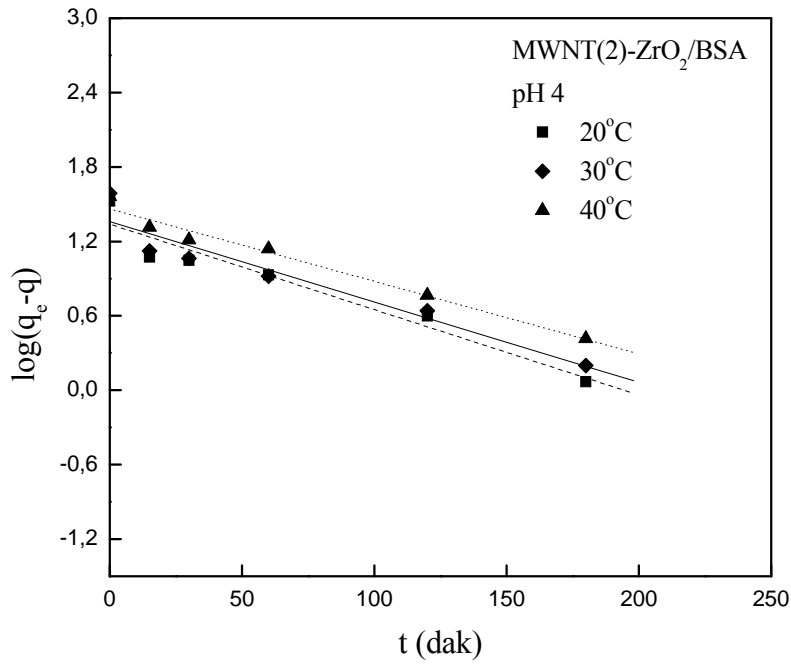
Şekil 5.149 MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 7.4; m<sub>ads</sub>: 8 g/L).

Çizelge 5.14 MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyonu için birinci ve ikinci derece kinetik parametreleri (m<sub>ads</sub>: 8 g/L).

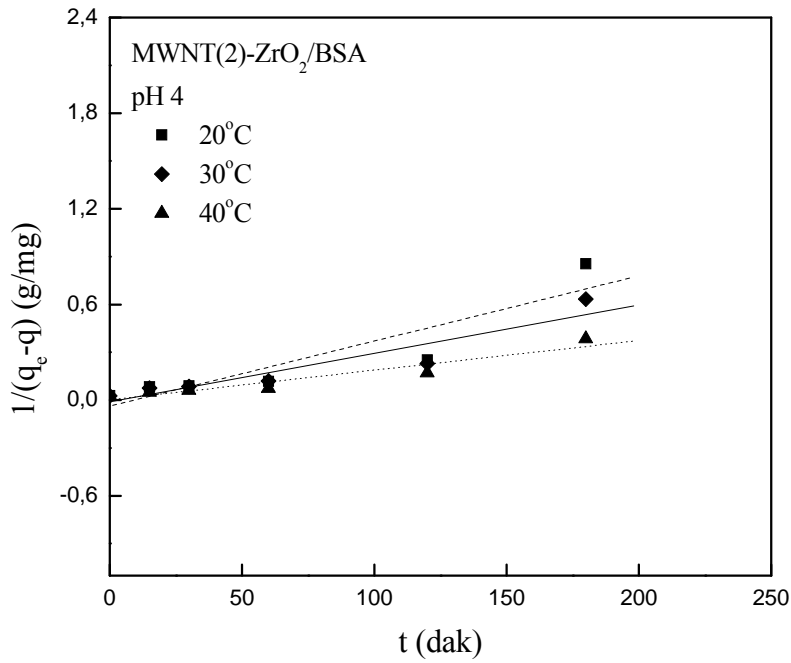
Kinetik Modelleri	pH 4			pH 5			pH 7.4		
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
<i>q<sub>e</sub> (deneysel) (mg/g)</i>	38.1	45.8	47.2	38.9	47.4	57.2	41.1	51.8	61
<i>q<sub>e</sub> (mg/g)</i>	36.4	41.8	32.4	28.8	33.2	40.6	35.2	51.5	52.1
<i>k<sub>1</sub> (1/dak)</i>	0.018	0.024	0.019	0.018	0.021	0.021	0.025	0.025	0.025
<i>r<sup>2</sup></i>	0.97	1.00	0.96	0.96	0.98	0.98	0.98	0.93	0.98
<i>k<sub>2</sub> (g/mg dak)</i>	0.004	0.008	0.004	0.005	0.007	0.005	0.015	0.016	0.012
<i>r<sup>2</sup></i>	0.75	0.86	0.97	0.77	0.83	0.93	0.01	0.67	0.71

### 5.5.7 MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA

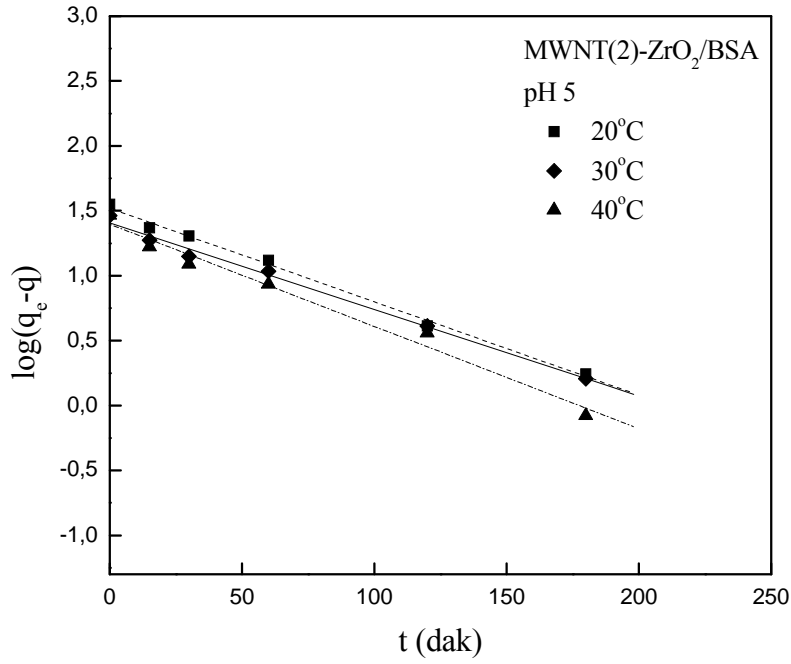
pH 4, 5 ve 7.4'te 20, 30 ve 40°C sıcaklık ortamlarında adsorbent miktarı sabit tutularak MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub> kompoziti üzerine BSA adsorpsiyonunun kinetiği incelenmiştir. Tüm pH ve sıcaklık için elde edilen deneysel veriler birinci ve ikinci derece kinetik modelleriyle karşılaştırılmıştır. pH 4, 5 ve 7.4'te 20°C için birinci ve ikinci derece kinetik eğrileri Şekil 5.150-5.155'te, birim adsorbent ağırlığı üzerine adsorplanan protein miktarlarına ( $q$ ) karşı çizilen zaman ( $t$ ) eğrilerinden elde edilen deneysel  $q_e$  değerleri ile kinetik parametreleri de Çizelge 5.15'te verilmiştir. Elde edilen deneysel hız verilerinin birinci ve ikinci derece modelleri ile uyumlu olduğu,  $r^2$  değerlerinden tüm pH ortamlarında MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyon sisteminin genel olarak birinci derece kinetik modeli daha iyi uyum sağladığı bulunmuştur. Çizelge 5.15'te verilen deneysel ve modellere ait  $q_e$  değerleri incelendiğinde, ikinci derece için elde edilemediği ve birinci derece kinetik modeline ait  $q_e$ 'ler ile deneysel  $q_e$  değerlerinin daha uyumlu olduğu görülmektedir. Bu sonuç, MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Çizelge 5.15 incelendiğinde, pH 4, 5 ve 7.4'te  $k_1$  değerleri sıcaklık artışı ile hemen hemen sabit kalırken, pH artışı ile birinci derece hız sabitlerinin ortalama değerlerin de bir artış gözlenmiştir.  $k_2$  değerleri de pH 4'te sıcaklıkla azalırken pH 5'te artmış, pH 7.4'te ise önce azalıp sonra artmıştır. Tüm pH ve sıcaklıklar için birinci ve ikinci derece hız kinetiklerine ait  $r^2$  değerleri karşılaştırıldığında, MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyon sisteminin birinci derece kinetik modeli ile pH 5 ve 20°C'de ( $r^2$  1.0); ikinci derece kinetik modeli ile pH 4 ve 40°C'de ( $r^2$  0.91) daha iyi uyum sağladığı bulunmuştur.



