

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**KİL MİNERALLERİ YÜZEYİNE  
BAZI BİYOMOLEKÜLLERİN İMMOBİLİZASYONU  
VE ELEKTROKİNETİK ÖZELLİKLERİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Özkan DEMİRBAŞ**

Balıkesir, 2006

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**KİL MİNERALLERİ YÜZEYİNE  
BAZI BİYOMOLEKÜLLERİN İMMOBİLİZASYONU  
VE ELEKTROKİNETİK ÖZELLİKLERİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Özkan DEMİRBAŞ**

**DANIŞMANLAR**

- I. Danışman : Prof. Dr. Mahir ALKAN  
II. Danışman : Doç. Dr. Mehmet DOĞAN**

Balıkesir, 2006

Bu Tez Balıkesir Üniversitesi Araştırma Fonu  
Tarafından Desteklenmiştir (**Proje No: 2004/17**)

T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**KİL MİNERALLERİ YÜZEYİNE BAZI  
BİYOMOLEKÜLLERİN İMMOBİLİZASYONU  
VE ELEKTROKİNETİK ÖZELLİKLERİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Özkan DEMİRBAŞ**

**DANIŞMANLAR**

**I. Danışman : Prof. Dr. Mahir ALKAN**

**II. Danışman : Doç. Dr. Mehmet DOĞAN**

Sınav Tarihi : 30 / 06 / 2006

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mahir ALKAN (Danışman) (BAÜ-FEF Kimya)

Prof. Dr. Oktay ARSLAN (BAÜ-FEF Kimya)

Doç. Dr. İsmet KAYA (Onsekiz Mart Üniv.-FEF Kimya)

Doç. Dr. Cengiz ÖZMETİN (BAÜ-MMF Çevre Müh.)

Yrd. Doç. Dr. Nalan TEKİN (Kocaeli Üniv.-FEF Kimya)

Balıkesir, 2006

## ÖZET

### **KİL MİNERALLERİ YÜZEYİNE BAZI BİYOMOLEKÜLLERİN İMMOBİLİZASYONU VE ELEKTROKİNETİK ÖZELLİKLERİ**

Özkan DEMİRBAŞ

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanları : Prof. Dr. Mahir ALKAN, Doç. Dr. Mehmet Doğan

Balıkesir, 2006

Sunulan bu tez deneysel olarak üç bölümde incelenmiştir. İlk kısımda sepiyolit, kaolinit, genişmiş ve genişmemiş perlit örnekleri gibi bazı oksit minerallerinin sistematik olarak elektrokinetik özellikleri, ikinci kısımda serum albümin, kazein, katalaz ve lizozim gibi bazı biyomoleküllerin immobilizasyonları ve biyomolekül kaplanmış olan taneciklerin elektrokinetik özellikleri incelenmiş ve son kısımda ise saf ve immobilize enzimlerin aktiviteleri ve  $K_m$  ve  $V_{max}$  gibi kinetik parametreleri hesaplanmıştır.

Oksit/su arayüzeyinin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi oksitçe zengin gözenekli ortamlar ile oksitlerin kolloit süspansiyonlarının kararlılıklarını anlamak için çok önemlidir.

Bu amaçla, sunulan bu çalışmanın ilk kısmında mikroelektroforez tekniği kullanılarak oksitlerin elektrokinetik özellikleri katı/sıvı oranı, pH, elektrolitin türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmiştir. Kil süspansiyonlarının elektrokinetik özellikleri NaCl, KCl, LiCl, NaNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COONa, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve iki değerlikli ağır metal tuzları olan CoCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> ve Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. gibi tek-, iki- ve üç değerlikli tuzların sulu çözeltileri içerisinde

belirlendi. Ayrıca oksit minerallerinin izoelektrik noktaları (iep) ve potansiyel tayin edici iyonları (pdi) belirlemek için sistematik olarak zeta potansiyel deneyleri yapıldı. Deneysel sonuçlardan (i) killerin katı konsantrasyonunun zeta potansiyellerine anlamlı bir değişiklik yapmadığı (ii) pH'nın zeta potansiyelini önemli ölçüde değiştirdiği (iii) incelenen pH aralığında kaolinit ve sepiyolit izoelektrik noktalarının sırasıyla 2,35 ve 6,60 olduğu fakat perlit örneklerinin izoelektrik noktaya sahip olmadığı, (iv) tek değerlikli katyonlar, anyonlar ile iki ve üç değerlikli anyonların killer için zeta potansiyellerinde farklılık yaratmayan iyonlar olduğu, kaolinit, sepiyolit ve genişlemiş perlit için  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $AlCl_3$  ve  $FeCl_3$  tuzlarının zeta potansiyellerini negatiften pozitifte çevirdikleri, genişmemiş perlit için ise  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $AlCl_3$ , ve  $FeCl_3$  metal tuzların potansiyel tayin edici iyonlar olduğu bulundu.

Çalışmada serum albümin, kazein, katalaz ve lizozim biyomolekülleri seçilerek bazı oksit mineralleri yüzeyine çeşitli parametrelerde örneğin; biyomolekülün, NaCl ve fosfat iyon derişimlerinin, çözeltinin pH ve sıcaklığının bir fonksiyonu olarak adsorpsiyonu incelenmiştir. Deneysel sonuçlara göre adsorpsiyon kapasiteleri pH'ya büyük oranda bağıllık göstermektedir.  $q_e$ -pH grafiklerinde biyomoleküllerin izoelektrik noktaları civarında maksimuma ulaşıldığı bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyonun olduğu pH değerlerinde, elektrostatik etkileşmenin uygun olduğu düşünülmektedir. Elektrostatik etkilerin yanı sıra yapısal etkiler de izoelektrik noktanın her iki tarafındaki adsorbe edilen biyomolekülün miktarındaki azalmayı açıklamak için gereklidir. Yapısal etkiler pH'nın değişiminin sonucu olarak biyomoleküllerdeki farklı konformasyon durumlarıyla ilişkilidir. Çalışmanın devamında ise, biyomolekül kaplanmış taneciklerin elektrokinetik özellikleri de incelenmiştir. Taneciklerin zeta potansiyelleri de farklı biyomolekül, NaCl, fosfat iyon derişimi ve çözelti pH sında ölçülmüştür. Son bölümde ise saf ve immobilize enzimlerin aktiviteleri spektrofotometrik olarak absorbanlarındaki azalmalardan direkt olarak ölçülmüştür. Ayrıca Lineweaver–Burke doğruları yardımıyla  $K_m$  ve  $V_{max}$  değerleri hesaplanmıştır.

**Anahtar sözcükler :** Kil minerali; protein; enzim; immobilizasyon; adsorpsiyon; zeta potansiyeli; enzim aktivitesi.

## **ABSTRACT**

### **IMMOBILIZATION OF SOME BIOMOLECULES ONTO CLAY MINERALS AND ELECTROKINETIC PROPERTIES**

Özkan DEMİRBAŞ

Balikesir University Institute of Natural and Applied Science

Department of Chemistry

PhD Thesis

Supervisors : Prof. Dr. Mahir ALKAN, Assoc. Prof. Dr. Mehmet Doğan

Balıkesir, 2006

The presented thesis has been experimentally studied in three parts. The first part is a systematically investigation of the electrokinetic properties of some oxide minerals such as sepiolite, kaolinite, and expanded and unexpanded perlites. The second part is immobilization of some biomolecules such as bovine serum albumin, casein, catalase and lysozyme, and electrokinetic properties of biomolecules-covered particles finally the last part is the studying the enzymatic activity of pure and immobilized enzyme and calculation of kinetic parameters such as  $K_m$  and  $V_{max}$ .

The study of the electrochemical properties of the oxide/water interface is important for understanding a large number of properties of oxide-rich porous media and colloid suspension stability of oxides.

For this purpose, in first section of this study, the electrokinetic properties of some oxide minerals have been investigated using the microelectrophoresis technique as a function of solid/liquid ratio, pH and type and concentration of electrolyte. The electrokinetic properties of clay suspensions have been determined in aqueous solutions of mono-, di-, and trivalent salts such as NaCl, KCl, LiCl,

NaNO<sub>3</sub>, NaCH<sub>3</sub>COO, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and divalent heavy metal salts such as CoCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> and Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Furthermore, systematic zeta potential experiments have been performed to determine the isoelectric point (iep) and potential determining ions (pdi). From the experimental results, (i) the zeta potential of clays is not significantly affected by the solid concentration; (ii) pH strongly altered the zeta potential of clays; (iii) sepiolite and kaolinite have an isoelectric point at about pH 2.35 and 6.60 respectively whereas perlite samples has no iep at studied pH ranges, (iv) monovalent cations and anions, and di- and trivalent anions were indifferent electrolytes for clays whereas MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> and FeCl<sub>3</sub> changed the interface charge from negative to positive for sepiolite, kaolinite and expanded perlite but the potential determining ions for unexpanded perlite are CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, and FeCl<sub>3</sub> metal ions.

The adsorption properties of biomolecules such as, bovine serum albumin, casein, catalase and lysozyme onto some oxide minerals were studied as a function of concentrations of biomolecules, sodium phosphate and NaCl concentration, pH and temperature of the solution. According to the experimental datas, adsorption capacity values showed a great dependence on pH. It was found that q<sub>e</sub>-pH curves reached a maximum at around isoelectric point (iep) of biomolecules. The pH values where the maximum adsorbed mass occurred might be considered as the conditions where electrostatic attraction is the most favourable. Both structural and electrostatic effects must be invoked to explain the diminution of adsorbed biomolecules on either side of the iep. Structural effects were related to the different conformational states that biomolecules adopted the changes with pH.

Furthermore, the electrokinetic properties of biomolecules-covered oxide particles were also investigated. Zeta potentials of the minerals were also measured as a function of different biomolecules and phosphate concentrations, pH and ionic strength of solution indicated by NaCl concentration.

As a last part of the study, the activities of pure and immobilized enzymes were determined spectrophotometrically by the direct measurement of the decrease



of light absorption caused by the decomposition of substrates. The  $K_m$  and  $V_{max}$  values were calculated by means of the Lineweaver–Burke plot.

**Keywords:** Clay mineral; protein; enzyme; immobilization; adsorption; zeta potential; enzyme activity.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
<b>ÖZ, ANAHTAR SÖZCÜKLER</b>	i
<b>ABSTRACT, KEY WORDS</b>	iii
<b>İÇİNDEKİLER</b>	vi
<b>SEMBOL LİSTESİ</b>	xii
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	xiii
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b>	xviii
<b>ÖNSÖZ</b>	xxii

### 1. GİRİŞ

1.1	Silikatlar	1
1.1.1	Kil Mineralleri	3
1.1.1.1	Perlit	4
1.1.1.2	Kaolinit	5
1.1.1.3	Sepiyolit	6
1.1.2	Kil Minerallerinin Kullanım Alanları	8
1.1.3	Perlit, Kaolinit ve Sepiyolit İle İlgili Yapılan Çalışmaların Özeti	9
1.2	Elektrokimyasal Özellikler	11
1.2.1	Elektriksel Çift Tabaka	12
1.2.2	Potansiyel Tayin Eden İyonlar	15
1.2.3	Spesifik İyon Adsorpsiyonu	16
1.2.4	Sıfır Yük Noktası	16
1.2.5	İzoelektrik Nokta	17
1.2.6	Zeta Potansiyeli ve Önemi	17

1.2.7	Elektrokinetik Özellikler İle İlgili Yapılan Çalışmaların Özeti	18
1.3	Biyomoleküller	21
1.3.1	Proteinler	21
1.3.1.1	Serum Albumin	23
1.3.1.2	Kazein	24
1.3.2	Enzimler	25
1.3.2.1	Lizozim	26
1.3.2.2	Katalaz	27
1.3.3	Enzim Kinetiği	28
1.3.3.1	Michaelis – Menten Denklemi	30
1.3.3.2	$V_{max}$ ve $K_m$ değerlerinin belirlenmesi	30
1.4	Biyomoleküllerin İmmobilizasyonu ve Önemi	31
1.4.1	Adsorpsiyon	34
1.4.2	Adsorpsiyon İzotermi	35
1.4.2.1	Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	38
1.4.2.2	Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	39
1.5	Biyomoleküllerin İmmobilizasyonu İle Yapılan Çalışmaların Özeti	40
1.6	Çalışmanın Amacı	44

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1	Kil Örneklerinin ve Kimyasal Maddelerin Temini	46
2.2	Kil Örneklerinin Safsızlıklarından Arındırılması	46
2.3	Katyon Değişim Kapasitesi, Yoğunluk, Yüzey Alanı, FTIR, XRF ve XRD Ölçümleri	46
2.4	Biyomoleküller	49
2.5	Elektrokinetik Ölçümler	49
2.5.1	Farklı Elektrolit Ortamlarında Zeta Potansiyelinin Ölçümü	50
2.5.2	Biyomolekül Ortamlarında Zeta Potansiyelinin Ölçümü	51
2.6	Adsorpsiyon Deneyleri	51
2.7	Enzimlerin Aktivite Ölçümleri	51

### 3. BULGULAR

3.1	Kil süspansiyonlarının pH'sının zamanla değişimi	52
3.2	Elektrokinetik Ölçümler	55
3.2.1	Katı / Sıvı Oranının Etkisi	55
3.2.2	pH'nın Etkisi	56
3.2.3	Elektrolit Türü ve Konsantrasyonunun Etkisi	59
3.2.3.1	Tek Değerlikli Katyonların Etkisi	59
3.2.3.1.1	NaCl Tuzunun Etkisi	62
3.2.3.2	Tek Değerlikli Anyonların Etkisi	63
3.2.3.3	İki Değerlikli Katyonların Etkisi	67
3.2.3.4	İki Değerlikli Anyonların Etkisi	72
3.2.3.5	Üç Değerlikli Katyonların Etkisi	75
3.2.3.6	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> İyonlarının Etkisi	78
3.3	Kil Mineralleri Yüzeyine Biyomoleküllerin Adsorpsiyonu ve Örneklerin Elektrokinetik Özellikleri	80
3.3.1	Serum Albümin Biyomolekülü İle Yapılan Çalışmalar	80
3.3.1.1	Zamanın Etkisi	80
3.3.1.2	Adsorpsiyon İzotermi	82
3.3.1.3	Farklı Serum Albümin Derişimindeki Çözeltilerde Killerin Zeta Potansiyelleri	83
3.3.1.4	Farklı PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> İyonu Derişimindeki Çözeltilerde Serum Albümin Adsorpsiyonu	85
3.3.1.5	Serum Albümin-Kil Süspansiyonlarının Zeta Potansiyellerinin PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> Derişimi İle Değişimi	86
3.3.1.6	Kil Örnekleri Yüzeyinde Serum Albüminin Adsorpsiyonuna NaCl Derişiminin Etkisi	88
3.3.1.7	Serum Albümin-Kil Süspansiyonlarının Zeta Potansiyellerinin NaCl Derişimi İle Değişimi	89
3.3.1.8	Serum Albümin Adsorpsiyonuna Denge pH'sının Etkisi	91
3.3.1.9	Serum Albümin-Kil Süspansiyonlarının Zeta Potansiyeline Denge pH'sının Etkisi	92

3.3.2	Kazein Biyomolekülü İle Yapılan Çalışmalar	94
3.3.2.1	Zamanın Etkisi	94
3.3.2.2	Sıcaklığın Etkisi	96
3.3.2.3	Kil Süspansiyonlarının Zeta Potansiyeline Kazein Derişiminin Etkisi	103
3.3.2.4	Farklı $PO_4^{3-}$ İyonu Derişimindeki Çözeltilerde Kazein Adsorpsiyonu	104
3.3.2.5	Kazein-Kil Süspansiyonlarının Zeta Potansiyellerinin $PO_4^{3-}$ İyon Derişimi İle Değişimi	106
3.3.2.6	Farklı NaCl Derişimindeki Çözeltilerde Kazein Adsorpsiyonu	107
3.3.2.7	Kazein-Kil Süspansiyonlarının Zeta Potansiyellerinin NaCl Derişimi İle Değişimi	109
3.3.2.8	Kazein Adsorpsiyonuna Denge pH'sının Etkisi	110
3.3.2.9	Kazein-Kil Süspansiyonlarının Zeta Potansiyeline Denge pH'sının Etkisi	112
3.3.3	Katalaz Biyomolekülü İle Yapılan Çalışmalar	114
3.3.3.1	Zamanın Etkisi	115
3.3.3.2	Sıcaklığın Etkisi	116
3.3.3.3	Kil Süspansiyonlarının Zeta Potansiyeline Katalaz Derişiminin Etkisi	123
3.3.3.4	Katalaz Adsorpsiyonuna Denge pH'sının Etkisi	124
3.3.3.5	Katalaz -Kil Süspansiyonlarının Zeta Potansiyeline Denge pH'sının Etkisi	126
3.3.4	Lizozim Biyomolekülü İle Yapılan Çalışmalar	128
3.3.4.1	Zamanın Etkisi	128
3.3.4.2	Sıcaklığın Etkisi	130
3.3.4.3	Kil Süspansiyonlarının Zeta Potansiyeline Lizozim Derişiminin Etkisi	137
3.3.4.4	Lizozimin Adsorpsiyonuna Denge pH'sının Etkisi	138
3.3.4.5	Lizozim-Kil Süspansiyonlarının Zeta Potansiyeline Denge pH'sının Etkisi	140

3.3.5	Çalışmada Kullanılan Saf ve İmmobilize Edilen Enzimlerin Aktiviteleri ve Kinetik Sabitleri	142
-------	--	-----