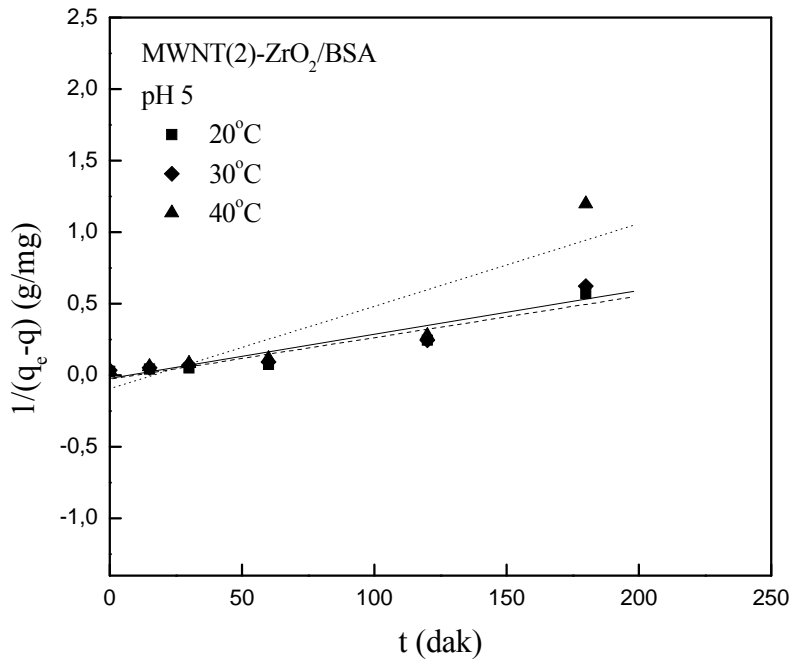
Şekil 5.150 MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 4; m<sub>ads</sub>: 8 g/L).



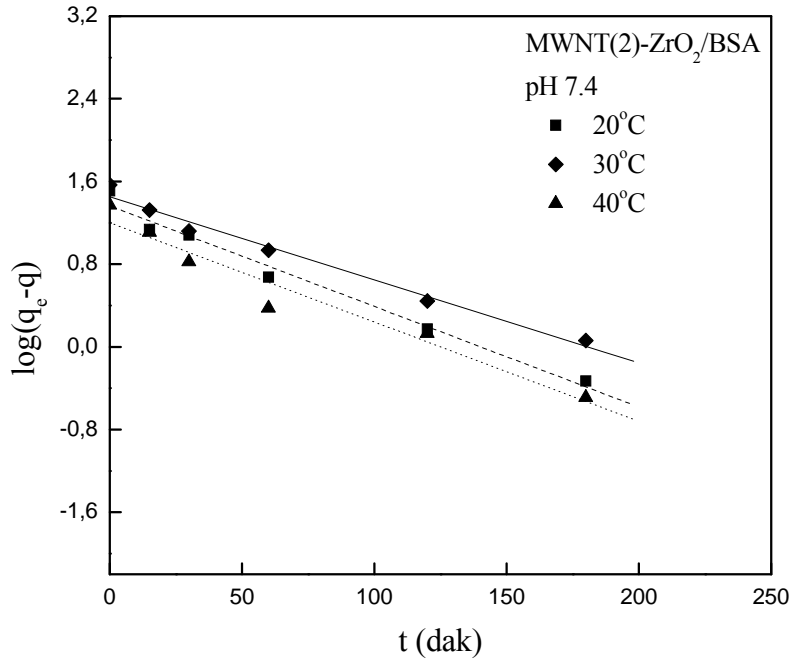
Şekil 5.151 MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 4; m<sub>ads</sub>: 8 g/L).



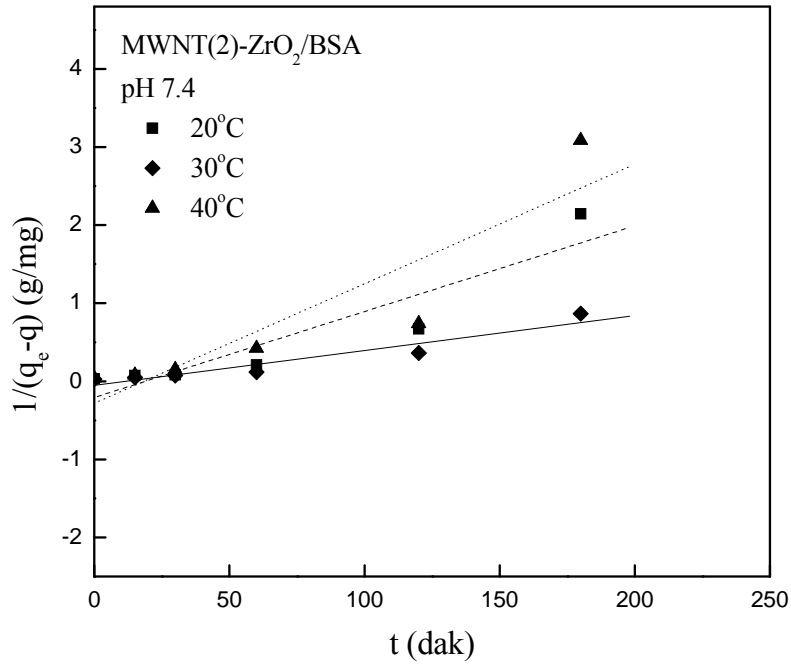
Şekil 5.152 MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 5; m<sub>ads</sub>: 8 g/L).



Şekil 5.153 MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 5; m<sub>ads</sub>: 8 g/L).



Şekil 5.154 MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 7.4; m<sub>ads</sub>: 8 g/L).



Şekil 5.155 MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 7.4; m<sub>ads</sub>: 8 g/L).

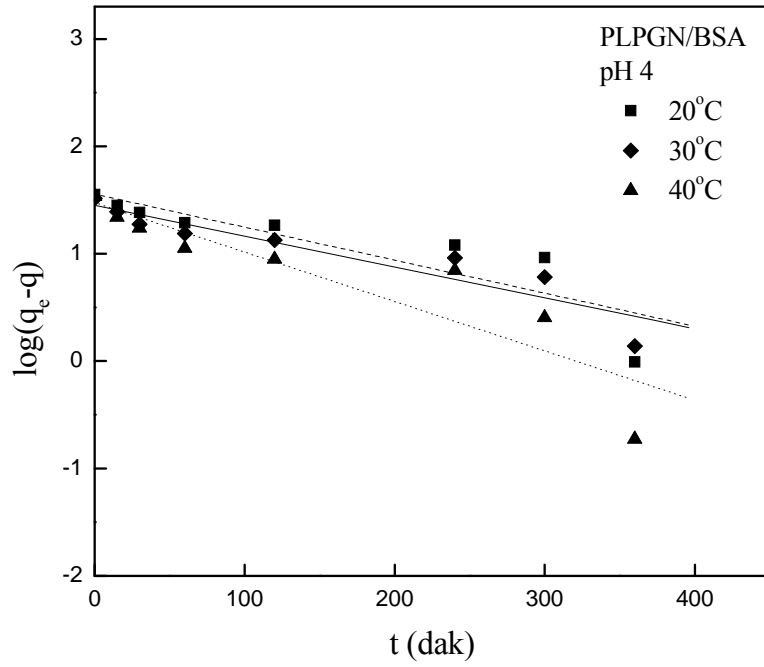
Çizelge 5.15 MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için birinci ve ikinci derece kinetik parametreleri (m<sub>ads</sub>: 8 g/L).

Kinetik Modelleri	pH 4			pH 5			pH 7.4		
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
<i>q<sub>e</sub> (deneysel) (mg/g)</i>	33.6	36.5	38.7	35.5	24.5	29.3	37.1	32.3	23.5
<i>q<sub>e</sub> (mg/g)</i>	21.8	22.9	29	33.1	25.5	25	23.1	28.2	15.9
<i>k<sub>1</sub> (1/dak)</i>	0.016	0.015	0.014	0.017	0.015	0.018	0.022	0.019	0.022
<i>r<sup>2</sup></i>	0.94	0.92	0.98	1.00	0.99	0.98	0.98	0.98	0.96
<i>k<sub>2</sub> (g/mg dak)</i>	0.004	0.003	0.002	0.003	0.003	0.006	0.011	0.004	0.015
<i>r<sup>2</sup></i>	0.83	0.88	0.91	0.91	0.89	0.80	0.86	0.91	0.82

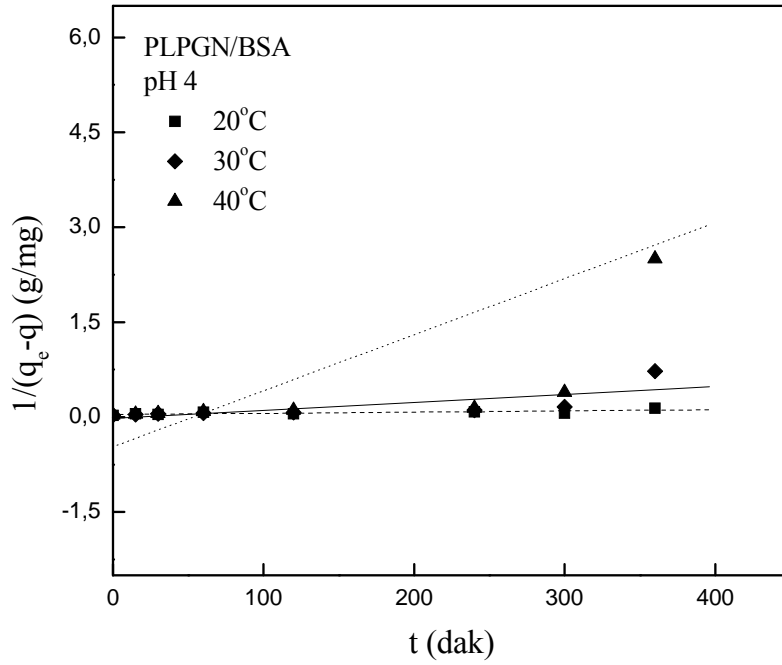


### 5.5.8 PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA

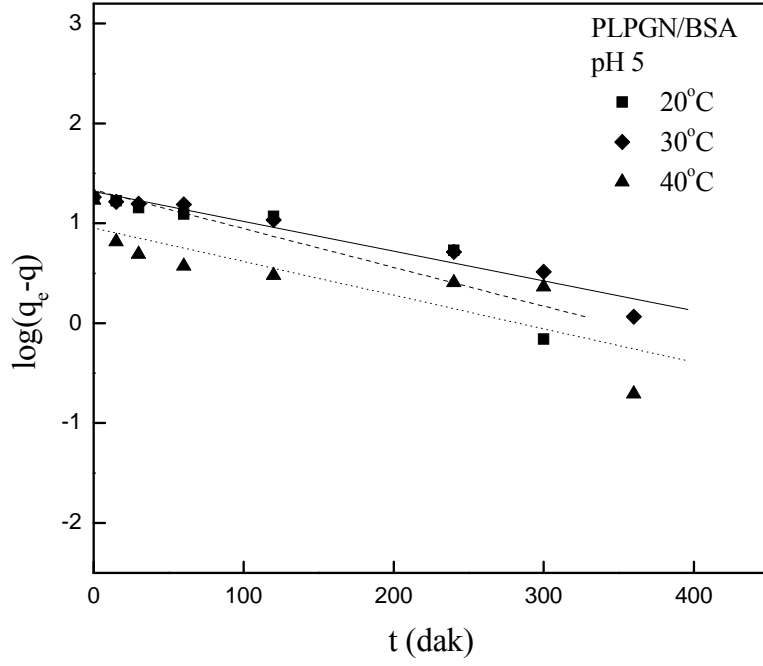
PLa-PEG-NH<sub>2</sub> üzerine BSA'nın adsorpsiyonunun farklı pH ve sıcaklıklar için çizilen birinci ve ikinci derece kinetik modellerinin doğrusal grafikleri Şekil 5.156-161'de ve Çizelge 5.16'da deneysel  $q_e$  değerleri ile doğruların eğim ve kesim noktasından hesaplanarak bulunan  $k_1$ ,  $k_2$  ve  $q_e$  ile  $r^2$  değerlerinin sıcaklıkla değişimleri verilmiştir. Çizelgeden sıcaklık artışıyla  $k_1$  değerlerinin pH 4'te,  $k_2$  değerlerinin de tüm pH ortamlarında arttığı görülmektedir. pH 5 ve 7.4 ortamlarında ise  $k_1$  değerleri sıcaklığın artmasıyla hemen hemen sabit kalmıştır.  $k_2$  değerlerinin pH 5 için 20°C'de pH 7.4 için de 30°C'de negatif değere sahip olmuştur.  $k_2$  değerlerinin negatif olması PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyon sisteminin bu pH ve sıcaklıklarda ikinci derece kinetik modeli ile uyumlu olmadığını göstermektedir. Birinci derece kinetik sabiti her bir pH için incelendiğinde, ortalama  $k_1$  değerlerinin pH artışı ile çok fazla değişmediği bulunmuştur. Ayrıca çizelgede  $k_1$  ve  $k_2$  için verilen  $r^2$  değerlerinin 20-40°C aralığı için sırayla, pH 4'te 0.76-0.82 ve 0.45-0.59; pH 5'te 0.72-0.95 ve 0.18-0.70; pH 7.4'te ise 0.77-0.94 ve 0.45-0.71 şeklinde olduğu görülmektedir.  $r^2$  değerleri PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyon sisteminin pH 4, 5 ve 7.4'te birinci derece kinetik modeli ile daha iyi uyum sağladığını göstermiştir. Ayrıca ikinci derece kinetik modeline ait  $q_e$  değerlerinin elde edilememesi de bu sonucu desteklemektedir. Birinci derece kinetik modeline ait  $q_e$  değerlerinin deneysel  $q_e$  değerlerine hemen hemen yakın olması PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA sisteminin bu modelle daha uyumlu olduğunu göstermektedir (Çizelge 5.16).



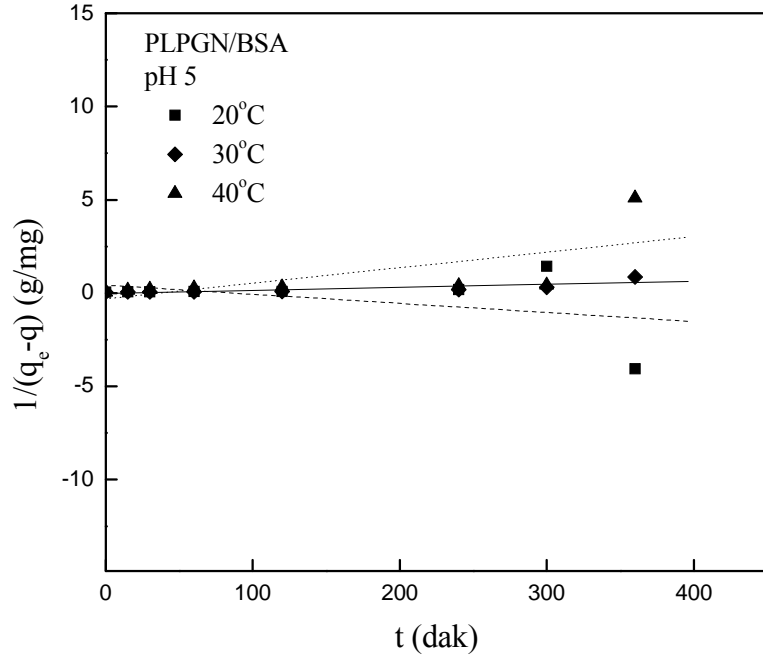
Şekil 5.156 PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{ads}$ : 5 g/L).



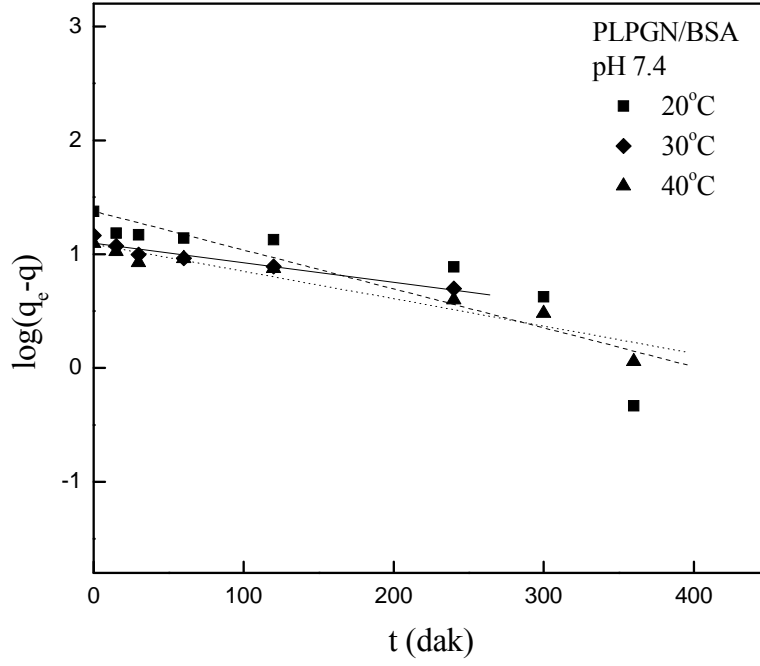
Şekil 5.157 PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri ( $C_0$ : 600 mg/L; pH: 4;  $m_{ads}$ : 5 g/L).



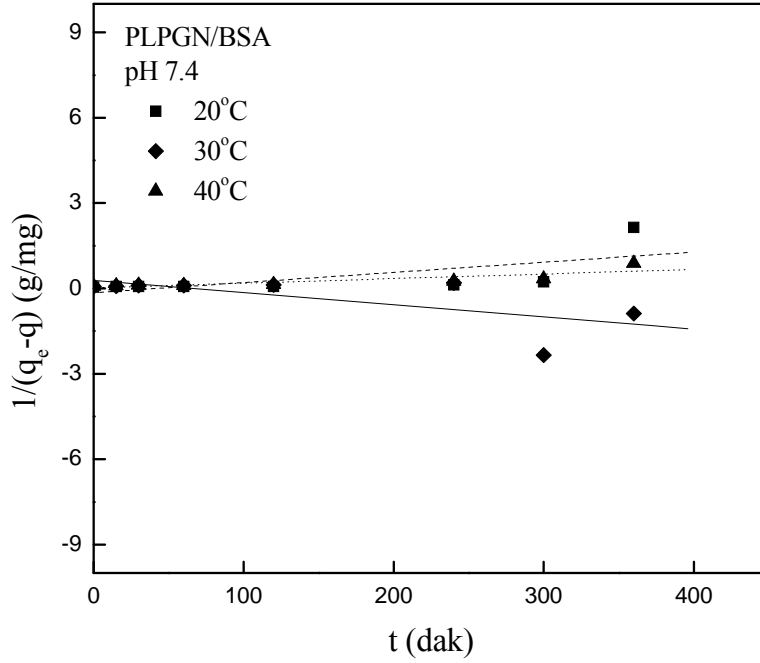
Şekil 5.158 PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 5; m<sub>ads</sub>: 5 g/L).



Şekil 5.159 PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 5; m<sub>ads</sub>: 5 g/L).



Şekil 5.160 PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için birinci derece hız eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 7.4; m<sub>ads</sub>: 5 g/L).



Şekil 5.161 PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için ikinci derece hız eğrileri (C<sub>0</sub>: 600 mg/L; pH: 7.4; m<sub>ads</sub>: 5 g/L).

Çizelge 5.16 PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyonu için birinci ve ikinci derece kinetik parametreleri (m<sub>ads</sub>: 5 g/L).