#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1	Elektrokinetik Özellikler	145
4.1.1	Kil Minerallerinin Yüzey Yüklerinin Kaynağı	145
4.1.2	Kil Süspansiyonlarının pH'sının Zamanla Değişimi	146
4.1.3	Katı/Sıvı Oranının Zeta Potansiyeline Etkisi	147
4.1.4	pH'nın Zeta Potansiyeline Etkisi	148
4.1.5	Elektrolit Türü Ve Konsantrasyonunun Zeta Potansiyeline Etkisi	149
4.1.6	Tek Değerlikli İyonların Zeta Potansiyeline Etkisi	150
4.1.7	İki Değerlikli İyonların Zeta Potansiyeline Etkisi	151
4.1.8	Üç Değerlikli İyonların Zeta Potansiyeline Etkisi	153
4.2	Kil Mineralleri Yüzeyine Biyomoleküllerin Adsorpsiyonu Ve Örneklerin Elektrokinetik Özellikleri	154
4.2.1	Zamanın Etkisi	154
4.2.2	Killerin Türünün ve Süspansiyon Sıcaklığının Biyomolekül Adsorpsiyonuna Etkisi	154
4.2.3	İzoterm Analizleri	155
4.2.4	Kil Süspansiyonlarının Zeta Potansiyeline Biyomolekül Derişiminin Etkisi	157
4.2.5	Kil Yüzeylerinde Biyomoleküllerin Adsorpsiyonuna $PO_4^{3-}$ İyon Derişiminin Etkisi	158
4.2.6	Biyomolekül-Kil Süspansiyonlarının Zeta Potansiyeline $PO_4^{3-}$ İyon Derişiminin Etkisi	159
4.2.7	Kil Yüzeylerinde Biyomoleküllerin Adsorpsiyonuna NaCl Derişiminin Etkisi	159
4.2.8	Biyomolekül-Kil Süspansiyonlarının Zeta Potansiyellerine NaCl Derişiminin Etkisi	160
4.2.9	Kil Yüzeylerinde Biyomoleküllerin Adsorpsiyonuna pH'nın Etkisi	161

4.2.10	Biyomolekül-Kil Süspansiyonlarının Zeta Potansiyellerine pH'nın Etkisi	163
4.3	FTIR Analizleri	165
4.4	Çalışmada Kullanılan Saf ve İmmobilize Edilen Enzimlerin Aktiviteleri ve Kinetik Sabitleri	170
4.5	Sonuç	
<b>5.</b>	<b>KAYNAKÇA</b>	<b>175</b>

## SEMBOL LİSTESİ

SEMBOL	TANIMI
iep	İzoelektrik nokta
pdi	Potansiyel belirleyici iyon
pH <sub>iep</sub>	İzoelektrik noktadaki pH
$\zeta$	Zeta potansiyeli (mV)
$v_o$	Başlangıç hızı (mg dakika <sup>-1</sup> )
$V_{max}$	Maksimum hız (mg dakika <sup>-1</sup> )
$K_m$	Michaelis-Menten sabiti (mg)
S	Substrat
$k_a$	Adsorpsiyon hızı
$k_d$	Desorpsiyon hızı
$\theta$	Yüzeyin kaplanan kesri
$C_e$	Denge durumundaki çözelti konsantrasyonu (mg mL <sup>-1</sup> )
K	Denge sabiti
$q_e$	Denge durumunda yüzeye adsorplanan miktar (mg g <sup>-1</sup> )
$q_m$	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg g <sup>-1</sup> )
$K_F$	Freundlich sabiti
n	Freundlich sabiti
KDK	Kasyon değişim kapasitesi (meg 100g <sup>-1</sup> )
$M_A$	Molekül ağırlığı (g mol <sup>-1</sup> )
V	Vizkozite (poise)
$\pi$	Sabit sayı (3,14)
D	Dielektrik sabiti
EM	Elektroferotik mobilite
$1/\kappa$	Difüz tabaka kalınlığı (Å)
Z	Yükseltgenme basamağı
C	İyon konsantrasyonu (mol L <sup>-1</sup> )



## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No	Adı	Sayfa
Şekil 1.1	Silikon tetrahedronun (a) üç boyutlu ve (b) çubuk ve top modeliyle gösterimi	1
Şekil 1.2	Farklı silikat iyonlarına sahip silikat minerallerinin gösterimi	2
Şekil 1.3	Kil minerallerinde (a) tetrahedral ve (b) oktahedral tabakalar.	3
Şekil 1.4	Kaolinitin kristal yapısı	6
Şekil 1.5	Sepiyolit yapısının şematik gösterimi	7
Şekil 1.6	(a) Sepiyolit ve (b) 'sepiyolit anhidrit'inin kristal yapıları	8
Şekil 1.7	Kil mineralleri üzerinde kırılmış bağlar ve yüzey yükü oluşumu	12
Şekil 1.8	Elektriksel çift tabaka ve özellikleri	14
Şekil 1.9	Bir mineral-çözelti ara yüzeyinde yüzey potansiyeli ve zeta potansiyelinin pH ile değişimi	18
Şekil 1.10	Protein yapılarının şematik gösterimi	22
Şekil 1.11	Serum albümünün disülfid (-SS-) bağlarının konumu	23
Şekil 1.12	Serum albümin molekülünün, siyahlar: bazik, griler: asidik ve beyazlar: nötral rezüdüleri.	24
Şekil 1.13	Kazein miselinin şematik gösterimi	25
Şekil 1.14	Lizozimin primer yapısı	26
Şekil 1.15	Katalaz enziminin etki mekanizması	28
Şekil 1.16	Yaygın olarak kullanılan immobilizasyon yöntemleri	33
Şekil 1.17	Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi	36
Şekil 2.1	XRD desenleri (a) Sepiyolit, (b) Kaolinit	48
Şekil 2.2	Zeta Metre 3.0 cihazının şematik gösterimi	50

Şekil 3.1	Kil süspansiyonlarının zamanla (dk) pH'larının değişimi a) Sepiyolit, b) Kaolin, c) Genleşmiş perlit, ve d) Doğal perlit	54
Şekil 3.2	Kil minerallerinin katı /sıvı oranının zeta potansiyeli ile değişimi	56
Şekil 3.3	Şekil 3.3 Kil minerallerinin süspansiyon denge pH'sı ile zeta potansiyelinin değişimi; (a) elektrolitsiz (b) elektrolitli ortam	58
Şekil 3.4	Kil minerallerinin zeta potansiyeline tek değerlikli katyonların etkisi (a) sepiyolit, (b) kaolinit, (c) doğal ve genleşmiş perlit örnekleri	60
Şekil 3.5	Kil süspansiyonlarının zeta potansiyelinin NaCl derişimi ile değişimi	63
Şekil 3.6	Kil minerallerinin zeta potansiyeline tek değerlikli anyonların etkisi (a) sepiyolit, (b) kaolinit, (c) doğal ve genleşmiş perlit örnekleri	65
Şekil 3.7	Kil minerallerinin zeta potansiyeline iki değerlikli katyonların etkisi: (a) ve (b) sepiyolit, (c) ve (d) kaolinit, (e) ve (f) doğal ve genleşmiş perlit örnekleri	69
Şekil 3.8	Kil minerallerinin zeta potansiyeline iki değerlikli anyonların etkisi (a) sepiyolit, (b) kaolinit, (c) doğal ve genleşmiş perlit örnekleri	73
Şekil 3.9	Kil minerallerinin zeta potansiyeline üç değerlikli katyonların etkisi (a) sepiyolit, (b) kaolinit, (c) doğal ve genleşmiş perlit örnekleri	76
Şekil 3.10	Kil süspansiyonlarının zeta potansiyelinin fosfat konsantrasyonu ile değişimi; (a) doğal pH ve (b) pH 7	79
Şekil 3.11	Kil mineralleri yüzeyinde serum albüminin adsorpsiyonunun zamanla değişimi	82
Şekil 3.12	Kil örnekleri yüzeyine serum albüminin adsorpsiyonu	83
Şekil 3.13	Kil süspansiyonlarının zeta potansiyelinin serum albüminin konsantrasyonu ile değişimi	84

Şekil 3.14	Kil örnekleri yüzeyinde serum albümin adsorpsiyonuna $PO_4^{3-}$ iyon derişiminin etkisi	86
Şekil 3.15	Serum albümin-kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin $PO_4^{3-}$ iyon derişimi ile değişimi	87
Şekil 3.16	Kil yüzeyine serum albümin adsorpsiyonunun NaCl derişimi ile değişimi	89
Şekil 3.17	Serum albümin-kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin NaCl derişimi ile değişimi	90
Şekil 3.18	Kil örnekleri yüzeyinde serum albüminin adsorpsiyonuna denge pH'sının etkisi	92
Şekil 3.19	Serum albümin-kil süspansiyonlarının zeta potansiyeline denge pH'sının etkisi	93
Şekil 3.20	Kil mineralleri yüzeyinde kazein adsorpsiyonunun zamanla değişimi	94
Şekil 3.21	Kil mineralleri yüzeyinde kazein adsorpsiyona sıcaklığın etkisi; (a) Doğal perlit, (b) Genleşmiş perlit, (c) Kaolinit, (d) Sepiyolit	102
Şekil 3.22	Kil süspansiyonlarının zeta potansiyelinin kazein konsantrasyonu ile değişimi	104
Şekil 3.23	Kil örnekleri yüzeyinde kazein adsorpsiyonuna $PO_4^{3-}$ iyon derişiminin etkisi	105
Şekil 3.24	Kazein-kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin $PO_4^{3-}$ iyon derişimi ile değişimi	107
Şekil 3.25	Kil örnekleri yüzeyinde kazein adsorpsiyonunun NaCl derişimi ile değişimi	108
Şekil 3.26	Kazein-kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin NaCl derişimi ile değişimi	110
Şekil 3.27	Kil örnekleri yüzeyinde kazeinin adsorpsiyonuna denge pH'sının etkisi	111
Şekil 3.28	Kazein-kil süspansiyonlarının zeta potansiyeline denge pH'sının etkisi.	113
Şekil 3.29	Kil mineralleri yüzeyinde katalaz adsorpsiyonunun zamanla değişimi	115

Şekil 3.30	Kil mineralleri yüzeyinde katalazın adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi; (a) Doğal perlit, (b) Genleşmiş perlit, (c) Kaolinit ve (d) Sepiyolit	122
Şekil 3.31	Farklı katalaz derişimindeki çözeltilerde killerin zeta potansiyellerinin değişimi	124
Şekil 3.32	Kil örnekleri yüzeyinde katalazın adsorpsiyonuna denge pH'sının etkisi	125
Şekil 3.33	Katalaz-kil süspansiyonlarının zeta potansiyeline denge pH'sının etkisi	127
Şekil 3.34	Kil mineralleri yüzeyinde lizozim adsorpsiyonunun zamanla değişimi	129
Şekil 3.35	Kil mineralleri yüzeyinde lizozimin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi; (a) Doğal perlit, (b) Genleşmiş perlit, (c) Kaolinit ve (d) Sepiyolit	136
Şekil 3.36	Kil süspansiyonlarının zeta potansiyelinin lizozim konsantrasyonu ile değişimi	138
Şekil 3.37	Kil örnekleri yüzeyinde lizozimin adsorpsiyonuna denge pH'sının etkisi	139
Şekil 3.38	Lizozim-kil süspansiyonlarının zeta potansiyeline denge pH'sının etkisi	141
Şekil 3.39	Saf ve immobilize katalaz için Lineweaver-Burk grafiği	143
Şekil 3.40	Saf ve immobilize lizozim için Lineweaver-Burk grafiği	144
Şekil 4.1	Şekil 4.1 (a) serbest OH grupları; (b) visinal (köprülü) OH grubu; (c) geminal OH grubu; (d) siloksan köprüsü; (e) silantriol grubu.	146
Şekil 4.2	Biyomolekül derişiminin kil süspansiyonlarının zeta potansiyeline etkisinin şematik olarak gösterimi	158
Şekil 4.3	$PO_4^{3-}$ iyon derişiminin biyomoleküllerin adsorpsiyonuna etkisinin şematik gösterimi	159
Şekil 4.4	NaCl derişiminin biyomoleküllerin adsorpsiyonuna etkisinin şematik olarak gösterimi	160

Şekil 4.5	Kil ve biyomolekül örneklerinin pH ile yüzey yüklerindeki değişimin şematik olarak gösterimi	162
Şekil 4.6	Kil örnekleri yüzeyinde biyomoleküllerin adsorpsiyonuna pH'nın etkisinin şematik olarak gösterimi.	163
Şekil 4.7	FTIR spektrumları (a) serum albümin, (b) doğal perlit, (c) serum albümin adsorbe edilmiş doğal perlit, (d) genişmiş perlit (e) serum albümin adsorbe edilmiş genişmiş perlit, (f) kaolinit, (g) serum albümin adsorbe edilmiş kaolinit (h) sepiyolit (i) serum albümin adsorbe edilmiş sepiyolit	166
Şekil 4.8	FTIR spektrumları (a) kazein, (b) doğal perlit, (c) kazein adsorbe edilmiş doğal perlit, (d) genişmiş perlit (e) kazein adsorbe edilmiş genişmiş perlit, (f) kaolinit, (g) kazein adsorbe edilmiş kaolinit (h) sepiyolit (i) kazein adsorbe edilmiş sepiyolit	167
Şekil 4.9	FTIR spektrumları (a) katalaz, (b) doğal perlit, (c) katalaz adsorbe edilmiş doğal perlit, (d) genişmiş perlit (e) katalaz adsorbe edilmiş genişmiş perlit, (f) kaolinit, (g) katalaz adsorbe edilmiş kaolinit (h) sepiyolit (i) katalaz adsorbe edilmiş sepiyolit	168
Şekil 4.10	FTIR spektrumları (a) lizozim, (b) doğal perlit, (c) lizozim adsorbe edilmiş doğal perlit, (d) genişmiş perlit (e) lizozim adsorbe edilmiş genişmiş perlit, (f) kaolinit, (g) lizozim adsorbe edilmiş kaolinit (h) sepiyolit (i) lizozim adsorbe edilmiş sepiyolit	169

## ÇİZELGE LİSTESİ

<b>Çizelge No</b>	<b>Adı</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 1.1	Çalışmada kullanılan kil minerallerinin kullanım alanları	9
Çizelge 1.2	Elektrokinetik özellikler ile ilgili yapılan bazı çalışmalar	19
Çizelge 1.3	Lizozimin bazı karakteristik özellikleri	27
Çizelge 1.4	Katalazın bazı karakteristik özellikleri	28
Çizelge 1.5	İmmobilize edilen biyomoleküllerin üstünlükleri	32
Çizelge 1.6	İmmobilizasyonunda kullanılan taşıyıcıda aranan bazı özellikler	32
Çizelge 1.7	İmmobilizasyonda kullanılan bazı adsorbent ve biyomoleküller	43
Çizelge 2.1	Çalışmada kullanılan kil örneklerinin bazı fizikokimyasal özellikleri	47
Çizelge 2.2	Çalışmada kullanılan kil örneklerinin kimyasal bileşimleri	47
Çizelge 2.3	Çalışmada kullanılan biyomoleküllerin bazı fiziksel özellikleri	49
Çizelge 3.1	Kil süspansiyonlarının zamanla pH değişimlerine ait deneysel veriler	54
Çizelge 3.2	Kil minerallerinin katı/sıvı oranlarının zeta potansiyeline etkisine ait deneysel veriler	55
Çizelge 3.3	Kil minerallerinin süspansiyon denge pH'sı ile zeta potansiyelinin değişimine ait deneysel veriler	57
Çizelge 3.4	Kil minerallerinin zeta potansiyeline tek değerlikli katyonların etkisine ait deneysel veriler	59
Çizelge 3.5	NaCl tuzunun zeta potansiyeline etkisi	62

Çizelge 3.6	Kil minerallerinin zeta potansiyeline tek değerlikli anyonların etkisine ait deneysel veriler	64
Çizelge 3.7	Kil minerallerinin zeta potansiyeline iki değerlikli kationların etkisine ait deneysel veriler	67
Çizelge 3.8	Kil minerallerinin zeta potansiyeline iki değerlikli anyonların etkisine ait deneysel veriler	72
Çizelge 3.9	Kil minerallerinin zeta potansiyeline üç değerlikli kationların etkisine ait deneysel veriler	75
Çizelge 3.10	$PO_4^{3-}$ iyonlarının zeta potansiyeline etkisine ait deneysel veriler	78
Çizelge 3.11	Kil mineralleri yüzeyine serum albümin adsorpsiyonunun zamanla değişimine ait deneysel veriler	80
Çizelge 3.12	Kil örnekleri yüzeyinde serum albüminin adsorpsiyonuna ait deneysel veriler	82
Çizelge 3.13	Kil süspansiyonlarının zeta potansiyelinin serum albüminin konsantrasyonu ile değişimine ait deneysel veriler	84
Çizelge 3.14	Kil örnekleri yüzeyine serum albüminin adsorpsiyonuna $PO_4^{3-}$ iyonunun etkisi.	85
Çizelge 3.15	Serum albümin-kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin $PO_4^{3-}$ iyonu derişimi ile değişimine ait deneysel veriler	87
Çizelge 3.16	Kil örnekleri yüzeyinde serum albüminin adsorpsiyonuna NaCl derişiminin etkisi	88
Çizelge 3.17	Serum albümin-kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin NaCl derişimi ile değişimine ait deneysel veriler	90
Çizelge 3.18	Kil örnekleri yüzeyinde serum albüminin adsorpsiyonunda denge pH'sının etkisi	91