Kinetik Modelleri	pH 4			pH 5			pH 7.4		
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
$q_e$ (deneysel) (mg/g)	35.5	34	32.6	18.5	17.3	17.1	23.7	15.6	12.4
$q_e$ (mg/g)	35.8	28.2	29.9	21.7	20.8	9	23.8	12.5	12.3
$k_1$ (1/dak)	0.007	0.007	0.011	0.009	0.007	0.008	0.008	0.004	0.006
$r^2$	0.76	0.87	0.82	0.83	0.95	0.72	0.77	0.94	0.93
$k_2$ (g/mg dak)	0.0002	0.001	0.009	-0.005	0.002	0.008	0.004	-0.004	0.006
$r^2$	0.59	0.58	0.45	0.18	0.70	0.46	0.47	0.45	0.71



## BÖLÜM 6

### SONUÇLAR

$Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , SWNT, MWNT(1), MWNT(2), MWNT(2)- $Al_2O_3$ , MWNT(2)- $ZrO_2$  ve PLa-PEG-NH<sub>2</sub> adsorbent yüzeyleri üzerinde BSA adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi, elektrokinetik özellikleri ile adsorpsiyon denge ve kinetiği incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçları genel olarak şu şekilde sıralayabiliriz:

- 1) BSA'nın farklı adsorbentler üzerindeki adsorpsiyonuna pH'nın etkisi incelenmiş ve her bir adsorbentin optimum pH ortamı belirlenmiştir. BSA'nın izoelektrik noktası olan pH 5 ile bu noktanın altındaki değer olan pH 4 ve kanın fizyolojik pH değeri olan 7.4, protein adsorpsiyon çalışmalarında pH ortamları olarak seçilmiştir. Zamanla protein derişimindeki azalmalara yani yüzeye adsorplanan BSA miktarlarına göre her bir adsorbent için pH ortamları karşılaştırıldığında,  $Al_2O_3$  ve MWNT(2)- $Al_2O_3$  için pH 5'in;  $ZrO_2$ , SWNT, MWNT(1), MWNT(2), MWNT(2)- $ZrO_2$  ve PLa-PEG-NH<sub>2</sub> için de pH 4'ün adsorpsiyon için en uygun ortamlar olduğu bulunmuştur. pH değişiminin protein adsorpsiyonunu önemli bir şekilde etkilediği belirlenmiştir.
- 2)  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , SWNT, MWNT(1), MWNT(2) ve PLa-PEG-NH<sub>2</sub> üzerinde protein adsorpsiyonun tüm pH ve sıcaklık ortamları için çizilen derişim-zaman grafiklerinden dengeye 420 dakikada, MWNT(2)- $Al_2O_3$  ve MWNT(2)- $ZrO_2$  kompozitlerinin ise 240 dakikada ulaştıkları belirlenmiştir.
- 3) BSA'nın tüm adsorbentler üzerindeki adsorpsiyonuna pH'nın etkisini zeta potansiyel değerleri de desteklemiştir. pH değiştikçe protein ile yüzey arasındaki elektrostatik etkileşimlerin de değiştidiği gözlenmiştir.  $Al_2O_3$  ve MWNT(2)- $Al_2O_3$  ile BSA'nın her biri pH 5'te (pI) negatif zata potansiyel değerlerine sahip olmasına rağmen en fazla etkileşimi pH 5'de göstermişlerdir. Bu pH'da net yükü sıfır olan BSA'nın sulu çözeltideki çözünürlüğünün azalarak hidrofobik  $Al_2O_3$  ve MWNT(2)- $Al_2O_3$  yüzeyine doğru daha fazla ilgi (adsorpsiyonun artması) gösterdiği söylenebilir.  $ZrO_2$ , SWNT,

MWNT(1), MWNT(2), MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub> ve PLa-PEG-NH<sub>2</sub> adsorbentlerinin ise BSA ile en iyi etkileşimi pH 4'te olmuştur. pH 4'te bu adsorbentler negatif, BSA ise pozitif zeta potansiyel değerlere sahiptir. pH 4'te ZrO<sub>2</sub>, SWNT, MWNT(1) ve MWNT(2) ile BSA arasındaki etkileşime zıt yüklerden dolayı oluşan çekim kuvvetlerinin neden olduğunu göstermektedir.

- 4) pH 4 ve 7.4'te Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in BSA adsorplama miktarının sıcaklık arttıkça arttığı, pH 5 'te ise sıcaklık azaldıkça arttığı gözlenmiştir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için en iyi protein adsorplama ortamının pH 4 ve 7.4'te 40°C, pH 5'te ise 20°C olduğu bulunmuştur.
- 5) Tüm pH ortamlarında ZrO<sub>2</sub>, SWNT, MWNT(1) ve MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzerine adsorplanan BSA derişiminin sıcaklık arttıkça arttığı belirlenmiştir. pH 4, 5 ve 7.4'te ZrO<sub>2</sub>/BSA, SWNT/BSA ve MWNT(1)/BSA için en etkili adsorpsiyon 40°C'de elde edilmiştir. Sıcaklık artışı ile protein adsorpsiyonunun artması, sulu ortamdaki proteinin daha fazla çözünerek gözeneklere doğru difüzlenme hızının arttığını göstermektedir.
- 6) MWNT(2) yüzeyine pH 4 ve 5'te sıcaklık artışı ile, pH 7.4'te ise sıcaklık azalması ile daha fazla protein adsorplanmıştır.
- 7) MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyon sisteminde sıvı fazdaki protein derişimi pH 4'te sıcaklık arttıkça, pH 5 ve 7.4'te ise sıcaklık azaldıkça çok daha fazla azalmıştır. pH 4, 5 ve 7.4'te PLa-PEG-NH<sub>2</sub> polimer yüzeyi üzerine de adsorplanan protein miktarı sıcaklık azaldıkça artmıştır. Polimerin bu davranışı sıcaklık azaldıkça sulu çözeltideki polimerin şişme özelliğinin azalarak yüzeye daha fazla protein adsorplanmasına neden olmuştur.
- 8) Her bir adsorbent üzerinde BSA adsorpsiyonu için elde edilen deneysel denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile karşılaştırılmıştır. Tüm sıcaklık ve pH ortamları için model parametreleri elde edilmiştir.
- 9) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BSA adsorpsiyon sistemi için elde edilen deneysel denge verilerininin pH 4'te 20°C'de, pH 7.4'te ise tüm sıcaklıklarda yalnız Freundlich modeli ile pH 5'te ise hem Langmuir hem de Freundlich modeli ile uyumlu bulunmuştur. Langmuir modelinden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in maksimum protein adsorplama kapasitesinin ( $Q_0$ ) pH 5'te 20°C için 81.6



mg/g olduğu belirlenmiştir. Freundlich parametresi olan ve adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eden  $1/n$  değerleri ise tüm pH ve sıcaklık ortamlarında  $1/n > 1$ 'dir.

**10)**  $ZrO_2$  üzerine BSA adsorpsiyonu pH 4, 5 ve 7.4'te tüm sıcaklıklarda hem Langmuir hem de Freundlich modeli ile uyumlu olduğu bulunmuştur.  $Q_0$  değerleri sıcaklık arttıkça artmıştır. Her bir pH için  $ZrO_2$ 'in protein adsorplama kapasiteleri karşılaştırıldığında maksimum adsorplama kapasitesinin pH 4 ve  $40^\circ C$ 'de 26.6 mg/g olduğu bulunmuştur. Freundlich sabiti olan  $K_f$  değerlerinin pH 4'de sıcaklık arttıkça arttığı, pH 5 ve 7.4'te sıcaklık azalması ile arttığı gözlenmiştir.  $1/n$  değerleri tüm pH ve sıcaklıklarda 0 ile 1 arasındadır.

**11)** BSA/SWNT adsorpsiyonu sistemi tüm pH ve sıcaklıklarda her iki izoterm modeli ile uyumlu bulunmuştur.  $Q_0$  değerleri her üç pH ortamında sıcaklık arttıkça artmıştır. SWNT için maksimum  $Q_0$  değerinin pH 4 ve  $40^\circ C$ 'de 609.8 mg/g ve  $1/n$  değerlerinin de tüm pH ortamlarında sıfırdan küçük olduğu belirlenmiştir. Freundlich modeline göre  $1/n$ 'nin küçük olması bu koşulların BSA adsorpsiyonu için uygun olduğunu göstermektedir.

**12)** pH 4, 5 ve 7.4'te 20, 30 ve  $40^\circ C$  için saflık oranı düşük MWNT(1) üzerinde BSA adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izoterm modeli ile uyumlu bulunmuştur. Langmuir model parametresi  $Q_0$  değeri tüm pH ortamlarında sıcaklık arttıkça artmış ve en yüksek  $Q_0$  değeri değerinin pH 4 ve  $40^\circ C$ 'de 139.5 mg/g olduğu belirlenmiştir.  $K_f$  değerleri pH 4 ve 5'te sıcaklık artışı ile azalırken pH 7.4'te artmıştır. Ayrıca  $1/n$  değerleri tüm pH ve sıcaklıklarda  $1 > 1/n > 0$  şeklindedir.