Çizelge 3.19	Serum albümin-kil süspansiyonlarının zeta potansiyeline denge pH'sının etkisini gösteren deneysel veriler	93
Çizelge 3.20	Kil mineralleri yüzeyine kazein adsorpsiyonunun zamanla değişimine ait deneysel veriler	94
Çizelge 3.21	Kil mineralleri yüzeyinde kazeinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisine ait deneysel veriler	96
Çizelge 3.22	Kil süspansiyonlarının zeta potansiyelinin kazein konsantrasyonu ile değişimine ait deneysel veriler	103
Çizelge 3.23	Kil örnekleri yüzeyinde kazein adsorpsiyonuna $PO_4^{3-}$ iyonunun etkisi	104
Çizelge 3.24	Kil örnekleri yüzeyinde kazein adsorpsiyonuna $PO_4^{3-}$ iyonunun etkisi	106
Çizelge 3.25	Kil örnekleri yüzeyinde kazein adsorpsiyonuna NaCl derişiminin etkisi	108
Çizelge 3.26	Kazein-kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin NaCl derişimi ile değişimine ait deneysel veriler	109
Çizelge 3.27	Kil örnekleri yüzeyinde kazeinin adsorpsiyonuna denge pH'sının etkisine ait deneysel veriler	111
Çizelge 3.28	Kazein-kil süspansiyonlarının zeta potansiyeline denge pH'sının etkisini gösteren deneysel veriler	112
Çizelge 3.29	Kil mineralleri yüzeyinde katalaz adsorpsiyonunun zamanla değişimine ait deneysel veriler	114
Çizelge 3.30	Kil mineralleri yüzeyinde katalazın adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini gösteren deneysel veriler	116
Çizelge 3.31	Kil süspansiyonlarının zeta potansiyelinin katalaz konsantrasyonu ile değişimine ait deneysel veriler	123
Çizelge 3.32	Kil örnekleri yüzeyinde katalazın adsorpsiyonuna denge pH'sının etkisine ait deneysel veriler	125
Çizelge 3.33	Katalaz-kil süspansiyonlarının zeta potansiyeline denge pH'sının etkisini gösteren deneysel veriler	126
Çizelge 3.34	Kil mineralleri yüzeyinde lizozim adsorpsiyonunun zamanla değişimine ait deneysel veriler	128



Çizelge 3.35	Kil örnekleri yüzeyinde lizozimin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini gösteren deneysel veriler	130
Çizelge 3.36	Kil süspansiyonlarının zeta potansiyelinin lizozim konsantrasyonu ile değişimine ait deneysel veriler	137
Çizelge 3.37	Kil örnekleri yüzeyinde lizozimin adsorpsiyonuna denge pH'sının etkisi	139
Çizelge 3.38	Lizozim-kil süspansiyonlarının zeta potansiyeline denge pH'sının etkisini gösteren deneysel veriler	140
Çizelge 3.39	Saf ve immobilize katalaz enzimi için farklı substrat derişimlerinde absorbans değişimlerine ait deneysel veriler	142
Çizelge 3.40	Saf ve immobilize lizozim enzimi için farklı substrat derişimlerinde absorbans değişimlerine ait deneysel veriler	143
Çizelge 4.1	Kil mineralleri yüzeyine serum albumin adsorpsiyonu için izoterm sabitleri	156
Çizelge 4.2	Kil mineralleri yüzeyine kazein adsorpsiyonu için izoterm sabitleri	156
Çizelge 4.3	Kil mineralleri yüzeyine katalaz adsorpsiyonu için izoterm sabitleri	156
Çizelge 4.4	Kil mineralleri yüzeyine lizozim adsorpsiyonu için izoterm sabitleri	157
Çizelge 4.5	Saf ve immobilize enzimlerin kinetik sabitleri	170

## ÖNSÖZ

Üniversiteye başladığım andan itibaren bu güne kadar olan akademik yıllarımda bana ve öğrencisi olsun olmasın birçok kişiye kimya ve kimya eğitimi alanlarında rehberlik eden ve yardımını esirgemeyen, benim ve bir çok insanın bilimsel bakış açısı ve yaklaşımını örnek aldığı, danışmanım Prof. Dr. Mahir ALKAN'a sonsuz minnet ve teşekkürlerimi öncelikle belirtmek isterim.

Tezimin her aşamasında bana rehberliğinin yanı sıra, idealistliği ve çalışkanlığı ile de örnek olan, ikinci danışmanım Doç. Dr. Mehmet DOĞAN'a içten teşekkür ederim.

Tezimin şekillenmesi ve sonlandırılmasında değerli fikirlerini aldığım Prof. Dr. Oktay ARSLAN ve Doç. Dr. İsmet Kaya'ya, tezimi gerçekleştirdiğim BAÜ Fen Edebiyat Fakültesi'nde bana yardımcı olan ve benzerlerine az rastlanan Kimya Bölümü asistanlarına, laborantına ve personeline, deneysel çalışmalarımın bir kısmını gerçekleştirdiğim ve bana sağladıkları kolaylıklardan dolayı BAÜ Temel Bilimler Araştırma ve Uygulama Merkezi (BÜTAM) yönetimi ve personeline, tezimin tamamlanmasında maddi katkısı olan BAÜ Araştırma Fonu'na (Proje No:2004/17) ve bu tezimin devam ettiği süre içerisinde ve teslim ederken birçok resmi yazışmaları ve prosedürleri bıkmadan yerine getiren BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'nün tüm personeline teşekkür ederim.

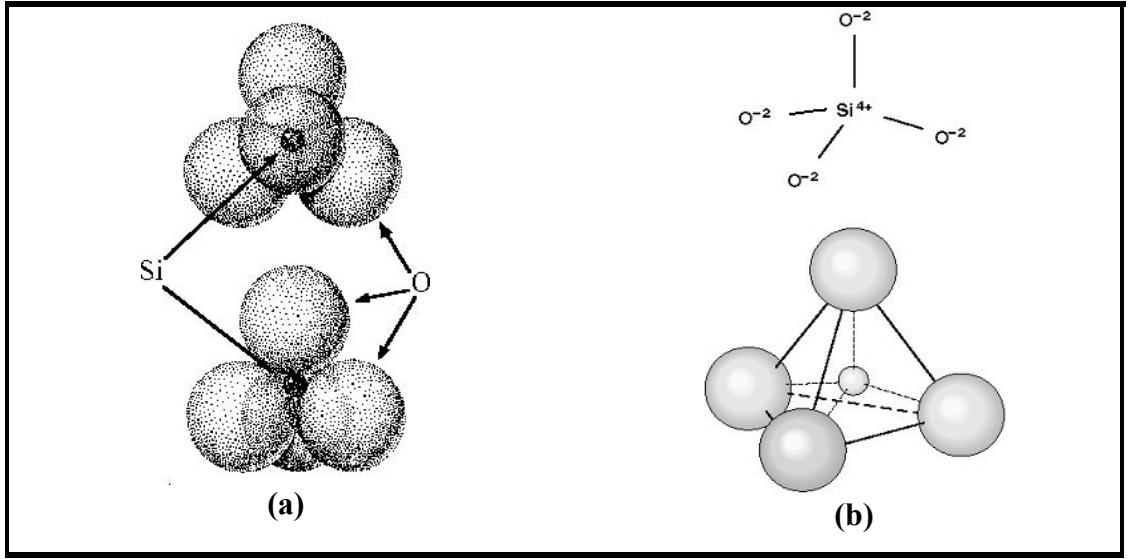
Son olarak, benim bu günlere gelmemde en büyük paya sahip olan ve her konuda yanımda hissettiğim sevgili Anneme, Babama, Ablama ve Kardeşime, tez aşamalarım boyunca ve bundan sonra da bana her konuda destek olacağından şüphe etmediğim sevgili eşim Aygül'e sonsuz teşekkür ederim.

Balıkesir, 2006

# 1. GİRİŞ

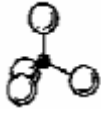
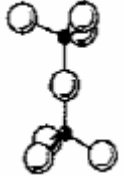
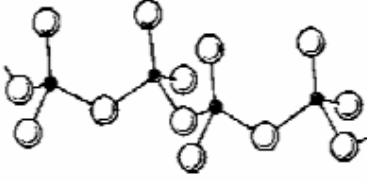
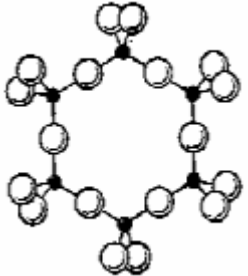

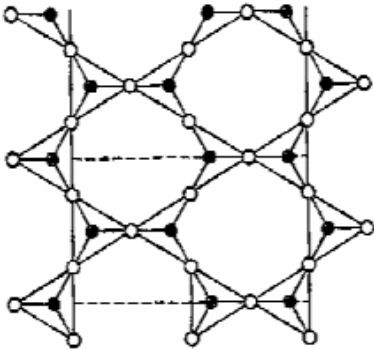
## 1.1 Silikatlar

Silikat mineralleri bilinen tüm minerallerin %25'ini ve en çok bulunanların %40'ını oluşturmaları nedeniyle çok önemlidir. Tüm silikat minerallerinin temel yapısını silikat iyonu oluşturur. Silisyum ( $\text{Si}^{4+}$ ) iyonu ile onu çevreleyen ve elektronlarını paylaşan dört oksijen iyonundan ( $\text{O}^{2-}$ ) oluşan silikat iyonu  $(\text{SiO}_4)^{-4}$  formülü ile gösterilir. Bu konfigürasyon tetrahedron adı verilen üçgen yüzeyli bir piramit oluşturur (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 Silikon tetrahedronunun (a) üç boyutlu ve (b) çubuk ve top modeliyle gösterimi.

Silikat iyonu  $(\text{SiO}_4)^{-4}$  şeklinde,  $-4$  değerlikli olduğu gibi  $(\text{SiO}_3)^{-2}$ ,  $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{-6}$ ,  $(\text{SiO}_2)^0$ ,  $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{-4}$ ,  $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{-6}$  iyonları ile farklı değerliklere de sahip olabilir. Bunun sonucu olarak kristal yapılarında da farklılıklar meydana gelir. Farklı silikat iyonlarına sahip silikat mineralleri Şekil 1.2'de gösterilmiştir [1,2].

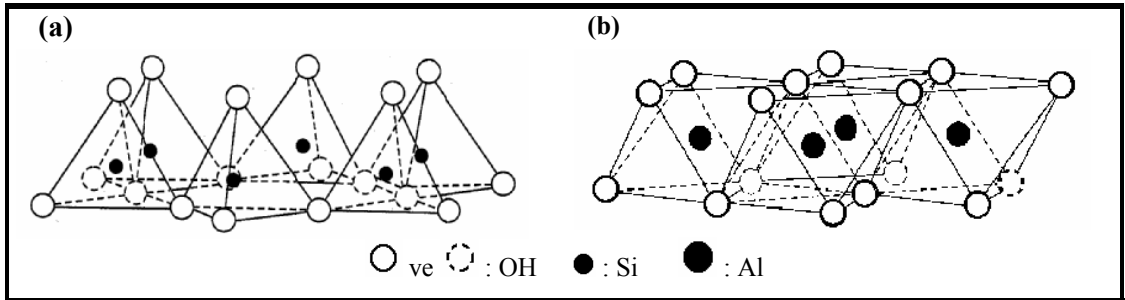
Silikat iyonu	Kristal yapı	O/Si oranı	Örnekler
$(\text{SiO}_4)^{-4}$		4	Ortosilikatlar (Olivin, zirkon,forsterit)
$(\text{Si}_2\text{O}_7)^{-6}$		3,5	Pyrosilikatlar
$(\text{SiO}_3)^{-2}$ (Zincir)		3	Pyroxenler (Augit)
$(\text{SiO}_3)^{-2}$ (Halka)		3	Halkalı Pyroxenler
$(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{-6}$		2,75	Amfiboller (Asbestos mineralleri)
$(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{-4}$		2,5	Talk, mica, kaolinit, montmorillonit
$(\text{SiO}_2)$		2	Kuvars

**Şekil 1.2** Farklı silikat iyonlarına sahip silikat minerallerinin gösterimi [1]

### 1.1.1 Kil Mineralleri

“Kil” terimi bilimin tarihi gelişimiyle bağlantılı olarak farklı şekillerde kullanılmıştır. Killer, sediment veya kayaç bileşimli ve tane boyutu 0,02 mm’den küçük olan çok ince taneli tabakalı silikat mineralleridir. Kimyasal analizler, killerin su tutma ve iyon değiştirme güçleri yüksek alüminyum silikat bileşikler olduğunu göstermiştir ayrıca bu minerallerin içerisinde ihmal edilemeyecek miktarlarda demir ve alkali oksitleri de bulunmaktadır [1-3].

Tüm kil minerallerinin iki farklı yapı taşından oluştuğu belirlenmiştir. Düzgün dörtyüzlü olan birinci yapıtaşının merkezinde silisyum iyonu köşelerinde ise oksijen veya hidroksit iyonu bulunmaktadır. Düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlem üzerinde kalmak koşuluyla köşelerinden altılı halkalar vererek birleşmesiyle tetrahedral tabaka (T) veya diğer adıyla silika tabakası oluşur. Düzgün sekizyüzlü olan ikinci yapıtaşının merkezinde alüminyum iyonu ve köşelerinde ise oksijen veya hidroksit iyonu bulunmaktadır. Düzgün sekizyüzlülerin birer yüzeyleri aynı düzlemde kalacak şekilde köşelerinden birleşmesiyle oktahedral tabaka (O) veya diğer adıyla alümina tabakası oluşur (Şekil 1.3).



Şekil 1.3 Kil minerallerinde (a) tetrahedral ve (b) oktahedral tabakalar

Yük denkliğinin sağlanması için alümina tabakasındaki oktahedrelerin yalnızca 2/3’ünün merkezlerinde alüminyum iyonu bulunmaktadır. Alüminyum yerine merkez iyonu olarak magnezyum geçtiğinde her bir oktahedrelin merkezi dolu olan magnezya veya brusit tabakası oluşur. Kil mineralleri bu tabakaların yapılarına göre iki tabakalı, üç tabakalı ve karışık tipte olabilir. İki tabakalı kil minerallerinde

birim hücre bir tetrahedral ve bir oktahedral katmandan oluşurken, üç tabakalı killerde iki tetrahedral ve bir oktahedral tabaka bulunur. Karışık tipte olanlarda ise oktahedral ve tetrahedral katman sayısı farklı olabilir. Literatürde, killerin bu tabaka yapılarına göre gruplandırmalarının dışında farklı gruplandırmalara da rastlanmaktadır. Örneğin, Brown ve arkadaşları, tabakalı silikat minerallerini altı ana grup altında toplamışlardır: i. kaolinit-serpentin, ii. pyrophyllit-talk, iii. mika, iv. smektit-vermikulit, v. polygorskit-sepiyolit ve vi. klorit grubu [4].

### 1.1.1.1 Perlit

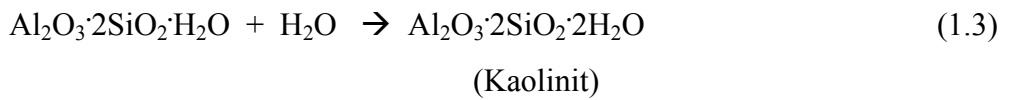
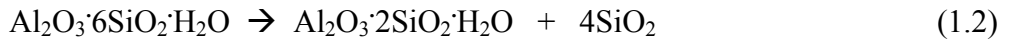
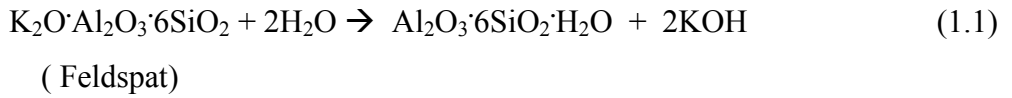
Perlit inci parlaklığında amorf yapılı alüminyum silikattır. Ticari olarak perlit terimi doğal (ham ya da genleşmemiş) ya da genleşmiş perlit tanımlamak için kullanılır. Genleşmemiş perlit (ham perlit) diğer volkanik kaynaklı camlardan % 2-5 oranında daha fazla hapsedilmiş su içerir. Bu nedenle genleşmemiş perlit öğütülüp yumuşama sıcaklığı aralığı olan 900 ile 1100 °C'ye kadar ısıtıldığında orijinal hacminin yaklaşık 20-25 katı kadar genleşebilir. Genleşme sonucunda sıcak yumuşamış camı parçacıklar şeklinde sayısız ufak tanecikler oluşur. Genleşmiş perlitin şaşırtıcı hafifliğe ve diğer olağanüstü özelliklere sahip olmasının nedeni bu ufak camı taneciklerdir. Genleşme sonucu elde edilen düşük bulk yoğunluklu materyal, sahip olduğu önemli fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeni ile bir çok kullanım alanı bulmuştur. Saf sudaki pH'sı 7 olup kimyasal açıdan inerttir. Yoğunluğu genel olarak 2,24-2,40 g mL<sup>-1</sup> aralığında değişmektedir. Genleşmemiş perlitin rengi açık griden camı siyaha ve genleşmiş perlitin rengi ise griden kar beyazına değişmektedir [5,6]. Perlit minerali kaolinit gibi yapısında temel olarak SiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi oksit karışımları ve hidroksil grupları içerir. Yapı olarak bir tetrahedral ve bir oktahedral yapıya sahip 1:1 tabakalı gruptadır. Perlitin %70'den daha fazla SiO<sub>2</sub> içerdiğinden diğer minerallere göre silika miktarı fazladır [7].

Dünya perlit rezervinin yaklaşık 700 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye ise Dünya perlit rezervinin yaklaşık % 70'ine sahiptir [5,6]. Perlite önemli bir ekonomik ürün niteliği kazandıran teknik özellikler geliştirilmesinden sonra elde edilmektedir. Genleştirilmemiş perlitin uygulama alanı yok denecek kadar az ve ekonomik değeri de oldukça düşüktür. Perlit düşük bulk yoğunluğu, parlaklık,

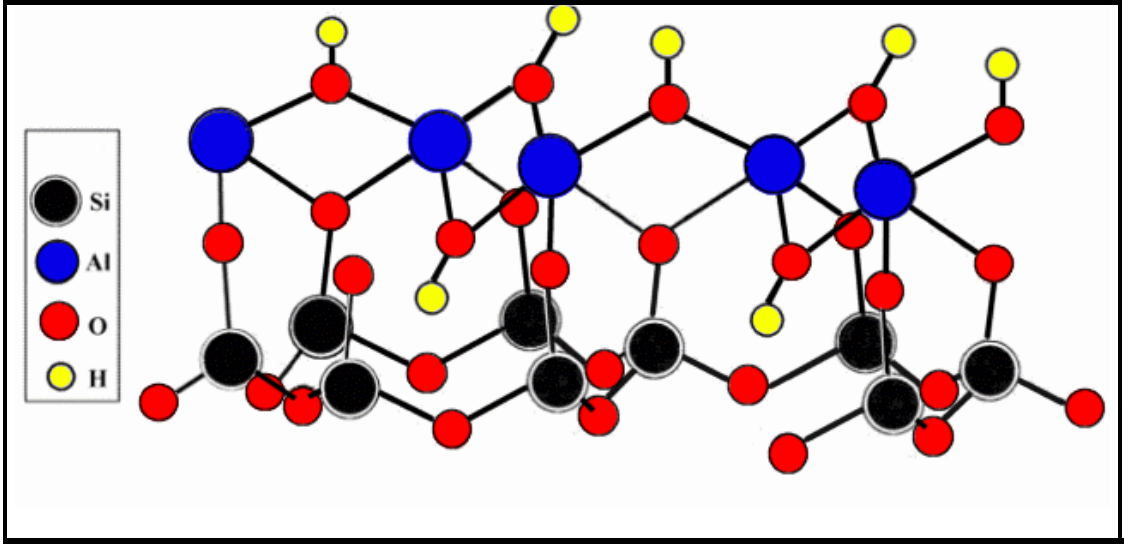
kimyasal inertlik, yüksek ses absorpsiyonu, düşük iletkenlik ve yanmazlık gibi özelliklerine bağlı olarak bir çok kullanım alanına sahiptir [8].

### 1.1.1.2 Kaolinit

Kaolinit (1:1) iki farklı tabakaya sahip,  $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$  formülü olan dioktahedral aluminosilikat yapılı bir mineraldir [9]. Birinci tabakayı kimyasal olarak oldukça inert  $-Si-O-Si-$  bağları içeren tetrahedral siloksan tabakası oluşturur. İkinci tabaka ise oktahedral gibbsit  $(Al(OH)_3)$  tabakasıdır. Teorik olarak her iki tabakada nötraldir. Kaolinitin 1:1 tabakasının kenarlarında yapısal bozulmalar ve kırılmalarının sonucunda OH grupları oluşur. Bu kenarların, bütün kaolinit yüzeyinin yaklaşık %10'unu işgal ettiği belirtilmektedir [10,11]. Kaoliniti oluşturan bu alümina silikatlar aşınma sırasında hidroliz de olmaktadır. Hidroliz olayında alkali ve toprak alkali iyonlar çözümlenir tuzları oluşturarak yatak oluşumundan uzaklaşırlar. Kaolinit mineralinin oluşum aşamaları şöyle verilebilir [12]:



Kaolinit minerali, ısıtıldığında  $200^\circ C$ 'nin altında higroskopik suyunu,  $500 - 600^\circ C$ 'de ise kimyasal formüldeki bağlı suyunu bırakarak metakaoline dönüşür. Kaolinit  $800^\circ C$ 'de sertleştiğinden plastik özelliği azdır, fakat ateşe dayanım gücü fazladır. Yoğunluğu  $2,2 - 2,6 \text{ g cm}^{-3}$  olan primer oluşumlardır ve yapısında yabancı maddeler az olduğundan doğal görünüşü gibi pişme rengi de beyazdır. Erime noktası  $1850^\circ C$ 'dir [13]. Şekil 1.4'de kaolinitin kristal yapısı gösterilmiştir [14].

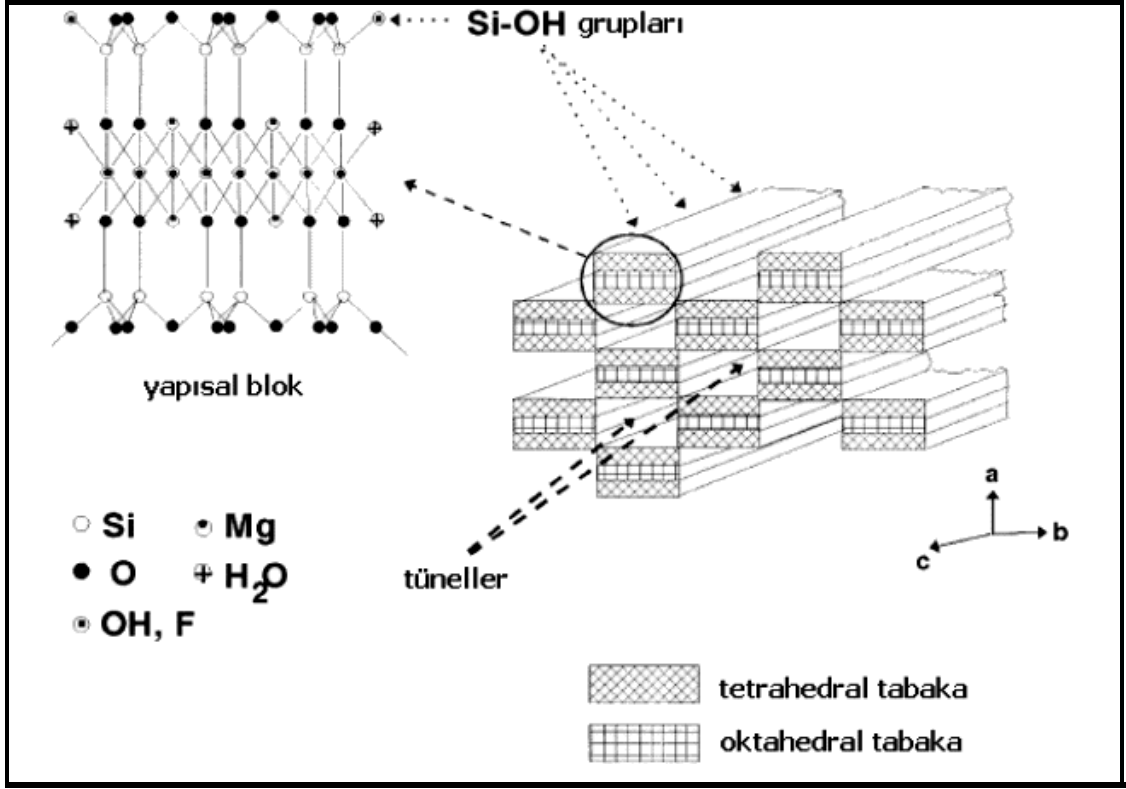


Şekil 1.4 Kaolinitin kristal yapısı

### 1.1.1.3 Sepiyolit

Sepiyolit, sepiyolit-paligorskit grubuna ait bir kil minerali olup oldukça uzun süreden beri bilinmektedir. Sepiyolit  $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH},\text{F})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  birim hücrelerine sahip bir magnezyum silikat mineralidir [15]. Şekil 1.5’de sepiyolit yapısındaki tüneller ve silanol grupları görünmektedir. Sepiyolit molekül formülü  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  olan talk gibi diğer 2:1 tabakalı yapıdaki trioktahedral silikatlara benzemektedir fakat sepiyolit ters ve düzensiz olan silika tabakalarına sahip olması yapısında tünellere benzeyen büyük boşlukların oluşmasına sebep olmaktadır [16]. Tünellerin içlerinde, tetrahedral tabakanın bütün köşeleri diğer tünellerle bağlanmıştır fakat tünellerin dış kısımlarındaki köşelerin bazılarında Si atomlarına hidroksil grupları (Si-OH) bağlıdır. Silikatın dış yüzeylerindeki bu silanol grupları genellikle nötral adsorpsiyon bölgeleri olarak hareket ederler ve organik türdeki moleküllerin minerale yaklaşmasına olanak sağlarlar [17]. Ayrıca mineraldeki tetrahedral tabakalar içerisinde bazı izomorfik yerdeğişmeler ( $\text{Si}^{4+}$  yerine  $\text{Al}^{3+}$  geçmesi gibi) negatif yüklü adsorpsiyon bölgelerinin oluşumunu sağlar. Sepiyolit bu karakteristik özellikleri nötral ve katyonik organik moleküller için onu güçlü bir sorbent yapmaktadır.





Şekil 1.5 Sepiyolitinin yapısının şematik gösterimi

Sepiyolit, magnezyum ve silisyum esaslı ana kaya parçacıklarının yerin değişik derinliklerindeki başkalaşım katmanları içinde hidrotermal etkilerle su kazanması sonucu oluşur. Sepiyolitinin oluşumu sırasında yapısında bulunabilen dört tip su molekülü vardır [18].

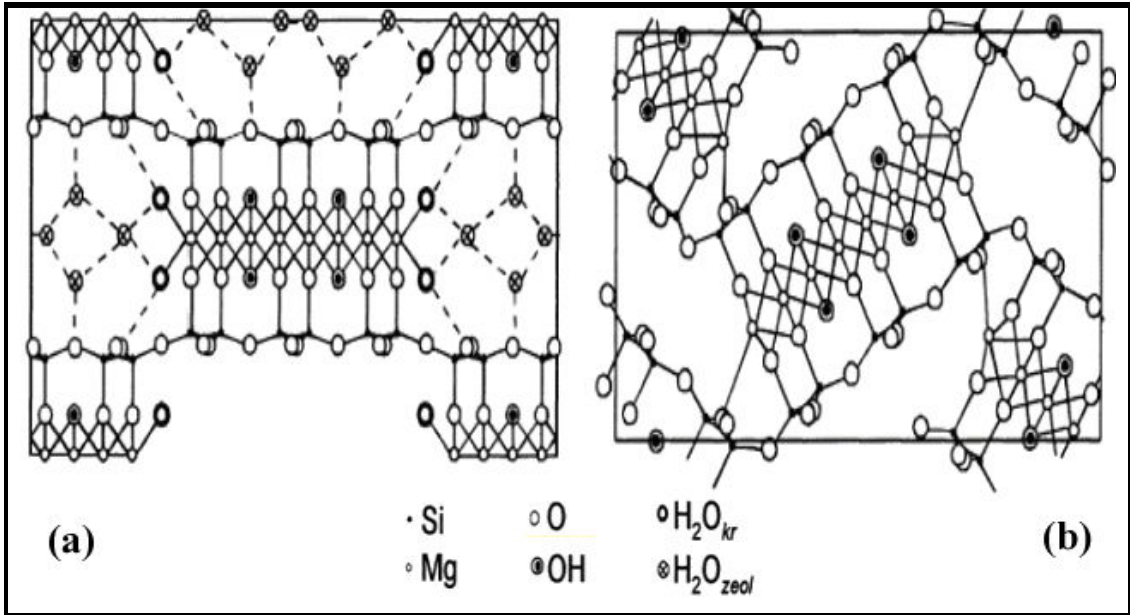
**a) Higroskopik su (kaba nem):** Sepiyolit yüzeyine adsorplanmış su molekülleridir.

**b) Zeolitik su:** Kanal içlerinde veya yüzeyde hidrojen bağları ile bağlanmış adsorpsiyon suyudur.

**c) Kristal suyu (Bağlı su):** Yapıdaki oktahedral tabakanın uç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülüdür.

**d) Hidroksil suyu (Bünye suyu):** Yapıdaki oktahedral tabakanın ortasında magnezyum koordinasyonunda yer alan hidroksil gruplarının bozunması sonucu oluşan su molekülleridir [19].

Yapısındaki su moleküllerinin kaybı, sepiyolit kristalinin Si–O–Si kenar uç bağları boyunca kıvrılmasına sebep olur [17]. Bu kıvrılma ile magnezyum tabakasındaki son  $Mg^{2+}$  iyonu komşu silika tabakasındaki oksit yüzeyi ile koordinasyonunu tamamlar. Şekil 1.6a ve b sırasıyla sepiyolit ve sepiyolit anhidrit (susuz) halinin kristal yapılarını göstermektedir.



Şekil 1.6 (a) Sepiyolit ve (b) sepiyolit anhidritinin kristal yapıları

### 1.1.2 Kil Minerallerinin Kullanım Alanları

Kil mineralleri pek çok endüstriyel alanda kullanılmaktadır ve gün geçtikçe de yeni uygulama alanları bulunmaktadır. Çalışmada kullanılan kil minerallerinin bazı kullanım alanları Çizelge 1.1’de verilmektedir.

**Çizelge 1.1** Çalışmada kullanılan kil minerallerinin kullanım alanları [1,2,20]

<b>Kullanım Alanı</b>			
<b>Sorptif</b>	<b>Reolojik</b>	<b>Katalitik</b>	<b>Diğer</b>
Renk giderici madde	Sondaj çamuru olarak	Katalizör	Fren balatalarında
Sigara filtrelerinde	Seramik üretiminde	taşıyıcı olarak	asbest yerine,
Deterjan ve temizlik maddelerinde	Boyalarda	Biyoreaktörler	Lif takviyeli çimento üretiminde,
İlaç sanayiinde	Asfalt kaplamalarda		Kaplanmış ark - kaynak elektrodlarında
Tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı	Gres kalınlaştırıcı		Karbonsuz kopya kağıdı ve deodorant etkili kağıt yapımında,
Hayvan altlığı (Pet.- Litter)	Kauçuk sanayiinde		Polyesterlerde

### **1.1.3 Perlit, Kaolinit ve Sepiyolit İle İlgili Yapılan Çalışmaların Özeti**

Perlit ile yapılan çalışmalar adsorpsiyon özellikleri üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalarda Doğan ve arkadaşları, sulu çözeltilerden perlit yüzeyine metilen mavisinin adsorpsiyonunu [21]; Conti ve arkadaşları, modifiye edilmiş perlit-aktif kömür karışımı ile organik maddelerin adsorpsiyonunu [22]; Demirbaş ve arkadaşları sulu çözeltilerden perlit yüzeyine viktorya mavisinin adsorpsiyonunu [23]; Doğan ve Alkan, sulu çözeltilerden perlit yüzeyine metil viyoletin adsorpsiyonunu [24] ve perlit örneklerinin bazı fizikokimyasal özelliklerini [25]; Alkan ve Doğan, sulu çözeltilerden perlit yüzeyine bakırın adsorpsiyonunu [26], viktorya mavisinin adsorpsiyon kinetiğini [27] ve perlit süspansiyonlarının yüzey titrasyonlarını [28]; Koumanova ve Peeva–Antova, bentonit ve perlit yüzeyine sulu çözeltilerden paraklorofenolün adsorpsiyonunu [29]; Chakir ve arkadaşları, bentonit ve genleşmiş

perlit ile sulu çözeltilerden üç değerli kromun giderimini [30]; Mathialagan ve Viraraghavan, perlitte sulu çözeltilerden kadmiyumun adsorpsiyonunu [31]; Alkan ve arkadaşları, genişmiş perlit, dimetildiklorosilan (DMDCS), 3-aminopropil-trietoksi-silan (3-APT) ve dimetiloktadesilklorosilan (DMODCS) maddeleri ile modifiye ederek IR spektrumlarını incelemişler, modifiye örneklerin izoelektrik noktalarının doğal perlitte göre değiştiğini söylemişlerdir [32].

Kaolinit, üzerinde en çok çalışılan minerallerden biridir. Ghosh ve Bhattacharyya, kaolinit yüzeyine metilen mavisinin farklı pH ve kalsinasyon sıcaklıklarında adsorpsiyonu incelemişler ve kaolinitin yüksek çözelti pH'sında ve düşük kalsinasyon sıcaklığında etkili bir adsorbent olduğu sonucuna varmışlardır [33]. Hu ve Liu, farklı kaolinit killerinin kristal yapılarını ve yüzey potansiyellerini incelemişler ve kristal indekslerinin ve flotasyonlarının farklı, yüzey potansiyel ve zeta potansiyel değişimlerinin benzer olduğunu [34]; Yavuz ve arkadaşları, kaolinit ile  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ve  $\text{Mn}^{2+}$  iyonlarının sulu çözeltilerden giderimini incelemişler ve yüksek sıcaklıklarda giderimin daha yüksek olduğunu ve deneysel verilerin Langmuir adsorpsiyon izotermi ile uyum gösterdiğini [35]; Vizcayno ve arkadaşları, farklı yapısal düzenlenmelere sahip olan kaolinitlerin mekanokimyasal işlemlerle bazı fizikokimyasal özelliklerindeki değişimleri incelemişlerdir [36]; Shahwan ve arkadaşları, sulu çözeltilerden  $\text{Cs}^+$  iyonu sorpsiyonunun kinetiğini ve termodinamiğini incelemişler ve sorpsiyonun ikinci dereceden kinetik eşitliğe uyum gösterdiğini [37]; Miranda-Trevino ve Coles, kaolinit ile  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  metal tuzlarının adsorpsiyon davranışlarını incelemişlerdir [38]; Hild ve arkadaşları, kaolinit yüzeyine polyvinilprolidon (PVP) adsorpsiyonunu incelemişler, adsorpsiyonun azalan pH ve artan PVP molekül ağırlığı ile arttığını [39]; Tekin ve arkadaşları ise farklı sıcaklık, pH ve iyonik şiddet gibi parametrelerde katyonik poliakrilamid'in kaolinit yüzeyinde adsorpsiyonunu incelemişlerdir [40].