**13)** Her bir pH ve sıcaklıkta, MWNT(2)/BSA adsorpsiyon sistemi hem Langmuir hem de Freundlich modeli ile uyumludur.  $Q_0$  değerlerinin pH 4 ve 5'te sıcaklık arttıkça arttığı pH 7.4'te ise sıcaklık azaldıkça arttığı belirlenmiştir.  $K_f$  değerlerinin ise pH 4 ve 7.4'te sıcaklıkla arttığı, pH 5'te ise önce artıp sonra azaldığı tespit edilmiştir.  $1/n$  değerleri de tüm pH ve sıcaklıklarda 1'den küçük bulunmuştur.  $r^2$  değerlerine göre Langmuir ile Freundlich modellerinin uyumlulukları karşılaştırıldığında pH azaldıkça (pH 4) Langmuir modeli, pH arttıkça (pH 5 ve 7.4) Freundlich modelinin MWNT(2)/BSA adsorpsiyon sistemi ile daha uyumlu olduğu belirlenmiştir.

- 14)  $Q_0$  değerleri çalışılan tüm pH ortamlarında sıcaklık arttıķa artmıştır. MWNT(2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano kürelerinin maksimum protein adsorplama ortamının pH 5 ve 40°C (80.7 mg/g) olduğu bulunmuştur.  $K_f$  ve  $1/n$  değerleri, pH 4 ve 7.4'te sıcaklık arttıķa artarken pH 5'te sıcaklıkla önce azalıp sonra artmıştır. Langmuir ve Freundlich modellerine ait  $r^2$  değerleri karşılaştırıldığında deneysel verilerin her üç pH ortamında ve sıcaklıkta en iyi uyumu Freundlich modeli sağladığı tespit edilmiştir.
- 15) pH 7.4 için 20°C'de, pH 4 ve 5 için ise tüm sıcaklıklarda MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>/BSA sisteminin hem Langmuir hem de Freundlich modeli ile uyumlu olduğu bulunmuştur.  $Q_0$  değerleri, pH 4 ortamında sıcaklık arttıķa pH 5'te ise sıcaklık azaldıkça artmıştır. MWNT(2)-ZrO<sub>2</sub>'in maksimum protein adsorpsiyon kapasitesinin pH 4 ve 40°C'de (273 mg/g) olduğu bulunmuştur.  $K_f$  değerleri pH 4, 5 ve 7.4'te sıcaklık arttıķa azalıırken,  $1/n$  değerleri de pH 4 ve 7.4 ortamlarında sıcaklık azaldıkça, pH 5 ortamında da sıcaklık arttıķa 0'a yaklaşmıştır.
- 16) PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA adsorpsiyon sisteminin pH 4 ve 5 için tüm sıcaklıklarda, pH 7.4 ortamında ise 20°C'de deneysel verilerin hem Langmuir hem de Freundlich modeli ile uyum sağlamıştır.  $Q_0$  değerlerinin her üç pH'da da sıcaklık azaldıkça arttığı ve polimer yüzeyinin maksimum protein adsorplama kapasitesi için optimum şartların pH 4 ve 20°C (113.6 mg/g) olduğu bulunmuştur.  $K_f$  değerleri, pH 4 ve 5 ortamlarında sıcaklık artışı ile artarken  $1/n$  değerleri ise azalmaktadır.
- 17) pH 4, 5 ve 7.4'te her bir adsorbentin maksimum protein adsorplama kapasiteleri karşılaştırıldığında, pH 4'te MWNT(2)>SWNT>MWNT(1)>ZrO<sub>2</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için elde edilememiştir); pH 5'te MWNT(2)>SWNT>MWNT(1)>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>ZrO<sub>2</sub> ve pH 7.4'te MWNT(2)>SWNT>MWNT(1)>ZrO<sub>2</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için elde edilememiştir) şeklinde sıralanmaktadır. Saflık oranı yüksek olan MWNT(2)'nin saflık oranı düşük MWNT(1)'den adsorplama kapasitesinin daha yüksek olması karbon nanotüplerin karbon içeriğinin arttıķa protein adsorplama kapasitesinin de arttığını göstermiştir. Ayrıca MWNT(2) ve SWNT'nin yüzey alanlarının diğer adsorbentlere göre yüksek olması her üç pH ortamında da daha fazla protein adsorplamalarına neden olmuştur.
- 18) Birinci ve ikinci derece kinetik modelleri ile deneysel adsorpsiyon hız verileri analiz edilmiştir. Birinci ve ikinci derece kinetik modellerine ait  $r^2$  değerleri incelendiğinde

pH 4, 5 ve 7.4'te tüm sıcaklık ortamları için BSA'nın  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , SWNT, MWNT(1), MWNT(2), MWNT(2)- $Al_2O_3$ , MWNT(2)- $ZrO_2$ /BSA ve PLa-PEG-NH<sub>2</sub>/BSA üzerine adsorpsiyon hızının birinci derece kinetik modeli ile daha iyi uyum sağladığı bulunmuştur. Bu, seçilen adsorbent yüzeyleri üzerine BSA'nın fiziksel adsorpsiyonla adsorplandığını ve hız sınırlayıcı basamağın kütle transferi ile olduğunu göstermektedir.