Sepiyolit ile yapılan çalışmaların sayısı hızla atmaktadır. Bu çalışmalarda Ünal ve Erdoğan, farklı pH ve sıcaklıklardaki şeker çözeltilerinin ağartılmasında sepiyoliti kullanmışlar ve artan pH ve sıcaklıkla çözeltilerin renk gideriminin azaldığını [41]; Akyüz ve Akyüz, sepiyolit ve çeşitli killer ile nikotinamidin etkileşimini IR ile incelemişler ve nikotinamidin sepiyolit yüzeyine yüzey hidroksil

grupları ile hidrojen bağı oluşturarak adsorbe olduklarını [42]; Göktaş ve arkadaşları sepiyolit örneklerinin 25 – 1100 °C sıcaklık aralıklarında fiziksel ve yapısal karakteristikleri ve sinterleşme davranışlarını incelemiştir [43]; Sabah ve arkadaşları, asit ve termal olarak aktive edilen sepiyolit yüzeyinde çeşitli yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonunu incelemişler ve aktivasyondan sonra sepiyolit yüzey alanındaki artmaya bağlı olarak sepiyolit gramı başına adsorplanmış maddelerin miktarlarının arttığını fakat m<sup>2</sup>'si başına azaldığını [44]; Bektaş ve arkadaşları, doğal sepiyolit ile sulu çözeltilerden kurşunun giderimini farklı deneysel şartlar altında incelemişler ve adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğunu, adsorpsiyonun pH ve sıcaklıkla arttığını, artan tanecik boyutu ile azaldığını [45]; Alkan ve arkadaşları, sıcaklık, pH, iyonik şiddet ve kalsinasyon sıcaklığı gibi farklı deneysel şartlarda sepiyolit yüzeyine asidik karakterdeki farklı anyonik boyar maddelerin adsorpsiyonun mekanizmalarını incelemişler ve adsorpsiyon için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile Gibbs enerjisi, entalpi ve entropi gibi termodinamik nicelikleri hesaplamış ve farklı katı/çözelti oranında giderim yüzdelерini belirlemişlerdir [46-48]; Sabah ve Çelik, sepiyolit ile piridin türevlerinin etkileşimini IR yöntemleri ile incelemiş ve etkileşimin sepiyolitteki yüzey hidroksil grupları ile piridin amino grupları arasında hidrojen bağları ile gerçekleştiğini [49]; Alkan ve arkadaşları, sepiyoliti bazı organosilanlarla modifiye ederek FTIR incelemesi yaparak modifiye edilmiş sepiyolit örneklerinin izoelektrik noktalarının doğal haline göre farklı olduğunu söylemişlerdir [50]; Brigatti ve arkadaşları, sepiyolit kullanarak Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> ve Pb<sup>2+</sup> ağır metal tuzlarının giderimini ve geri kazanımını incelemişler ve küçük katyonların gideriminin daha yüksek olduğunu, ve tek bileşenli çözelti sistemindeki sorpsiyonun Pb<sup>2+</sup> < Cd<sup>2+</sup> < Co<sup>2+</sup> < Zn<sup>2+</sup> < Cu<sup>2+</sup> şeklinde olduğunu bulmuşlardır [51].

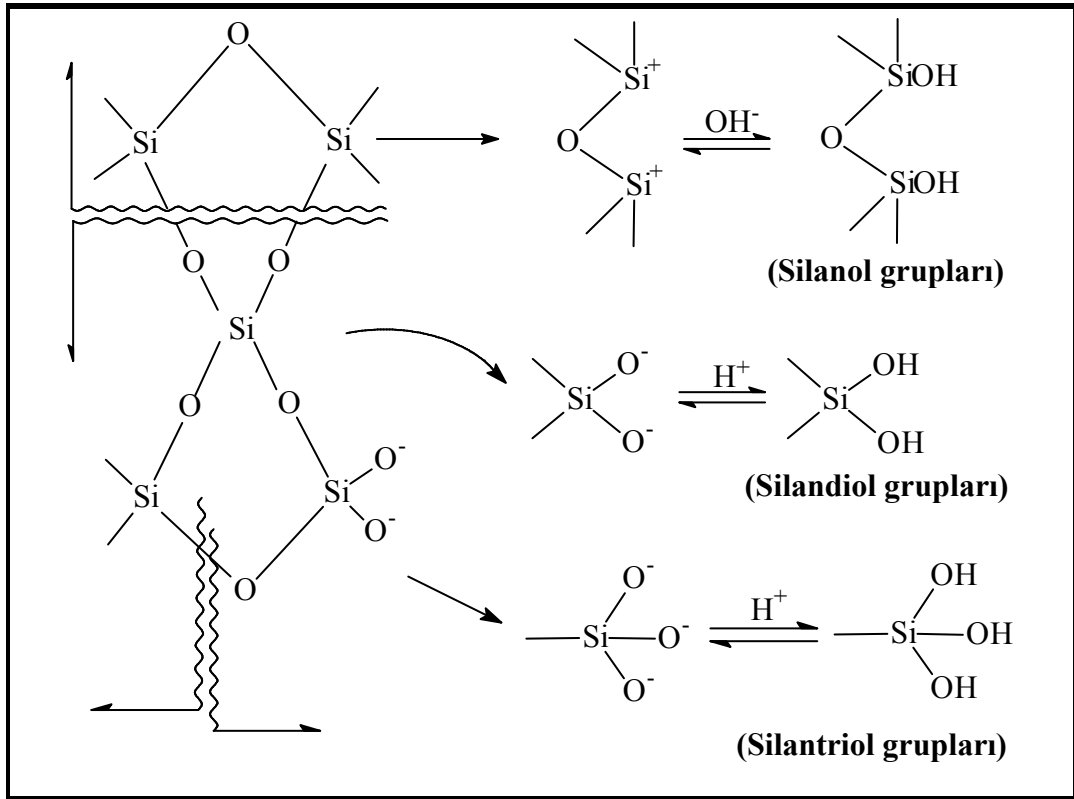
## 1.2 Elektrokimyasal Özellikler

Bir madde sisteminde elektrik yüklü kısımlar (iyon veya elektron) büyük bir yer işgal ediyorsa, bu sistem, elektrokimyasal sistem olarak kabul edilir. Böyle bir sistemin kimyasal yapısını incelemek için, yüklü kısımların meydana getireceği elektriksel etkiler ve özellikler dikkate alınmalıdır [52]. Kil mineralleri ile pek çok organik ve inorganik elektrolitler sulu ortamda elektrokimyasal bir sistemi meydana

getirirler. Bir kilin farklı elektrolit ortamlarındaki davranışlarını açıklayabilmek için katı-sıvı arayüzeyinin elektrokimyasal özelliklerinin anlaşılması çok önemlidir.

### 1.2.1 Elektriksel Çift Tabaka

Kil mineralleri kırılıp öğütüldükten sonra su ile süspansiyon haline getirildiğinde su içerisinde başka iyonlar bulunmasa bile, kilin yapısında bulunan  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  veya  $Mg^{2+}$  gibi bazı iyonların suya geçmesiyle ve suyu oluşturan  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarından dolayı kil yüzeyi negatif veya pozitif bir elektrik yükü kazanır. Şekil 1.7 kil mineralleri üzerindeki kırılmış bağları ve yüzey yükünün oluşumunu göstermektedir.



Şekil 1.7 Kil mineralleri üzerinde kırılmış bağlar ve yüzey yükü oluşumu.

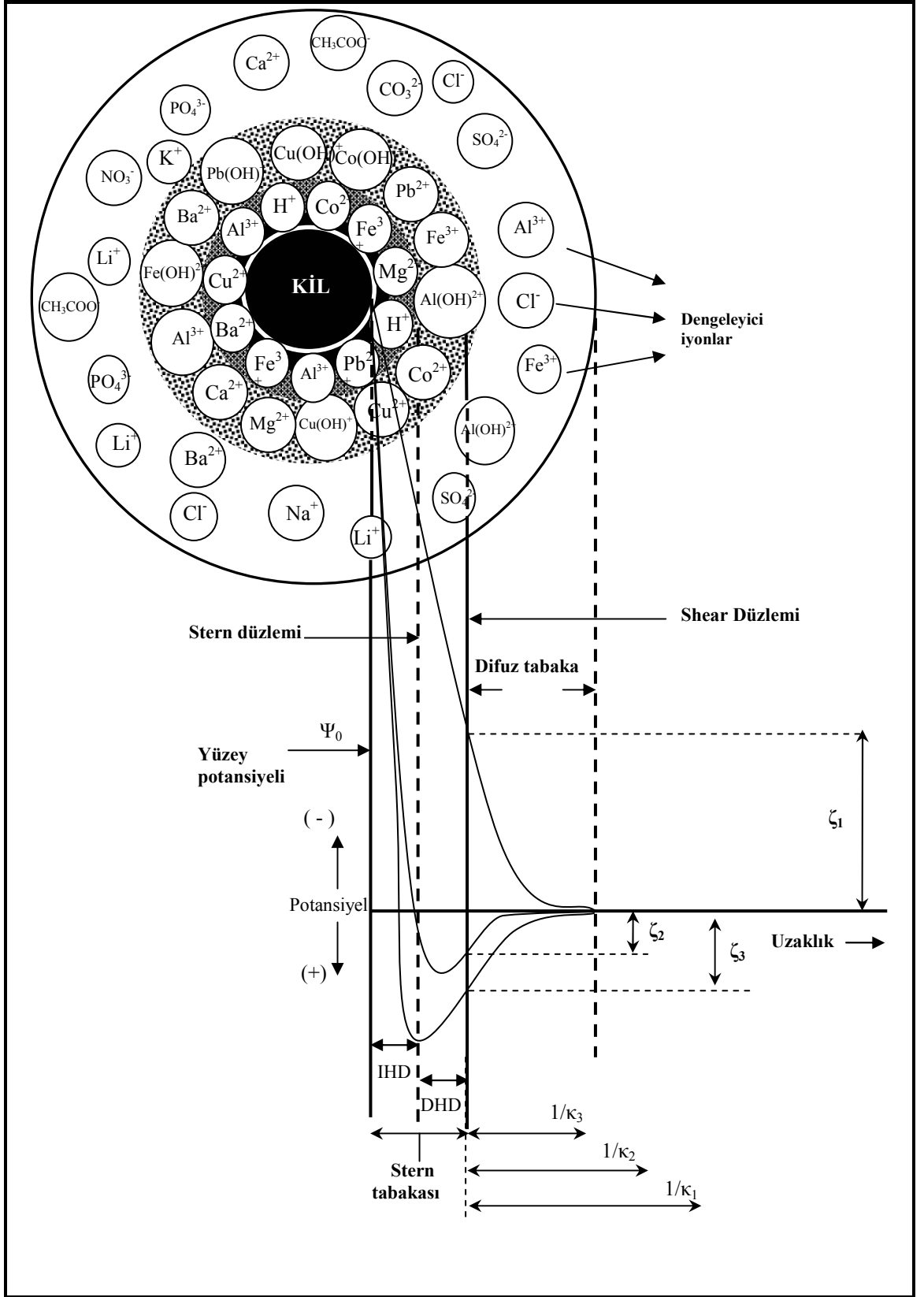
Coulomb Kanunu'na göre, mineral yüzeyi ile zıt işaretli iyonlar mineral yüzeyi tarafından çekilir. Böylece çözelti içerisindeki iyonların bazılarının konsantrasyonu katı yüzeyinde artar bazılarınınki azalır. Bu zıt yüklü iyonlar difüz iyon bulutundaki kil minerallerinin çevresinde toplanırlar. Minerallerin yüzeyinin zıt yüklü iyonların

difüz tabakası ile kaplanması sonucu meydana gelen tabakaya *elektriksel çift tabaka* adı verilir [53]. Elektriksel çift tabaka bir yüzeyin yakınındaki elektriksel potansiyel değişimini açıklar ve çözelti ile temasta olan kolloidal tanecikler ve diğer taneciklerin davranışı hakkında bir çok bilgi verir. Elektriksel çift tabaka ve özellikleri Şekil 1.8’de verilmektedir.

Su veya bir çözelti içine konulan katı madde yüzeyinin elektriksel bir yük kazanması, potansiyel tayin eden iyonlar dolayısı ile meydana gelmektedir. Yüzeyle zıt işaretli iyonlar yüzey yakınında toplanarak yüzey elektrik yükünü dengelemeye çalışacaklardır. Yüzey yakınında, yani katı-sıvı ara yüzeyinde toplanan bu iyonlara *dengeleyici iyonlar (counter ions)* adı verilir [52-56] (Şekil 1.8).

Dengeleyici iyonların yüzey civarında artan konsantrasyonları yüzeyden uzaklaştıkça azalarak çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir. Dengeleyici iyonların yüzeye toplanması ile mineral yüzeyi potansiyeli ( $\psi_0$ ) yüzeyden uzaklaştıkça azalır. Kimyasal dengeye erişildiğinde, katı yüzeyindeki elektrik yükü difüz tabakadaki iyonların meydana getirdiği elektrik yükü ile dengelenmiş olacaktır. Yani mineral yüzeyi potansiyeli ( $\psi_0$ ) sıfıra inecektir [52-56] (Şekil 1.8).

Stern modeline göre, dengeleyici iyonlar mineral yüzeyine kendi boyutları veya hidrasyon kütlelerinin müsaade edeceği kadar yaklaşabilir. Yüzeyle komşu dengeleyici iyonların yük merkezi boyunca geçen düzlem, *Stern düzlemi* olarak tanımlanır. Stern düzlemi katı yüzeyine hemen hemen bir molekül kalınlığı mesafede olduğu düşünülen hayali bir düzlemdir. Burada bulunan dengeleyici iyonlar, yüzey potansiyelini doğrusal olarak azaltırlar. Stern tabakasına komşu olan tabaka, dengeleyici iyonların difüz tabakası olup buna yaygın olarak *Gouy tabakası* denilmekle beraber *Difüz, Gouy-Chapman* veya *Shear tabakası* da denilmektedir. Gouy tabakasında potansiyel azalışı doğrusal değildir. Daha uzun mesafede azalarak sıfıra düşer; yani iyon konsantrasyonu yüzeyden uzaklaştıkça azalarak çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir [52-56] (Şekil 1.8).



Şekil 1.8 Elektriksel çift tabaka ve özellikleri



Çoğu zaman iyonlar kolloidal tanecik yüzeyine elektrostatik çekim kuvvetleri ile adsorplanırlar. Bu ilk adsorpsiyon tabakası yüzeyde bir yüzey yükünün ya da yüzey potansiyelinin oluşmasını sağlar. Oluşan bu yüzey yükü: i.) birbirine yaklaşan iki tanecik arasında bir itme kuvvetinin oluşmasına ve ii.) counter iyonların kolloidal tanecik tarafından çekilmesine neden olabilir. Böylece kolloidal tanecikten belli bir uzaklıkta bulunan yüzey yükünü etkin bir şekilde dengeleyen yüklü bir yüzey etrafındaki iyon bulutu çözeltinin iç kısımlarına doğru genişler. Kolloidal tanecik etrafındaki bu elektriksel çift tabakanın ya da iyon bulutunun kalınlığı, adsorblanan iyonun çözelti konsantrasyonuna ve değerliğine bağlı olarak değişebilir. İyonların konsantrasyonunun çok yüksek olması çok fazla pozitif iyonun kolloidi nötralleştirmek için mevcut olacağı anlamına gelir. Bunun sonucunda daha ince bir çift tabaka elde edilir. Yani konsantrasyon arttıkça, dengeleyici iyonlar çok daha yoğun olarak yüzey civarında bulunurlar ve elektriksel çift tabakanın kalınlığı azalır [55]. İyon konsantrasyonunun azalması (örneğin seyreltme ile) pozitif iyonların sayısını azaltır ve daha kalın bir çift tabaka elde edilir. Ayrıca dengeleyici iyonların değeri de çift tabaka kalınlığını etkileyecektir. Örneğin alüminyum iyonlarının eş değeri konsantrasyonu kolloid yükünü nötralize eden sodyum iyonlarından çok daha fazla etkin olacaktır ve daha ince bir çift tabaka ile sonuçlanacaktır. İyonların konsantrasyonundaki veya değeriindeki artış sonucu gözlenen bu olaylar *çift tabaka sıkışması* olarak tanımlanır [56].

### 1.2.2 Potansiyel Tayin Eden İyonlar

Sulu elektrolit çözeltilerindeki kolloidal tanecikler, potansiyel belirleyici iyonların adsorpsiyonu ya da desorpsiyonu ile yüzey elektrik yükleri oluştururlar. *Potansiyel belirleyici iyonlar* yüzey yükünü tayin eden ve değiştiren iyonlardır [30]. Bu iyonlar minerali oluşturan iyonlar,  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonları, mineral yüzeyindeki iyonlar ile çözünmeyen tuzlar oluşturan kollektör (toplayıcı) iyonlar veya mineral yüzeyindeki iyonlar ile kompleks iyonlar oluşturabilen iyonlar olabilir [54-56].

### 1.2.3 Spesifik İyon Adsorpsiyonu

Elektriksel çift tabakadaki dengeleyici iyonlar, potansiyel tayin edici iyonların kemisorpsiyonundan sonra mineral yüzeyine gelip tutunan bütün iyonlar olabilir. Eğer dengeleyici iyonlar sadece elektrostatik çekim ile adsorplanırlarsa bunların çözeltideki kaynağı *indifferent elektrolitler* olarak adlandırılır. Eğer dengeleyici iyonlar mineral yüzeyine karşı özel bir ilgiye sahipse, bunlar *spesifik olarak adsorplanmış iyonlar* olarak adlandırılır. Spesifik olarak adsorplanmış iyonlar yüzeyde kuvvetli bir şekilde tutunurlar. Çünkü kovalent bağ oluşumu ve solvasyon etkileri gibi olaylar meydana gelir. Hidrate olmuş çok değerlikli metal katyonları ve bunların hidroksi kompleksleri ile bazı flotasyon kollektörlerinin adsorpsiyonu spesifik adsorpsiyonun bazı örnekleridir [54-56]. Spesifik olarak adsorplanmış iyonlar zeta potansiyelinin işaretini tersine çevirebilme kabiliyetine sahiptirler. Aksine indifferent elektrolitler ve iyonlar zeta potansiyelinin değerini sadece sıfıra indirgeyebilirler. Bir yüzeyde iyonların spesifik olarak adsorplanıp adsorplanmadığı şu iki etkiye bakılarak karar verilebilir:

- Spesifik adsorpsiyon iyon konsantrasyonu arttırıldığında sıfır yük noktasında bir kaymaya sebep olur.
- Spesifik olarak adsorplanmış iyonlar yeterince yüksek konsantrasyonda iseler zeta potansiyelinin işaretini değiştirirler [54-56].

### 1.2.4 Sıfır Yük Noktası

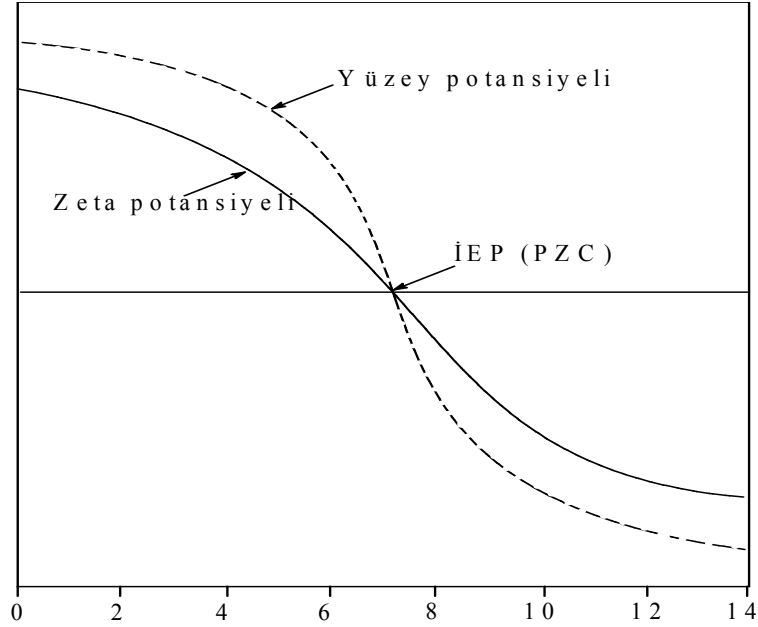
Farklı konsantrasyondaki aynı elektrolit çözeltisinin yüzey yükü-pH değerlerinin birbiriyle kesiştiği nokta *sıfır yük noktası* olarak tanımlanabilir. Sadece bu noktada yüzey yükü destekleyici elektrolit konsantrasyonundan bağımsızdır. Sıfır yük noktası katıların önemli bir özelliğidir. Belli bir materyal için sıfır yük noktasının değeri materyalin kaynağına, hazırlanma metoduna, ön işlemlere ve eser miktardaki safsızlığa bağlı olarak değişebilir. Sıfır yük noktası aynı zamanda nötralleşme ısısı ve inversiyon ısısı gibi yüzey termodinamik özellikleri ile de ilişkilendirilebilir [52-56].

### 1.2.5 İzoelektrik Nokta

Zeta potansiyeli, yüzey yük yoğunluğu ve çift tabaka kalınlığı ile ilgilidir. Gerçekte yüzey yük yoğunluğu potansiyel belirleyici iyonların konsantrasyonuna bağlıdır. Bir çok sistemde  $H^+$  iyonu potansiyel belirleyici iyon olduğu için zeta potansiyeli pH'ya bağlıdır. Zeta potansiyeli düşük pH değerleri için pozitif ve yüksek pH değerleri için negatiftir. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu pH, koloidal tanecığın *izoelektrik noktası* olarak adlandırılır ve bu noktanın elektrolit konsantrasyonundan bağımsız olması, sistemdeki elektrolitin bir indifferent elektrolit olduğunu gösterir. Elektrolit iyonlarının spesifik adsorpsiyonu yok ise o zaman iç tabaka yoğunluğu sıfırdır ve yüzey yükü sadece çift tabakanın difüz kısmındaki iyonlar ile dengelenir. Bu durumda izoelektrik nokta yüzeyin sıfır yük noktası ile aynı anlamdadır. Farklı tuz konsantrasyonlarındaki titrasyon eğrileri izoelektrik noktaya karşılık gelen bir pH'da kesişim gösterirlerse o zaman izoelektrik nokta ve sıfır yük noktasının aynı olduğu ve tuzun spesifik olarak adsorplanmadığı söylenebilir [52-56].

### 1.2.6 Zeta Potansiyeli ve Önemi

Negatif yüklü bir tanecik ve onun çevresindeki pozitif yüklü iyon atmosferi difüz tabakaya karşı bir elektriksel potansiyel üretir. Bu potansiyel yüzeyde en yüksektir ve yüzeyden uzaklaştıkça devamlı olarak azalarak difüz tabakanın dışında sıfıra yaklaşır. Yüzeyden uzaklaşıldıkça zeta potansiyeli Stern tabakasında doğrusal ve daha sonra difüz tabakada üstel olarak azalarak sıfıra yaklaşır [56]. Katı yüzeyindeki yüzey potansiyeli ölçülememesine rağmen, yüzey ve çözelti arasındaki potansiyel farkı yani zeta potansiyelini belirlemek mümkündür [54]. Katı yüzeyinin ölçülebilen potansiyeli ya da shear düzlemindeki potansiyel *zeta potansiyeli* ya da *elektrokinetik potansiyel* olarak adlandırılır [52-54]. Zeta potansiyeli shear düzlemindeki elektriksel potansiyeldir. Şekil 1.8'den de görüldüğü gibi zeta potansiyeli daima yüzey potansiyelinden küçüktür [54]. Zeta potansiyelinin çözelti pH'sı ile genel olarak değişimi Şekil 1.9'de verilmiştir [52-54]. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu noktadaki pH, *izoelektrik nokta* ( $pH_{iep}$ ) olarak tanımlanır [52-56].



**Şekil 1.9** Bir mineral-çözelti ara yüzeyinde yüzey potansiyeli ve zeta potansiyelinin pH ile değişimi

Zeta potansiyeli değerinin belirlenmesinin en önemli nedeni tanecik etrafındaki difüz çift tabakanın büyüklüğünü belirlemektir. Zeta potansiyeli, kolloidal sistemlerin bir çok önemli özelliklerinin anlaşılmasını, kontrol edilmesini ve tanecikler üzerindeki elektriksel yükün ya da potansiyelin belirlenmesini sağlar. Potansiyel dağılımı tanecikler arasındaki etkileşim enerjisini tayin eder ve bir çok durumda taneciklerin kararlılığından ve kolloidal sistemlerin akış özelliklerinden sorumludur. Aynı zamanda kolloidal sistemlerin sedimentasyon ve mineral filizlerinin flotasyon davranışlarını zeta potansiyeli ile ilişkilendirmek olasıdır. Zeta potansiyelinin ölçümü dispersiyon ve agregat proseslerinin anlaşılması için çok önemlidir. Zeta potansiyelinin büyüklüğü agregat oluşumunu önleyerek kolloidal süspansiyonları kararlı kılar [55].

### 1.2.7 Elektrokinetik Özellikler İle İlgili Yapılan Çalışmaların Özeti

Kolloidal sistemlerin ve kil minerallerinin farklı çözelti ortamlarındaki elektrokinetik özelliklerinin bilinmesi, yüzey olayları ve bu sistemlerin tanımlanmasında çok önemlidir. Bu amaçla literatürde son yıllarda bu sistemlerin

elektrokinetik özelliklerinin incelenmesi oldukça artmıştır. Aşağıda Çizelge 1.2’de elektrokinetik özellikleri incelenen maddeler ve çözelti ortamları verilmiştir:

Çizelge 1.2 Elektrokinetik özellikler ile ilgili yapılan bazı çalışmalar

Örnek	Çözelti ortamı	İncelenen Parametreler	Kaynakça
Kuartz	Polielektrolit	Adsorpsiyon ve zeta potansiyeli	[57]
Kaolinit	$Cd^{2+}$	Adsorpsiyon ve zeta potansiyeli	[58]
Apatit	Yüzey aktif maddeler, mineral asitleri	Zeta potansiyeli, dekompozisyon	[59]
Maya hücreleri	Farklı pH	Zeta potansiyeli, Gibbs enerjileri	[60]
Titanyum – oksijen nano yapıları	Farklı pH ve NaCl derişimleri	Zeta potansiyeli, izoelektrik noktalar	[61]
Titanyum kaplanmış $SiO_2$	Farklı pH	Zeta potansiyeli, izoelektrik noktalar	[62]
Kuartz	Etil alkol, farklı elektrolitler	Zeta potansiyeli	[63]
$SiO_2$	Farklı pH ve elektrolitler	Zeta potansiyeli, elektroforetik mobilite	[64]
Boehmit, Goetit, $SiO_2$	Farklı elektrolit, pH	Elektriksel çift tabaka potansiyeli	[65]
Kuartz	Katyonik polielektrolit	Adsorpsiyon, zeta potansiyeli	[66]
Mikrokristal seluloz	Farklı elektrolit	Elektroforetik mobilite	[67]
Bor mineralleri	Farklı pH ve elektrolit	Zeta potansiyeli	[68]
$SiO_2$	Farklı klorürler	Elektrokinetik mobilite	[69]

Çizelge 1.2'nin devamı

Polysulfon membran	Farklı membran ve elektrolit derişimi	Elektrokinetik özellikler	[70]
Doğal zeolit	Farklı elektrolit derişimi	Zeta potansiyeli	[71]
TiO <sub>2</sub>	Farklı elektrolit	Elektroforetik mobilite	[72]
Titanyum	Farklı elektrolit	Zeta potansiyeli	[73]
SiO <sub>2</sub>	Farklı pH ve Ni <sup>2+</sup>	Adsorpsiyon ve zeta potansiyeli	[74]
SiO <sub>2</sub>	Farklı organik çözücüler ve CsCl derişimlerinde	Zeta potansiyeli	[75]
Kalsiyum silikat hidrat	Farklı elektrolit ve pH	Zeta potansiyeli	[76]
Niobiyum ve indiyum oksitler	Farklı elektrolit ve pH	Zeta potansiyeli	[77]
Hidroksiapatit	Farklı elektrolit, serum albümin	Zeta potansiyeli, adsorpsiyon	[78]
CaCO <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Zeta potansiyeli	[79]
Titanyum	Farklı alkoller	Zeta potansiyeli	[80]
SiO <sub>2</sub>	Farklı tek değerlikli elektrolitler	Zeta potansiyeli	[81]
Perlit	Farklı elektrolit ve yüzey aktif maddeler	Zeta potansiyeli	[82]
Toprak	Farklı organik anyonlar	Zeta potansiyeli	[83]
İmogolit	Farklı pH ve elektrolit	Elektroforetik mobilite	[84]

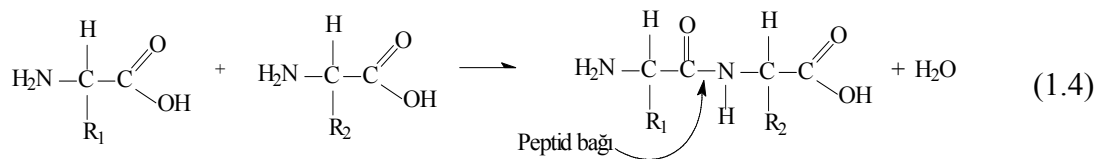
Çizelge 1.2'nin devamı

Kaolinit ve montmorillonit	Farklı ağır metal tuzları ve yüzey aktif maddeler	Zeta potansiyeli	[85]
Lateks partikülleri	Farklı elektrolit	Zeta potansiyeli, iletkenlik ve vizkozite	[86]
Sepiyolit	Farklı elektrolit	Zeta potansiyeli	[87]
Kaolinit	Farklı elektrolit	Zeta potansiyeli	[88]
Seramik membranlar	Farklı elektrolit	Zeta potansiyeli	[89]
Kaolinite	Farklı metal tuzları	Zeta potansiyeli	[90]
Metillenmiş kuartz	Farklı yüzey aktif maddeler	Zeta potansiyeli	[91]
MoSi <sub>2</sub>	Farklı pH	Zeta potansiyeli	[92]
Kaolinit ve montmorillonit	Fe tuzları	Zeta potansiyeli	[93]

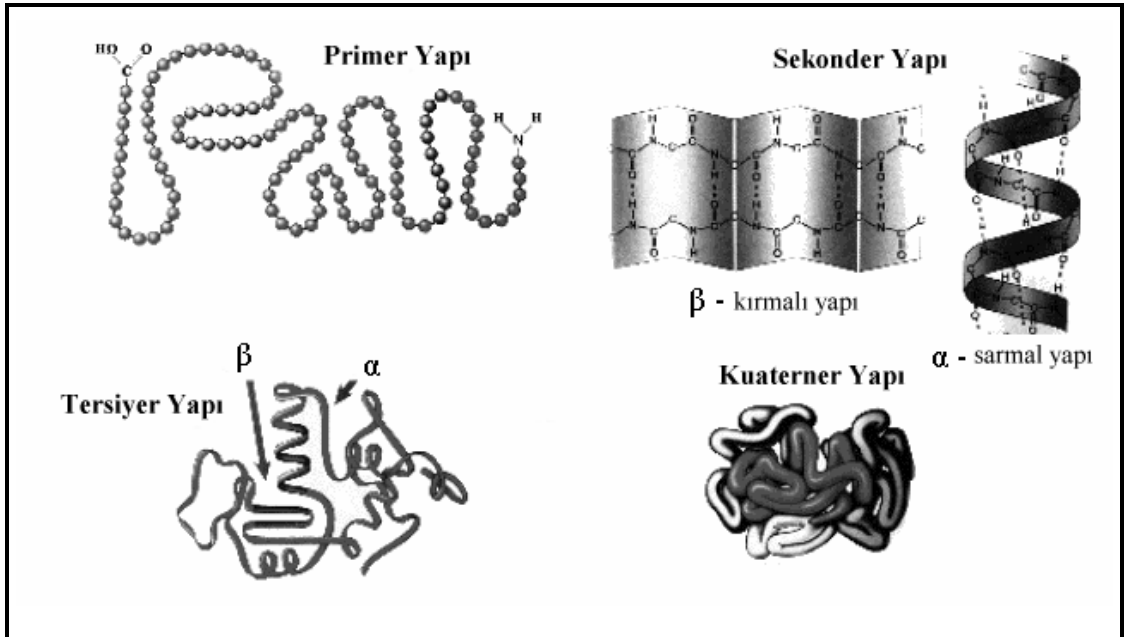
### 1.3 Biyomoleküller

#### 1.3.1 Proteinler

Protein ismi, Yunanca *proteus* (en önemli, önde gelen) kelimesinden türetilmiştir. Çok sayıda hayati fonksiyonlar bu bileşikler tarafından yerine getirilmektedir. Proteinler amino asitlerin peptid bağı yapması sonucu oluşan polipeptidlerdir. Peptid bağı bir amino asidin  $\alpha$ -karboksil grubu ile diğer bir amino asidin  $\alpha$ -amino grubu arasında bir su çıkışı ile oluşan amid bağıdır. Bir dipeptidin oluşumu (1.4) denkleminde gösterilmiştir [94].



Proteinler 3 boyutlu yapıları itibariyle primer , sekonder, tersiyer ve kuaterner olmak üzere dört farklı konfigürasyonda bulunurlar. Primer yapı, yalnızca amino asit moleküllerinin yan yana gelip zincir oluşturmalarından ibarettir. Sekonder yapı, primer yapıdan sonra gelen biraz daha kompleks bir yapıdır. 1951 yılında proteinlerin  $\alpha$ -sarmal ve  $\beta$ -kırmalı yapı olmak üzere iki tip periyodik yapıları ortaya atılmıştır. Bir proteinin konformasyonuna ya da şekline ise tersiyer yapı denir. Tesiyer yapılar, sekonder yapı özellikleri olan  $\alpha$ -sarmal ve  $\beta$ -kırmalı yapılara ilaveten bir takım kıvrımlar ve bükülmeler sonucu spesifik yapılarını kazanmaktadır. Tersiyer yapı kazanmış iki ya da daha fazla polipeptidin bir araya gelerek oluşturdukları makro yapıları proteinlerin *kuaterner yapısı* denir. Organizasyonu gerçekleştiren her bir polipeptid zincire ise *alt birim* (subunit) adı verilmektedir. Pek çok proteinin alt birimleri biyolojik fonksiyonlarını kuaterner yapıyı kazandıktan sonra göstermektedirler. Şekil 1.10'da protein yapıları özetlenmiştir [95].