## KAYNAKLAR

- Abramson H A** (1934) Electrokinetic Phenomena and their Application to Biology and Medicine. *American Chemical Society Monograph*, The Chemical Catalog Company, New York, pp. 1128-1129.
- Aktaş D** (2008) Protein Saflaştırılması için Magnetik Nano Yapıların Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi (yayınlanmamış), Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Aydın, 170 s.
- Altuner D S** (2006) Sığır Serum Albümininin İmmobilize Metal Afinite Membranları Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi (yayınlanmamış), Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Kırıkkale, 59 s.
- Amais R S, Ribeiro J S, Segatelli M G, Yoshida I V P, Luccas P O and Tarley C R T** (2007) Assessment of Nanocomposite Alumina Supported on Multi-Wall Carbon Nanotubes as Sorbent for on-line Nickel Preconcentration in Water Samples. *Separation and Purification Technology*, 58: 122–128.
- Antiohos D, Moulton S E, Minett A I, Wallace G G and Chen J** (2010) Electrochemical Investigation of Carbon Nanotube Nanoweb Architecture in Biological Media. *Electrochemistry Communications*, 12: 1471–1474.
- Anzai J, Guo B and Osa T** (1996) Quartz-Crystal Microbalance and Cyclic Voltammetric Studies of the Adsorption Behaviour of Serum Albumin on Self-Assembled Thiol Monolayers Possessing Different Hydrophobicity and Polarity. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 40(1): 35–40.
- Ateş A** (2006) Otomotiv Endüstrisi Atık Sularındaki Ağır Metallerin Klinoliptolit Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderilmesi. Doktora Tezi (yayınlanmamış), SÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Sakarya, 181 s.
- Barka N, Abdennouri M and Makhfouk M E** (2011) Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from Aqueous Solutions by Biosorption on *Scolymus Hispanicus* L.: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42: 320–326.
- Başar H M** (2006) Organik Kökenli Doğal Adsorbanlarla Kontrollü İlaç Salınımı. Yüksek Lisans Tezi (yayınlanmamış), İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 170 s.
- Battal Y B** (2006) Anyonik Poilektrolitlerin Sığır Serum Albüminle Etkileşiminin Floresans Tekniği ile İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi (yayınlanmamış), Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik Anabilim Dalı, İstanbul, 81 s.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Bekçi Z** (2005) Trimethoprimin Sulu Çözeltiden Killer Üzerine Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi (yayınlanmamış), DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İzmir, 105 s.
- Berg J M, Tymoczko J L and Stryer L** (1975) *Biochemistry*. 5th edn., W. H. Freeman and Company: 5, San Francisco, 877 pp.
- Boyd BY G E, Chubert J and Adamson A W** (1947) The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. I. Ion-exchange Equilibria. *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (11): 2818–2829.
- Bremera M G E G, Duval J'E, Norde W and Lyklema C J** (2004) Electrostatic Interactions Between Immunoglobulin (Igg) Molecules and a Charged Sorbent. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 250: 29–42.
- Brunauer S and Emmett P H** (1940) Chemisorptions of Gases on Iron Synthetic Ammonia Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (7): 1732–1746.
- Byrne T, Lohstreter L, Filiaggi M J, Bai Z and Dahn J R** (2008) A High Throughput Approach to Quantify Protein Adsorption on Combinatorial Metal/Metal Oxide Surfaces using Electron Microprobe and Spectroscopic Ellipsometry. *Surface Science*, 602: 2927–2935.
- Cai C and Chen J** (2004) Direct Electron Transfer and Bioelectrocatalysis of Hemoglobin at a Carbon Nanotube Electrode. *Analytical Biochemistry*, 325: 285–292.
- Carter D C and Ho J X.** (1994) Structure of Serum Albumin. *Advances in Protein Chemistry*, 45: 153–203.
- Cha P, Krishnan A, Fiore V F and Vogler E A** (2008) Interfacial Energetics of Protein Adsorption from Aqueous Buffer to Surfaces with Varying Hydrophilicity. *Langmuir*, 24: 2553–2563.
- Champe P C, Harvey R A and Ferrier D R** (2007) *Lippincott Biyokimya*. 3. basım, çev. E. Ulukaya, Nobel Tıp Kitabevi, İstanbul, 536 s.
- Chang Y K, Chou S Y, Liu J L and Tasi J C** (2007) Characterization of BSA Adsorption on Mixed Mode Adsorbent I. Equilibrium Study in a Well-Agitated Contactor. *Biochemical Engineering Journal*, 35: 56–65.
- Che X, Yuan R, Chai Y, Li J, Song Z and Wang J** (2010) Amperometric Immunosensor for The Determination of A-1-Fetoprotein Based on Multiwalled Carbon Nanotube–Silver Nanoparticle Composite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 345: 174–180.
- Chen H, Yuan L, Songa C, Zhongkuiwu W and Li D** (2008) Biocompatible Polymer Materials: Role of Protein–Surface Interactions. *Progress in Polymer Science*, 33: 1059–1087.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Cole M A, Voelcker N H, Thissen H and Griesser H J** (2009) A Stimuli-Responsive Interfaces and Systems for the Control of Protein–Surface and Cell–Surface Interactions. *Biomaterials*, 30: 1827–1850.
- Çırakoğlu S** (2008) Zn<sup>+2</sup>'nin Valeks Tanin Reçinesiyle Adsorpsiyonu ve Geri Kazanılması. Yüksek Lisans Tezi (yayınlanmamış), SÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Sakarya, 121 s.
- Çoban C** (2005) Sudaki Bazı Uçucu Organik Bileşikler be Ağır Metallerin Ftalosiyanın Kaplanmış Bir Sensör ile Algılanma Mekanizmasının İncelenmesi. Doktora Tezi (yayınlanmamış), MÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, İstanbul, 153 s.
- Çoşkun S** (2007) ZrO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katkılı Biyoseramik Tozların Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Müh. Tezi (yayınlanmamış), AKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Afyon, 83 s.
- Dalgakıran E** (2006) Poliakrilik Asidin Bovin Serum Albümin ile Etkileşiminin Dinamik ve Elektroforetik Işık Saçılması Yöntemleri ile Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi (yayınlanmamış), YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik Anabilim Dalı, İstanbul, 80 s.
- Demanèche S, Chapel J, Monrozier L J and Quiquampoix H** (2009) Dissimilar pH-dependent adsorption features of bovine serum albumin and  $\alpha$ -chymotrypsin on mica probed by AFM. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 70: 226–231.
- Demirbaş Ö** (2006) Kil Mineralleri Yüzeyine Bazı Biyomoleküllerin İmmobilizasyonu ve Elektrokinetik Özellikleri. Doktora Tezi (yayınlanmamış), Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, 213 s.
- Dolatshahi-Pirouz A, Rechendorff K, Hovgaard M B, Foss M, Chevallier J and Besenbacher F** (2008) Bovine Serum Albumin Adsorption on Nano-Rough Platinum Surfaces Studied by QCM-D. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 66: 53–59.
- EI S N** (1993) Hayvansal Kaynaklı Gıdalarda Isısal İşlemlerin Protein Kalitesi Üzerine Etkisinin Çeşitli Yöntemlerle Değerlendirilmesi. Doktora Tezi (yayınlanmamış), EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir, 165 s.
- Eser H M** (2006) Karbon Nanotüp-Sıvı Kristal Karışımlarının Elektriksel Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi (yayınlanmamış), Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Kocaeli, 102 s.
- Evers F, Steitz R, Tolan M and Czeslik C** (2009) Analysis of Hofmeister Effects on the Density Profile of Protein Adsorbates: A Neutron Reflectivity Study. *J. Phys. Chem. B*, 113 (25): 8462–8465.
- Felsot A and Dahm P A** (1979) Sorption of Organophosphorus and Carbamate Insecticides by Soil. *J. Agric. Food Chem.*, 27: 3.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Fukuzaki S, Urano H and Nagata K** (1996) Adsorption of Bovine Serum Albumin onto Metal Oxide Surfaces. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 81 (2): 163–167.
- Glasmaster K, Larsson C, Höök F and Kasemo B** (2002) Protein Adsorption on Supported Phospholipid Bilayers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 246: 40–47.
- Günsev Ç** (2008) Ankara Keçisi Tekelerinde Serum Albümin-Globülin Oranı ve Sialik Asit Düzeyleri. Yüksek Lisans Tezi (yayınlanmamış), GÜ Sağlık Bilimleri Enstitüsü Biyokimya Anabilim Dalı, Ankara, 48 s.
- Hacıoğlu S** (2007) Alümina Üretiminde Seydişehir Boksitinin Öğütme Boyutunun Ekstraksiyon Verimine ve Süresine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi (yayınlanmamış), GÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 72 s.
- He C N, Tian F and Liu S J** (2009) A Carbon Nanotube/Alumina Network Structure for Fabricating Alumina Matrix Composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 478: 816–819.
- Henry D C** (1931) The Cataphoresis of Suspended Particles. Part I. The Equation of Cataphoresis. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 133: 106–129.
- Heuberg R, Sukhorukov G, Vörös J, Textor M and Möhwald H** (2005) Biofunctional Polyelectrolyte Multilayers and Mikrocapsules: Control of Non-Specific and Bio-Specific Protein Adsorption. *Adv. Funct. Mater.*, 15 (3) 357–365.
- Hinderliter A, Almeida P F F, Creutz C E and Biltonen R L** (2001) Domain Formation in a Fluid Mixed Lipid Bilayer Modulated through Binding of the C2 Protein Motif. *Biochemistry*, 40: 4181–4191.
- Hlady V, Buijs J and Jennissen H P** (1999) Methods for Studying Protein Adsorption. *Methods in Enzymology*, 309: 402–429.
- Ho Y S and McKay G** (1998) Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, 70: 115–124.
- Ho Y S and McKay G** (1999) Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochemistry*, 34: 451–465.
- Huang N-P, Michel R, Voros J, Textor M, Hofer R, Rossi A, Elbert D L, Hubbell J A and Spencer N D** (2001) Poly(L-lysine)-g-poly(ethylene glycol) Layers on Metal Oxide Surfaces: Surface-Analytical Characterization and Resistance to Serum and Fibrinogen Adsorption. *Langmuir*, 17: 489–498.
- Jin T and Zhang H** (2008) Biodegradable Polylactic Acid Polymer with Nisin for Use in Antimicrobial Food Packaging. *Journal of Food Science*, 73 (3): 126–134.



## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Jin W, Weng Q and Wub J** (1997) Determination of Bovine Serum Albumin by Capillary Zone Electrophoresis with End-Column Amperometric Detection at the Carbon Fiber Microdisk Array Electrode. *Analytica Chimica Acta*, 342: 67–74.
- Jones K L and O’Melia C R** (2000) Protein and Humic Acid Adsorption onto Hydrophilic Membrane Surfaces: Effects of pH and Ionic Strength. *Journal of Membrane Science*, 165: 31–46.
- Imamura K, Oshita M, Iwai M, Kuroda T, Watanabe I, Sakiyama T and Nakanishi K** (2010) Influences of Properties of Protein and Adsorption Surface on Removal Kinetics of Protein Adsorbed on Metal Surface by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Electrolysis Treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 345: 474–480.
- Kalasina S and Santore M M** (2009) Non-specific adhesion on biomaterial surfaces driven by small amounts of protein adsorption. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 73: 229–236.
- Karajanagi S S, Vertegel A A, Kane R S and Dordick J S** (2004) Structure and Function of Enzymes Adsorbed onto Single-Walled Carbon Nanotubes. *Langmuir*, 20: 11594–11599.
- Katıyar A, Ji L, Smirniotis P and Pinto N G** (2005) Protein Adsorption on the Mesoporous Molecular Sieve Silicate SBA-15: Effects of pH and Pore Size. *Journal of Chromatography A*, 1069: 119–126.
- Kaya T** (2006) Sol-Jel Yöntemi ile ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Seramik Kompozit Oksit üretimi, Karakterizasyonu ve ZrO<sub>2</sub>’nin Parametrik Etkilerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi (yayınlanmamış), GÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 116 s.
- Kayış A** (2006) Farklı Oranlarda Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katkılı %8 mol Yitria ile Dengelenmiş Kübik Zirkonyada Mikroyapı Elektriksel İletkenlik İlişkisi. Yüksek Lisans Tezi (yayınlanmamış), GÜ Fen Bilimleri Enstitüsü İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Ankara, 126 s.
- Kawakita H, Masunaga H, Nomura K, Uezu K, Akiba I and Tsuneda S** (2007) Adsorption of Bovine Serum Albumin to a Polymer Brush Prepared by Atom-Transfer Radical Polymerization in a Porous Inorganic Membrane. *J Porous Mater.*, 14: 387–391.
- Kıran M** (2006) Alüminanın Ekstrüzyonla Şekillendirilmesi. Yüksek Müh. Tezi (yayınlanmamış), AKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Afyon, 93 s.
- Kocabaş S** (2006) Karbon Nanotüpleri Üzerinde Hidrojen Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Doktora Tezi (yayınlanmamış), ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak, 185 s.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Kopac T, Bozgeyik K and Yener J** (2008) Effect of pH and Temperature on the Adsorption of Bovine Serum Albumin onto Titanium Dioxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 322: 19–28.
- Kopac T and Bozgeyik K** (2010) Effect of Surface Area Enhancement on the Adsorption of Bovine Serum Albumin onto Titanium Dioxide. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 76: 265–271.
- Kowalczyńska H M, Nowak-Wyrzykowska M, Szczepankiewicz A A, Dobkowski J, Dyda M, Kaminski J and Kołos R** (2011) Albumin Adsorption on Unmodified and Sulfonated Polystyrene Surfaces, in Relation to Cell–Substratum Adhesion. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 84: 536–544.
- Kunz W, Henle J and Ninham B W** (2004) Zur Lehre von der Wirkung der Salze' (about the science of the effect of salts): Franz Hofmeister's historical papers. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 9: 19–37.
- Langmuir I** (1916) The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, 38: 2221-2295.
- Langmuir I** (1918). The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica And Platinum *Journal of the American Chemical Society*, 40: 1361–1368.
- Lee W K, Ko J S and Kim H M** (2002) Effect of Electrostatic Interaction on the Adsorption of Globular Proteins on Octacalcium Phosphate Crystal Film. *Journal of Colloid and Interface Science*, 246: 70–77.
- Li W and Li S** (2007) A Study on the Adsorption of Bovine Serum Albumin onto Electrostatic Microspheres: Role of Surface Groups. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 295: 159–164.
- Liu J and Lee M L** (2006) Permanent Surface Modification of Polymeric Capillary Electrophoresis Microchips for Protein and Peptide Analysis. *Electrophoresis*, 27: 3533–3546.
- Long D, Zhang R, Qiao W, Zhang L, Liang X and Ling L** (2009) Biomolecular Adsorption Behavior on Spherical Carbon Aerogels with Various Mesopore Sizes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 331: 40–46.
- Lowell S, Shields J E, Thomas M A and Thommes M** (2004) *Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density*. Kluwer Academic Publishers, London, pp. 319.
- Lowry O H, Rosebrough N L, Farr A L and Randall R J** (1951) Protein Measurement with the Folin Phenol Reagent. *J Biol. Chem.*, 19: 265-273.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Lu C, Chung Y L and Chang K F** (2006) Adsorption Thermodynamic and Kinetic Studies of Trihalomethanes on Multiwalled Carbon Nanotubes. *Journal of Hazardous Materials B*, 138: 304–310.
- Lu J R, Zhao X and Yaseen M** (2007) Protein Adsorption Studied By Neutron Reflection. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 12: 9–16.
- Lyklema J** (2003) Electrokinetics After Smoluchowski. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 222: 5–14.
- Lyons M E G and Keeley G P** (2008) Carbon Nanotube Based Modified Electrode Biosensors. Part 1. Electrochemical Studies of the Flavin Group Redox Kinetics at SWCNT/Glucose Oxidase Composite Modified Electrodes. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3: 819 – 853.
- Malmsten M, Burns N and Veide A** (1998) Electrostatic and Hydrophobic Effects of Oligopeptide Insertions on Protein Adsorption. *Journal Of Colloid and Interface Science*, 204: 104–111.
- Martin A, Martinez F, Calvo J I, Prádanos P, Palacio L and Hernández A** (2002) Protein Adsorption onto an Inorganic Microfiltration Membrane Solute–Solid Interactions and Surface Coverage. *Journal of Membrane Science*, 207: 199–207.
- Mavropoulos E, Costa A M, Costa L T, Achete C A, Mello A, Granjeiro J M and Rossia A M** (2011) Adsorption and Bioactivity Studies of Albumin onto Hydroxyapatite Surface. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 83: 1–9.
- Meng J, Song L, Xu H, Kong H, Wang C, Guo X and Xie S** (2005) Effects of Single-Walled Carbon Nanotubes on the Functions of Plasma Proteins and Potentials in Vascular Prostheses. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 1: 136– 142.
- Meng T, Xie R, Chen Y-C, Cheng C-J, Li P-F, Ju X-J and Chu L-Y** (2010) A Thermo-Responsive Affinity Membrane with Nano-Structured Pores and Grafted Poly(N-Isopropylacrylamide) Surface Layer for Hydrophobic Adsorption. *Journal of Membrane Science*, 349: 258–267.
- Mishina H and Kojima M** (2008) Changes in Human Serum Albumin on Arthroplasty Frictional Surfaces. *Wear*, 265: 655–663.
- Mittal G S** (2006) Treatment Of Wastewater From Abattoirs Before Land Application–A Review. *Bioresource Technology*, 97: 1119–1135.
- Moulton S E, Minett A I, Murphy R, Ryan K P, McCarthy D, Coleman J N, Blau W J and Wallace G G** (2005) Biomolecules as Selective Dispersants for Carbon Nanotubes. *Carbon*, 43: 1879–1884.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Nakanishi K, Sakiyama T and Imamura K** (2001) On the Adsorption of Proteins on Solid Surfaces, a Common but very Complicated Phenomenon. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 91(3): 233–244.
- Neşet C** (2008) Cam Fırınlara Yönelik Zirkonya Müllit Esaslı Dökülebilir Refrakter Betonların İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi (yayınlanmamış), İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 80 s.
- Norde W and Giacomelli C E** (2000) BSA Structural Changes during Homomolecular Exchanges between the Adsorbed and the Dissolved States. *Journal of Biotechnology*, 79: 259–268.
- Norde W** (2008) My Voyage of Discovery to Proteins in Flatland . . .and Beyond. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 61: 1–9.
- O'Brien R W and White L R** (1978) Electrophoretic Mobility of a Spherical Colloidal Particle. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 2 (74): 1607-1626.
- Özcan A** (2007) Biyomoleküller için Molekül Baskılanmış Polimerik Yapay Reseptör Geliştirilmesi ve Biyokromatografi Uygulamaları. Doktora Tezi (yayınlanmamış), Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir, 120 s.
- Özgür M** (2008) Biyomalzemelerin Yüzey Modifikasyonunun Hücrel Etkileşimlere Etkisi. Yüksek Lisans Tezi (yayınlanmamış), İYTE Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoteknoloji ve Biyomühendislik Anabilim Dalı, İzmir, 80 s.
- Öztürk M** (2007) SİC İlaveli Alümina Seramik Kompozitler. Yüksek Lisans Tezi (yayınlanmamış), SÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Sakarya, 165 s.
- Pandey L M and Pattanayek S K** (2011) Hybrid Surface from Self-Assembled Layer and its Effect on Protein Adsorption. *Applied Surface Science*, 257: 4731–4737.
- Patterson K, Lisal M and Colina C M** (2011) Adsorption Behavior of Model Proteins on Surfaces. *Fluid Phase Equilibria*, 302: 48–54.
- Pinto E M, Soares D M and Brett C M A** (2008) Interaction of BSA Protein with Copper Evaluated by Electrochemical Impedance Spectroscopy and Quartz Crystal Microbalance. *Electrochimica Acta*, 53: 7460–7466.
- Rabe M, Verdes D, Zimmermann J and Seeger S** (2008) Surface Organization and Cooperativity during Nonspecific Protein Adsorption Events. *J. Phys. Chem. B*, 112: 13971–13980.
- Rabe M, Verdes D and Seeger S** (2011) Understanding Protein Adsorption Phenomena at Solid Surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 162: 87–106.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Ramazanoğlu N** (2008) Zirkonya İmplantların Termal Siklus Uygulanmadan ve Uygulandıktan Sonra Kırılma Dayanımlarının Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi (yayınlanmamış), Yeditepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı, İstanbul, 60 s.
- Raspor B** (1991) Adsorption of BSA from Seawater at Differently Charged Mercury Surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 316 (1): 223–234.
- Rathinama A and Zoub L** (2010) Biosorption of Bovine Serum Albumin by *Ulva Lactuca* Biomass from Industrial Wastewater: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Study. *Journal of Hazardous Materials*, 184: 597–602.
- Rezwan K, Meier L P, Rezwan M, Vörös J, Textor and Gauckler L J** (2004) Bovine Serum Albumin Adsorption onto Colloidal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles: A New Model Based on Zeta Potential and UV-Vis Measurements. *Langmuir*, 20: 10055–10061.
- Rezwan K, Studart A R, Voiron J and Gauckler L J** (2005) Change of  $\zeta$  Potential of Biocompatible Colloidal Oxide Particles upon Adsorption of Bovine Serum Albumin and Lysozyme. *J. Phys. Chem. B*, 109: 14469–14474.
- Roach P, Elgin D, Rohde K and Perry C C** (2007) Modern Biomaterials: A Review–Bulk Properties and Implications of Surface Modifications. *J Mater Sci: Mater Med.*, 18: 1263–1277.
- Roque-Malherbe R M A** (2007) *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*. CRC Pres, Boca Raton, pp. 259.
- Rouquerol F, Rouquerol J and Sing K** (1999) *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Academic Press, London, pp. 446.
- Russell A S, Scales P J, Mangelsdorf C S and Underwood S M** (1995) An Electrophoretic of the Relaxation Term in Elektrokinetic Theory. *Langmuir*, 11: 1112–1115.
- Sağlam O E** (2005) Farklı Oranlarda SiO<sub>2</sub> Katkılı Kübik Zirkonyada (8YSCZ) Sinterlenebilirlik ve Statik Tane Büyümesinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi (yayınlanmamış), GÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Ankara, 104 s.
- Salgın S** (2007) Effects of Ionic Environments on Bovine Serum Albumin Fouling in a Cross-Flow Ultrafiltration System. *Chem. Eng. Technol.*, 30 (2): 255–260.
- Sarıkaya Y** (2000) *Fizikokimya*. Gazi Kitabevi, Ankara, s. 632–633.
- Shamim N, Liang H, Hidajat K and Udin M S** (2008) Adsorption, Desorption, and Conformational Changes of Lysozyme from Thermosensitive Nanomagnetic Particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 320: 15–21.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Shirahama H and Suzawa T** (1985) Adsorption of Bovine Serum Albumin onto Styrene/Acrylic Acid Copolymer Latex. *Colloid & Polymer Science*, 263 (2): 141–146.
- Stokes S G G** (1850) On the effect of the internal friction of fluids on the motion of Pendulums. *Transactions of the Cambridge Philosophical Society*, 9 (8): 1–80.
- Stutz H** (2009) Protein Attachment onto Silica Surfaces—a Survey of Molecular Fundamentals, Resulting Effects and Novel Preventive Strategies in CE. *Electrophoresis*, 30: 2032–2061.
- Suzawa T and Murakami T** (1980) Adsorption of Bovine Serum Albumin on Synthetic Polymer Latices. *Journal of Colloid and Interface Science*, 78 (1): 266–268.
- Süngü B** (2006) Sıkı Bağ Moleküler Dinamik Yöntemiyle Karbon Nanotüplerin Bilgisayar Simülasyonu. Doktora Tezi (yayınlanmamış), YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, İstanbul, 126 s.
- Tay T** (2004) Tetrafenilporfirin Bazlı Hidrofobik Adsorban Geliştirilmesi. Doktora Tezi (yayınlanmamış), Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir, 121 s.
- Teichroeb J H, Forresta J A and Jones L W** (2008) Size-Dependent Denaturing Kinetics of Bovine Serum Albumin Adsorbed onto Gold Nanospheres. *Eur. Phys. J. E.*, 26: 411–415.
- Teichroeb J H, Forresta J, Jones L W, Chan J and Dalton K** (2008) Quartz Crystal Microbalance Study of Protein Adsorption Kinetics on Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate). *Journal of Colloid and Interface Science*, 325: 157–164.
- Thevenot P, Hu W and Tang L** (2008) Surface Chemistry Influences Implant Biocompatibility. *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 8: 270–280.
- Uğurlu M** (2009) Adsorption of a Textile Dye onto Activated Sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 119: 276–283.
- Urano H And Fukuzaki S** (2000) Conformation of Adsorbed Bovine Serum Albumin Governing its Desorption Behavior at Alumina-Water Interfaces. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 90 (1): 105–111.
- Valenti L E, Fiorito P A, García C D and Giacomelli C E** (2007) The Adsorption–Desorption Process of Bovine Serum Albumin on Carbon Nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307: 349–356.
- Vallésa D, Furtado S, Villadóniga C and Cantera A M B** (2011) Adsorption onto Alumina and Stabilization of Cysteine Proteinases from Crude Extract of Solanum Granulosoleprosum Fruits. *Process Biochemistry*, 46: 592–598.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Vasilescu C, Drob P, Vasilescu E, Demetrescu I, Ionita D, Prodana M and Drob S I** (2011) Characterisation and Corrosion Resistance of the Electrodeposited Hydroxyapatite and Bovine Serum Albumin/Hydroxyapatite Films on Ti-6Al-4V-1Zr Alloy Surface. *Corrosion Science*, 53: 992-999.
- Vidal C V, Juan A O and Münoz A I** (2010) Adsorption of Bovine Serum Albumin on Cocmo Surface: Effect of Temperature and Protein Concentration. *Colloids And Surfaces B: Biointerfaces*, 80: 1-11.
- Vos W M D, Biesheuvel P M, Keizer A D, Kleijn J M and Stuart M A C** (2008) Adsorption of the Protein Bovine Serum Albumin in a Planar Poly(Acrylic Acid) Brush Layer as Measured by Optical Reflectometry. *Langmuir*, 24: 6575-6584.
- Vural D** (2006) Karbon Nanotüplerde Elektron-Fonon Etkileşimleri. Yüksek Lisans Tezi (yayınlanmamış). AÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Ankara, 113 s.
- Yang Q, Deng Y and Hu W** (2009) Preparation of Alumina/Carbon Nanotubes Composites by Chemical Precipitation. *Ceramics International*, 35: 1305-1310.
- Yener, J.** (2004) Organik Kirlenici Adsorpsiyonunun Dinamik İncelenmesi, Doktora Tezi (yayınlanmamış), ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak, 170 s.
- Yılmaz N** (2007) Doğal Kil Minerali Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi (yayınlanmamış), Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Sivas, 70 s.
- Wang Y, Wang X, Luo G and Dai Y** (2008) Adsorption of Bovin Serum Albumin (BSA) onto the Magnetic Chitosan Nanoparticles Prepared by a Microemulsion System. *Bioresource Technology*, 99: 3881-3884.
- Wu H, Wang P, Hu X, Dai Z and Zou X** (2011) Site-Selective Probe for Investigating the Asynchronous Unfolding of Domains in Bovine Serum Albumin. *Talanta*, 84: 881-886.
- Zhao L, Liu H and Hu N** (2006) Electroactive Films of Heme Protein-Coated Multiwalled Carbon Nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296: 204-211.
- Zhu K J, Xiangzhou L and Shilin Y** (1990) Preparation, Characterization, and Properties of Polylactide (PLA)-Poly(Ethylene Glycol) (PEG) Copolymers: A Potential Drug Carrier. *Journal of Applied Polymer Science*, 39 (1): 1-9.
- Zhu Y-F, Shi L, Liang J, Hui D and Lau K-T** (2008) Synthesis of Zirconia Nanoparticles on Carbon Nanotubes and their Potential for Enhancing the Fracture Toughness of Alumina Ceramics. *Composites: Part B*, 39: 1136-1141.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