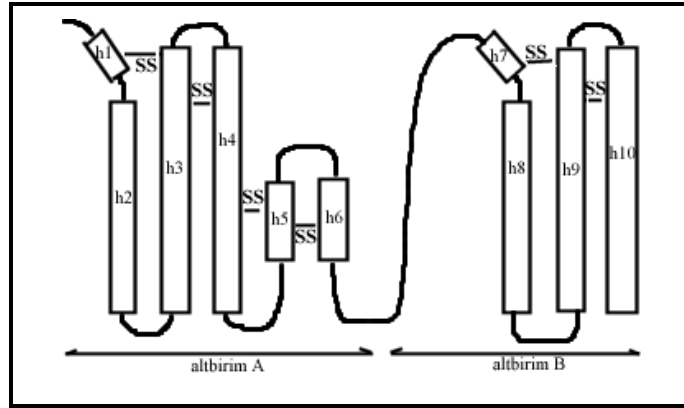


**Şekil 1.10** Protein yapılarının şematik gösterimi



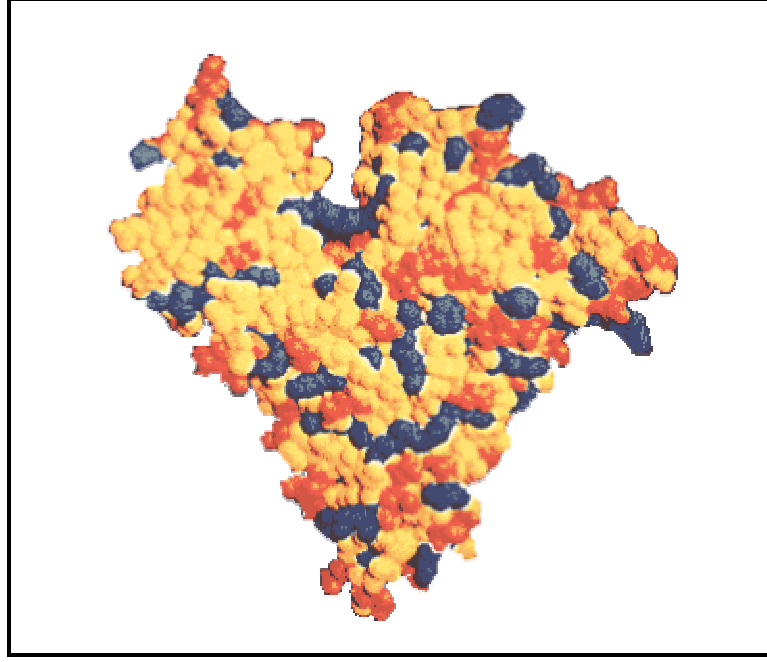
### 1.3.1.1 Serum Albumin

“Albumin” terimi suda çözünen ve ısıtıldığında pıhtılaşan, doymuş tuz çözeltilerinde çöktürülen bir proteini tanımlar ve genelde serum veya plazma albümini de denilir. Serum albumin, plazma içerisindeki yaklaşık 5g/100mL olan konsantrasyonu ile ozmotik kan basıncının % 80'ine katkısı olan ve dolaşım sisteminde en fazla bulunan bir proteindir [96, 97]. Üç boyutlu yapısının nötral pH'da korunabilmesi için bazı amino asit rezüdüleri arasında disülfid (-SS-) bağları bulunur. Disülfid bağları yapıyı pH 5-7 aralığında korurken çok düşük veya çok yüksek pH'larda bazı yükseltgeyici reaktiflerden koruyamamaktadır [98]. Serum albüminin primer yapısındaki disülfid bağları Şekil 1.11 de görülmektedir [99].



Şekil 1.11 Serum albüminin disülfid (-SS-) bağlarının konumu

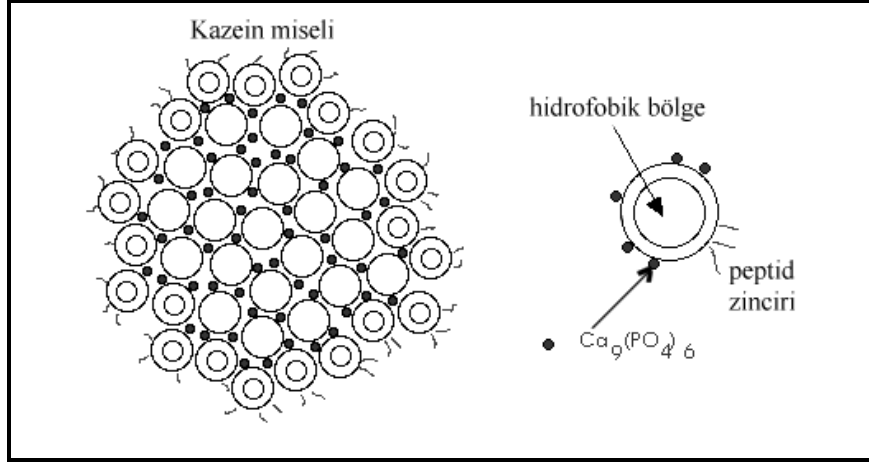
Serum albüminin primer yapısı içerisinde düzenli bir yük dağılımı yoktur. Nötral pH'da serum albüminin alt birimlerine bağlı olarak -8 ile -10 arasında net bir yüke sahip olduğu hesaplanmıştır [100]. Buna bağlı olarak serum albüminin yük dağılımı Şekil 1.12'de gösterilmiştir [97].



Şekil 1.12 Serum albümin molekülünün, siyahlar: bazik, griler: asidik ve beyazlar: nötral rezüdüleri.

### 1.3.1.2 Kazein

Kazein sütün temel proteindir ve sütte bulunan proteinlerin yaklaşık % 80'ini oluşturur. Kazeinler süt içerisinde büyük koloidal taneciklerdir. Bu tanecikler, yaklaşık yarıçapları 80 nm ve çok düzgün olmayan küresel yapıdadırlar. Kazein  $\alpha$ -,  $\beta$ - ve  $\kappa$ - kazein olmak üzere üç farklı formda bulunan heterojen bir yapıya sahiptir. Sütteki tüm kazein proteininin yaklaşık % 75'i  $\alpha$ - kazein, % 22'si  $\beta$ - kazein ve % 3'ü  $\kappa$ - kazeindir. Kazeinlerin % 8'ini de mineraller oluşturur. Bu mineraller hidrofobik etkileşimler ile beraber misellerin bütünlüğünü sağlayan koloidal kalsiyum fosfatlar denilen kümeleşmiş nano yapılardır [101-104]. Kazein misellerinin şematik gösterimi Şekil 1.13'de verilmiştir.



Şekil 1.13 Kazein miselinin şematik gösterimi.

Kazein miseli, disülfid bağı ve  $\alpha$ - sarmal yapı içermez ve miselin yüzeyinde bulunan hidrofilik peptid zincirlerinden dolayı çok kararlı bir yapıya sahiptir. Kazeindeki bu hidrofilik ve hidrofobik yapılar kazeinin yüksek sıcaklıktaki denatürasyonunu da önlemektedir çünkü hidrofobik etkileşimler sıcaklığa çok fazla duyarlıdır. Kazein yaklaşık olarak pH 4,6 da izoelektrik noktaya sahiptir ve bu pH'da bütün kazeinlerin çözünürlüğü çok azdır [101-104].

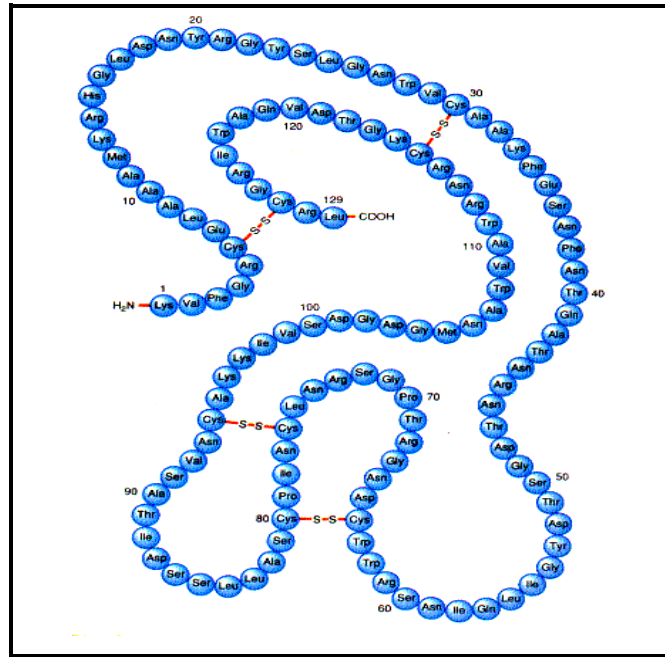
### 1.3.2 Enzimler

Enzimler, proteinlerden yapılmışlardır ve hücre içerisinde meydana gelen binlerce tepkimeyi katalizler. Çok defa hücre dışında da etkinliklerini korurlar. Enerji açısından mümkün olan bir çok biyolojik reaksiyon arasında enzimler substratları kullanışlı yollara seçici olarak kanalize ederler. Böylece enzimler bütün metabolik olayları yönlendirirler [95].

Lizozim ve katalaz gibi enzimlerin özellikleri aşağıda verilmektedir;

### 1.3.2.1 Lizozim

Lizozim, yumurta akı, gözyaşı ve bazı salgılarda doğal olarak bulunan bir enzimdir. Bir çok bakterinin polisakkarit yapıdaki hücre duvarlarını parçalayarak antibakteriyel özelliği ve enfeksiyonlara karşı korumasıyla doğal bir atibiyotiktir. Yumurta akındaki lizozimin primer yapısı 129 amino asit zincirinden oluşur ve disülfid köprü formunda dört çift sistein bulunur. Bu primer yapı Şekil 1.14’de görülmektedir.



Şekil 1.14 Lizozimin primer yapısı.

Lizozim (muramidaz) belirli mikroorganizmaların mukopeptid hücre duvarı yapısı içerisinde bulunan N-asetilmuramik (NAM) asit ve N-asetilglukozamin (NAG) arasındaki  $\beta$ -1,4 glukozidik bağları hidrolize eder [105, 106].

Yumurta akındaki lizozimin bazı karakteristik özellikleri ise aşağıdaki çizelgede verilmektedir;

Çizelge 1.3 Lizoziminin bazı karakteristik özellikleri [107, 108]

Özellik	Değer
Molekül ağırlığı	14,388
Optimum pH	9,2
İzoelektrik nokta	pH 11,0
İnhibitörler	Akoller, SDS ve yağ asitleri
Ekstinksiyon katsayısı ( $\epsilon_{281.5}$ )	26,4
Stabilite	2-8 °C
Substrat	<i>Micrococcus lysodeikticus</i>

### 1.3.2.2 Katalaz

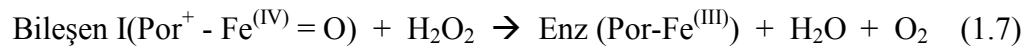
Katalaz, hücrenel bileşenlere zarar vermeden önce hidrojen peroksitin ( $H_2O_2$ ) su ve oksijene dönüşmesinden sorumlu olan bir enzimdir. Tüm aerobik ve birçok anaerobik organizmada bulunur [109].



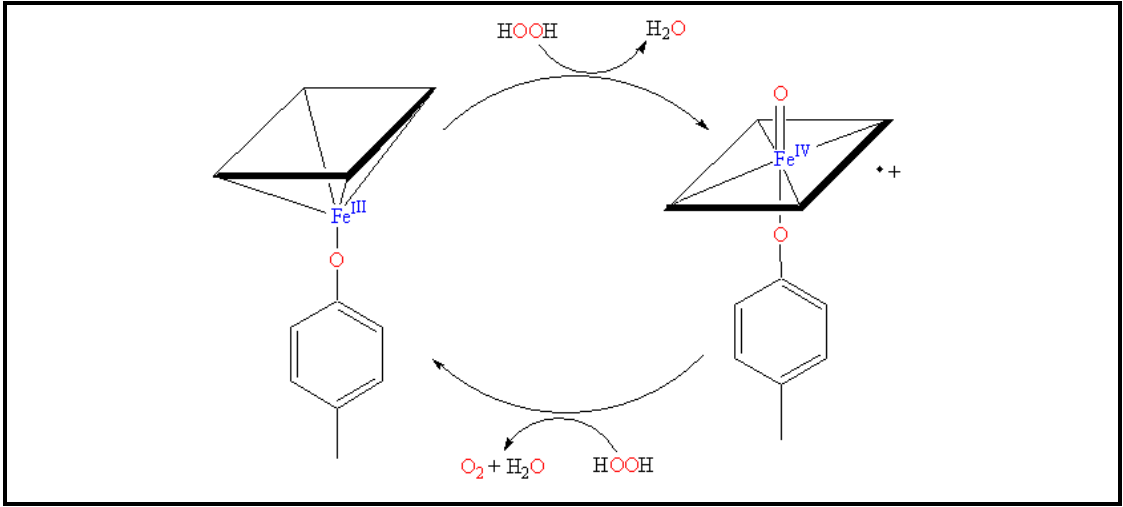
Katalitik reaksiyon iki adımda gerçekleşir. İlk olarak hidrojen peroksit enzimin yapısındaki hem grubunun porfirin halkasındaki demir (III)'ü bir basamak yükseltgeyerek porfirin katyonu radikaline dönüştürür.



İkinci adımda bir indirgeyici gibi davranan hidrojen peroksit, Bileşen I yapısının enzim, su ve osijene dönüşmesinde rol oynar.



Katalazın etki mekanizması Şekil 1.15’da görülmektedir.



Şekil 1.15 Katalaz enziminin etki mekanizması

Çizelge 1.4 Katalazın bazı karakteristik özellikleri [110, 111]

Özellik	Değer
Molekül ağırlığı	250.000
Optimum pH	7,0
İzoelektrik nokta	pH 5,4
İnhibitörler	Güneş ışığı, buz
Stabilite	+4 °C
Substrat	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

### 1.3.3 Enzim Kinetiği

Enzimlerin çalışma şartları ve verimliliği enzim kinetiği adı altında incelenir. Enzimler hücrelerden izole edilerek özellikleri *in vitro* olarak araştırılabilirler. Genel bir enzim kataliz reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



Bir enzimatik reaksiyonda, reaksiyon hızı ( $v$ ) birim zamanda oluşan ürün ya da parçalanmış substrat miktarına eşittir ve genellikle dakikada oluşan  $\mu\text{mol}$  ürün olarak ifade edilir. Matematiksel olarak aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$v = \frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[S]}{dt} \quad (1.9)$$

Farklı enzimler, substrat konsantrasyonu, ısı ve pH'daki değişikliklere farklı şekillerde tepki gösterirler ve reaksiyon hızları değişir [94, 95].

Enzim katalizli bir reaksiyonun hızı maksimum hıza ( $V_{\text{max}}$ ) ulaşana kadar substrat konsantrasyonu ile artar. Reaksiyon hızının dengeye ulaşması enzimin bütün uygun bölgelerinin substrat ile doyduğunu gösterir. Reaksiyon hızının substrat konsantrasyonuna karşı grafiği çizildiğinde genellikle hiperbolik bir eğri meydana gelir [95].

Reaksiyon hızının ısı ile değişiminde ise, maksimum hıza erişinceye kadar ısıyla arttığı, bu artışın enerji bariyerini geçip reaksiyon ürünlerini oluşturmaya yetecek enerjiye sahip olan molekül sayısının artmasına bağlı olduğu, ısının daha da artırılması sonucunda, enzimin ısıyla denatürasyonuna bağlı olarak reaksiyon hızında bir azalma meydana geleceği söylenebilir [95].

$\text{H}^+$  iyonu konsantrasyonu reaksiyon hızını çeşitli yönlerden etkiler. İlk olarak, katalitik işlem için genellikle enzim ve substratın spesifik gruplarının reaksiyona girebilmeleri için iyonize ve iyonize olmamış durumda bulunmaları gerekir. Örneğin, katalitik aktivite için enzimin bir amino grubunun protonlanmış durumda ( $-\text{NH}_3^+$ ) olması gerekebilir. Alkali pH'da bu grup deprotonat olur ve bu yüzden reaksiyon hızı düşer. Katalitik olarak aktif olan protein molekülünün yapısı amino asit yan zincirlerinin karakterine bağlı olduğu için pH'daki aşırılıklarda enzimin denatüre olmasına neden olur. Optimum pH farklı enzimler için değişiktir. Örneğin, midedeki bir sindirim enzimi olan *pepsin* pH 2'de maksimum aktivite gösterirken, nötral pH'da çalışmak üzere tasarlanmış diğer enzimler böyle bir asidik ortamda denatüre olurlar [95].

### 1.3.3.1 Michaelis – Menten Denklemi

Michaelis – Menten denklemi reaksiyon hızının substrat konsantrasyonu ile nasıl değiştiğini göstermektedir [94, 95]:

$$v_o = V_{\max} \frac{[S]}{K_m + [S]} \quad (1.10)$$

Burada  $v_o$  : ilk hız,  $V_{\max}$  : maksimum hız,  $K_m$  : Michaelis-Menten sabiti,  $[S]$  ise substrat konsantrasyonudur.

Michaelis – Menten kinetik denkleminin bazı önemli sonuçlarına aşağıda değinilmiştir:

- $K_m$  enzimin substrata ilgisini gösterir.  $K_m$  sayısal olarak, reaksiyon hızının  $\frac{V_{\max}}{2}$  hızına eşit olduğu sıradaki substrat konsantrasyonudur. Sayısal olarak küçük  $K_m$  enzimin substrata olan ilgisinin yüksek olduğunu gösterir. Çünkü  $\frac{V_{\max}}{2}$  hızına erişmek için düşük konsantrasyonda substrat yeterli olmaktadır.