**Znidarsic W J, Chen I-W and Shastri V P** (2009)  $\zeta$ -Potential Characterization of Collagen and Bovine Serum Albumin Modified Silica Nanoparticles: A Comparative Study. *J Mater Sci.*, 44: 1374–1380.

**Zürcher S, Wackerlin D, Bethuel Y, Malisova B, Textor M, Tosatti S and Gademann K** (2006) Biomimetic Surface Modifications Based on the Cyanobacterial Iron Chelator Anachelin. *J. AM. Chem. Soc.*, 128: 1064–1065.

**URL-1 2012** <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=3382>

**URL-2 2012** <http://www.kvitters.com/search/ZrO2>

**URL-3 2012** <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=133>

**URL-4 2012** <http://web.sakarya.edu.tr/~akbulut/Nano5.pdf>

**URL-5 2012** <http://web.sakarya.edu.tr/~akbulut/Nano5.pdf>

**URL-6 2012** [http://www.ipc.uni-karlsruhe.de/mik/english/15\\_195.php](http://www.ipc.uni-karlsruhe.de/mik/english/15_195.php)

**URL-7 2012** [www.substech.com](http://www.substech.com)



## BIBLIYOGRAFYA

**Freundlich H** (1926 ) *Colloid and Capillary Chemistry*. Methuen, London, pp 110–114.

**Lagergren S** (1898) Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe: Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. *Handlingar*, 24(4): 1–39.



## **EK AÇIKLAMALAR A**

### **BOVİN SERUM ALBÜMİN İÇİN DERİŞİM KALİBRASYON EĞRİSİ**

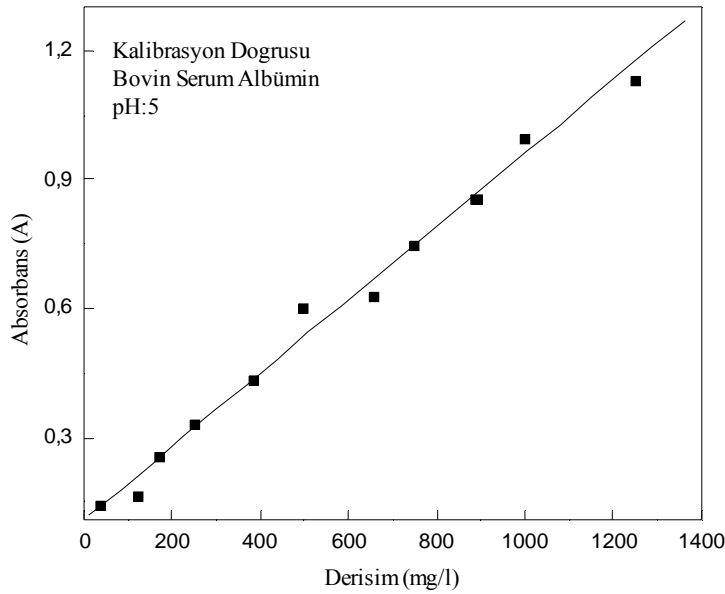


## BOVIN SERUM ALBÜMİN İÇİN DERİŞİM KALİBRASYON EĞRİSİ

Uygun çalışma aralığında oldukları düşünülen 10 farklı derişimdeki protein çözeltileri Lowry yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu çözeltilere öncelikle görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak dalga boyu taraması gerçekleştirilmiş ve maksimum dalga boyununun gerçekleştiği dalga boyu belirlenmiştir. Yaklaşık 730 nm olarak belirlenen dalga boyunda protein çözeltilerinin absorbans değerleri okunmuştur. pH 4, 5 ve 7.4 ve 20, 30 ve 40 °C için de benzer çalışmalar yapılmış ve sonuçta aynı kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir. Absorbans değerlerinin derişim değerlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun denklemi çıkarılmıştır ve bu denklem bilinmeyen protein çözelti derişimlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Şekil A1'den Bovin Serum Albümin için elde edilen kalibrasyon denklemi,

$$\text{Derişim (C)} = \frac{\text{Absorbans} - 0.1096}{0.852}$$

olarak belirlenmiştir. Elde edilen doğrunun korelasyon katsayıları karesi ( $r^2$ ) değeri 0.99'dur.



Şekil A1 Bovin Serum Albümin için kalibrasyon doğrusu.



## ÖZGEÇMİŞ

Kadriye BOZGEYİK, 1981 yılında Nizip'te doğdu; İlk ve orta öğrenimini Gaziantep'te, lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı; 2002 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldu; 2006 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisansını tamamladı; aynı yıl Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda doktora yapmaya hak kazandı. 2005 yılından beri BEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

### **ADRES BİLGİLERİ**

Adres: Bülent Ecevit Üniversitesi  
Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü  
67100 ZONGULDAK

Tel: (372) 257 4010

Faks: (372) 257 4181

E-posta: kbozgeyik@yahoo.com