### 1.3.3.2 $V_{\max}$ ve $K_m$ değerlerinin belirlenmesi

Bir enzimin kinetik özellikleri hakkındaki en önemli bilgileri, söz konusu enzim için bulunan  $K_m$  ve  $V_{\max}$  değerleri verir. Bu iki değer deneysel olarak bulunur. Bu amaçla değişik substrat konsantrasyonları kullanılarak hızlar tayin edilir. Pratikte  $K_m$  ve  $V_{\max}$  değerleri Michaelis-Menten denkleminin ters çevrilmesi ile elde edilen Lineweaver-Burke denklemi ile hesaplanır [94, 95]:

$$\frac{1}{v_o} = \frac{1}{[S]} \frac{K_m}{V_{\max}} + \frac{1}{V_{\max}} \quad (1.11)$$



Yukarıdaki eşitlikte  $\frac{1}{V_0}$  ile  $\frac{1}{[S]}$  arasında grafik çizildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından  $V_{max}$  ve  $K_m$  değerleri hesaplanabilir.

#### 1.4 Biyomoleküllerin İmmobilizasyonu ve Önemi

Biyomoleküllerin teknik kimya ve biyoteknolojide çeşitli amaçlarla kullanılmaya başlanması, bilim adamlarını bunları daha ekonomik ve kullanışlı hale getirme olanaklarının araştırılmasına yöneltmiştir [112].

Biyomoleküller, suda çözünmeyen bir taşıyıcıya fiziksel veya kimyasal olarak bağlanabilirler. Böyle taşıyıcıya bağlanabilen biyomoleküllere *immobilize biyomoleküller* denilmektedir. İmmobilizasyon yöntemlerini çok değişik şekillerde sınıflandırmak da mümkündür. En yaygın olarak kullanılan immobilizasyon yöntemleri Şekil 1.16'da gösterilmiştir.

Enzim üretiminde hammadde sorunu mikrobiyal kaynaklar sayesinde büyük ölçüde çözülmüş görünmektedir. Bununla birlikte enzimlerin mikrobiyal kaynaklardan izolasyonu ve saflaştırması oldukça masraflı bir iştir. Bilindiği gibi enzimler suda çözünen, spesifik katalizörlerdir. Endüstriyel uygulamaların çoğu sulu çözeltilerde gerçekleştiğinden katalizör olarak kullanılan serbest enzimin aktivitesini yitirmeden geri kazanılması olanak dışıdır. Serbest enzim, reaksiyon ortamından istenilen anda uzaklaştırılmadığından reaksiyonun kontrolü çok güçtür. Reaksiyonun istenilen anda durdurulması için inhibitör katılması düşünülebilir. Ancak serbest enzim tarafından kirletilmiş olan reaksiyon ürünlerine böylece yeni bir kirlilik unsuru eklenmiş olacaktır [112].

Ürün veya ürünlerin bu kirlilik unsurlarından arıtılması maliyeti çok arttırmaktadır. İmmobilize biyomoleküllerin doğal veya serbest halde bulunanlara göre bazı üstün olan yönleri Çizelge 1.5'de özetlenmiştir.

#### Çizelge 1.5 İmmobilize biyomoleküllerin üstünlükleri

---

İmmobilize biyomoleküller çözelti ortamından kolayca uzaklaştırılabilirler

Çevre koşullarına daha dayanıklı hale gelirler

Bir çok defa ve uzun süre kullanılabilirler

Sürekli işlemlere uygulanabilirler

Serbest olanlara göre daha kararlıdır

Enzimlerde ürünün oluşumu kontrol altına alınabilir

Birbirini izleyen çok adımlı reaksiyonlar için uygundur

Otoliz (enzimin kendi kendini parçalaması) riskini azaltır

Mekanistik çalışmalar için uygundur

---

Biyomoleküllerin immobilizasyonlarında doğal veya sentetik bir çok organik ve inorganik maddeler taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Biyomoleküllerin immobilizasyonunda kullanılan taşıyıcının Çizelge 1.6'de gösterilen bazı özelliklere sahip olması gerekir.

#### Çizelge 1.6 İmmobilizasyonda kullanılan taşıyıcıda aranan bazı özellikler

---

Suda çözünmemeli

Hidrofil karakterde olmalı (proteinin sulu ortamda teması kolaylaşır)

Gözenekli yapıda olmalı

Mekanik stabiliteye sahip olmalı

Kimyasal ve termal stabiliteye sahip olmalı

Özellikle kovalent bağlanmada kullanılacak taşıyıcılar reaktif gruplar içermeli

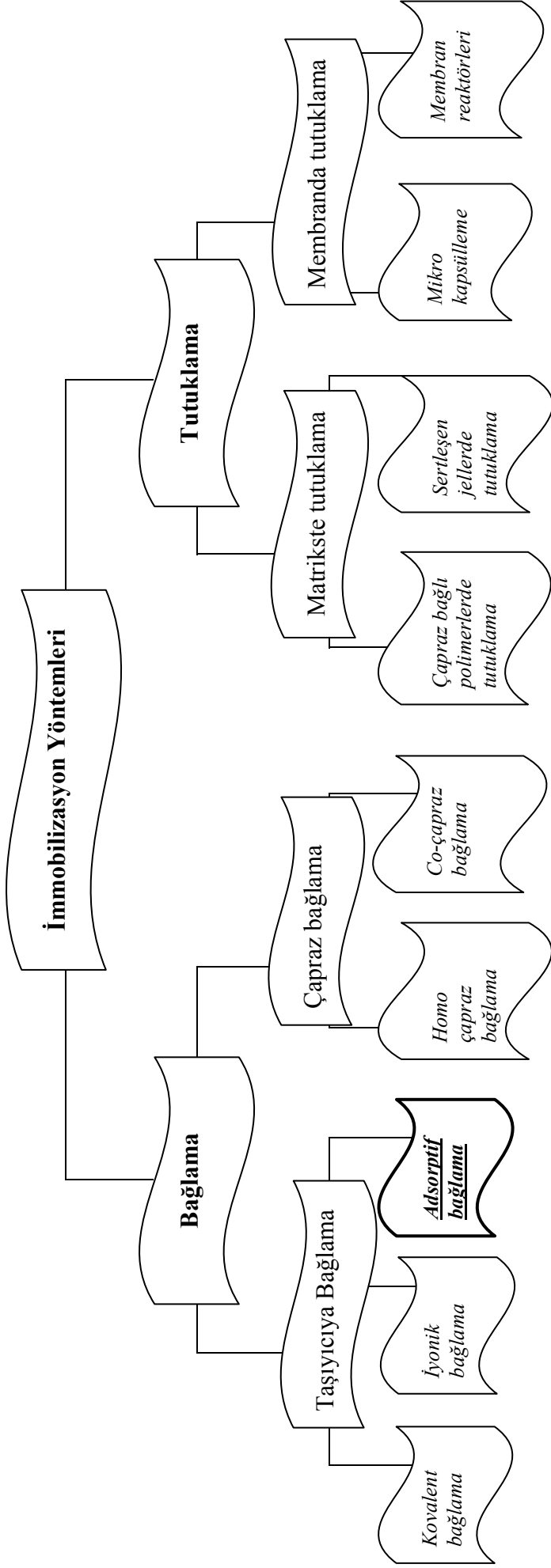
Mikroorganizmalara karşı dirençli olmalı

Ucuz olmalı

Zehirsiz olmalı

Rejenere edilebilmeli

---



Şekil 1.16 Yaygın olarak kullanılan immobilizasyon yöntemleri [112]

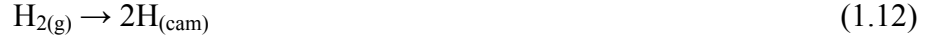
### 1.4.1 Adsorpsiyon

Maddenin iç kısmına geçen molekülleri belirten **absorpsiyon** teriminden farklı olarak **adsorpsiyon** terimi, yüzeye tutunan molekülü belirtmek için kullanılır [24]. Gaz, buhar ya da sıvı fazında veya herhangi bir çözültide bulunan çözülmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların katı bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına **adsorpsiyon** adı verilmektedir [113]. Adsorpsiyon ve absorpsiyon olaylarının her ikisi birlikte meydana geliyorsa **sorpsiyon** adı verilir.

Adsorbat molekülü adsorbent yüzeyine zayıf veya kuvvetli bir şekilde tutunabilir. Bu durumda **fiziksel** ve **kimyasal** adsorpsiyondan söz edilebilir. Fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyondan çoğu zaman aşağıdaki kriterlerin birine veya daha fazlasına bakılarak ayırt edilebilir [114, 117]

- Fiziksel adsorpsiyon ısısı kimyasal adsorpsiyon ısısından daha düşüktür. Bununla birlikte çoğu zaman adsorpsiyon ısısı tam bir kriter değildir. Fiziksel adsorpsiyon için üst sınır çok küçük (dar) gözenekli adsorbentler üzerindeki adsorpsiyon için  $88 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'den daha düşüktür. Kimyasal adsorpsiyon için adsorpsiyon ısısı  $88-400 \text{ kJ mol}^{-1}$  aralığında değişir. Böylece ancak adsorpsiyon ısısının çok yüksek ve çok düşük değerleri adsorpsiyon türü için bir kriter olarak kullanılabilir [114, 115].
- Fiziksel adsorpsiyonda atom, molekül ya da iyon şeklinde olan adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan **Van der Waals** türü çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyonda ise tanecikler ve yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle **kovalent bağ** oluşmaktadır.
- Katı-gaz arayüzeyindeki tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde hidrojen gazının cam üzerinde tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir [116].

Bu durum hidrojenin cam üzerinde tutunması ve



ayrışması için tepkime entropisinin büyük ölçüde artı işaretli olmasına yol açmaktadır [116].

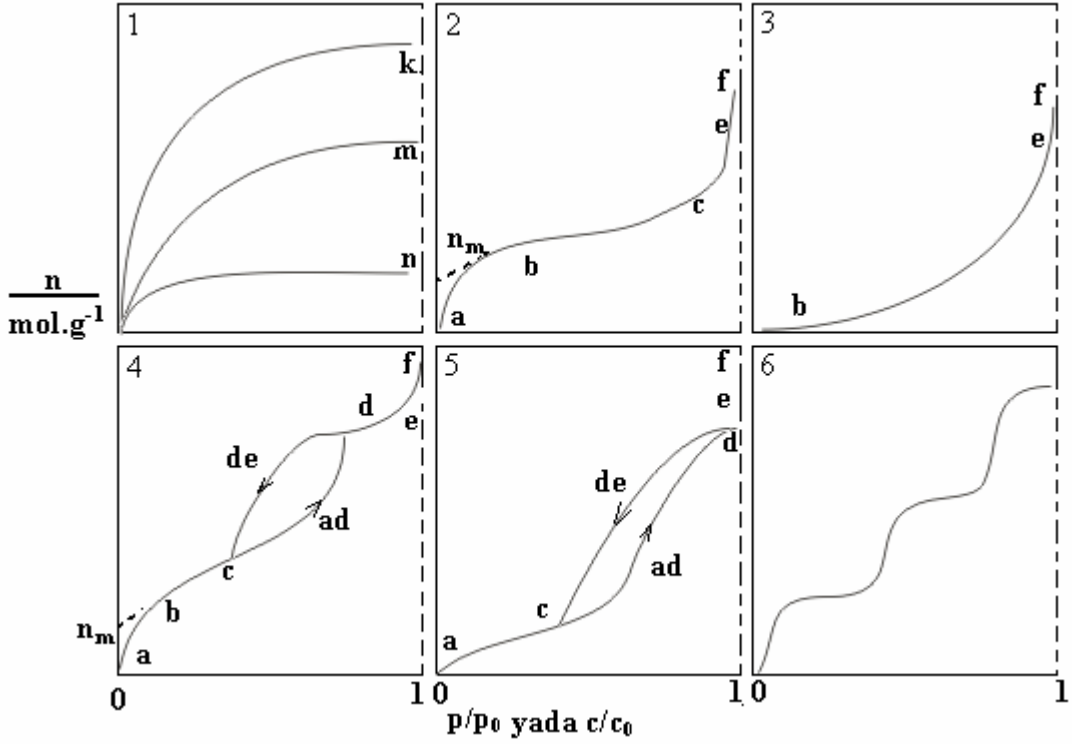
- Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı olabilmektedir. Ayrıca çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar yürütülemez [113].
- Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisine bağlı olarak meydana gelebilir. Kimyasal adsorpsiyon ikili sistemin türüne ve ikili arasındaki özel bir kimyasal ilgiye bağlıdır. Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşirken, kimyasal adsorpsiyonun hızı, aktiflenme enerjisine bağlıdır [117].

#### 1.4.2 Adsorpsiyon İzotermi

Genel olarak deneysel adsorpsiyon ölçümlerinin sonuçlarını denge adsorpsiyon izotermi şeklinde ifade etmek mümkündür. Bilinen bir sıcaklıkta dengedeki adsorbat molekülleri tarafından işgal edilen yüzey noktalarının sayısı çözeltinin konsantrasyonuna veya gazın basıncına bağlı olacaktır. Belli bir sıcaklıkta basınçla ya da konsantrasyonla yüzey örtülmesinin değişimi adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır [118, 119] ve adsorpsiyon izotermi, bir adsorbent yüzeyine adsorplanan bir adsorbat için denge şartlarını tanımlar [120]. Düşük konsantrasyonlarda ya da düşük basınçlarda tüm adsorpsiyon izotermi doğrusaldır.

Genel olarak denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi Şekil 1.17'de gösterilen 6 tip izoterm eğrisinden birine uyar. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermilerin bazıları çözeltiden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki  $p/p_0$  bağıl denge basıncını,  $c/c_0$  ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Buradaki  $p_0$  doygun buhar basıncını  $c_0$  ise doygun çözeltinin derişimini yani çözünürlüğü göstermektedir. Aynı izotermi  $p/p_0$  yerine  $p$  denge basıncı ve  $c/c_0$

yerine de  $c$  denge derişimi alınarak da çizilebilir. Şekildeki  $p/p_0 = 1$  yada  $c/c_0 = 1$  değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadırlar. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir [113].



Şekil 1.17 Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi

1. Monomoleküler yani tek tabakalı adsorpsiyon izotermi k ve n eğrilerine benzemektedir. Ayrıca mikrogözenekli katılarda adsorpsiyon izotermi k eğrisi ve makrogözenekli katılarda adsorpsiyon izotermi ise n eğrisi ile uyumludur. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tamamıyla dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Aynı şekilde, adsorplanma gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermi k, n ve m eğrilerinden birine uyar.

2. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye uyar. İzotermin "ab" parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, "bc" parçası boyunca, çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma gözlenmektedir. İzotermin "b" noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından " $Q_m$ " tek tabaka kapasitesi belirlenebilir. "ef" boyunca doygunluk noktasına geldiği için adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde sistemden ayrılır.

3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu gözlenen adsorpsiyon izotermi bu eğriye uyar. Adsorplama gücü çok düşük olan katılarda bu tip izotermlere rastlanmaktadır.

4. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye uyar. Şekil 1.17'den görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yollar izlemesine **adsorpsiyon histerezisi** denir. "ab" parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, "bc" parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, "cd" parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma gerçekleşmektedir. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler "de" boyunca dolmakta ve "ef" boyunca adsorplanan madde yığın olarak sistemden ayrılmaktadır. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. " $Q_m$ " tek tabaka kapasitesi, izotermin b noktasındaki doğrusal kısımdan bulunabilir.

5. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşması çok olduğu gözlenen adsorpsiyon izotermi bu eğriye uyar. İzotermin "ac" parçası boyunca yüzey tek ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra "cd" boyunca kılcal yoğunlaşma meydana gelmektedir. Adsorplanma gücü düşük olan mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

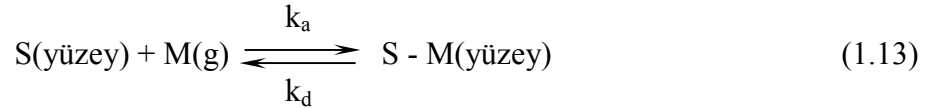
6. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

Çözeltiden adsorpsiyonla elde edilen deneysel verileri yorumlamak için sıklıkla kullanılan izotermier Freundlich ve Langmuir izotermieridir.

#### 1.4.2.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Yüzey kimyasındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılında Nobel Ödülünü alan Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881 - 1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemini türetilmiştir [121, 122].

Çözeltideki moleküllerin dinamik dengede olduğu farz edilirse aşağıdaki reaksiyon yazılabilir:



Burada  $k_a$  ve  $k_d$ , sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon için hız sabitleridir.

Adsorpsiyonda birbirine ters iki olay düşünülebilir. Adsorbentin alanı  $A$  ve adsorbat tarafından kaplanan kesir  $\theta$  ile gösterilirse, adsorpsiyondan dolayı yüzey örtülmesinin değişim hızı, adsorbat tarafından kaplanmamış kesir  $(1 - \theta)$  ve çözeltinin konsantrasyonu ( $C$ ) ile orantılı olacaktır.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a(1 - \theta)C_e \quad (1.14)$$

Desorpsiyondan dolayı değişim hızı adsorplanmış kesir ( $\theta$ ) ile orantılı olacaktır:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d\theta \quad (1.15)$$

yazılabilir. (1.15) eşitliğine göre, desorpsiyon hızı konsantrasyondan bağımsız, fakat  $\theta$ 'ya bağılı olacaktır. Dinamik dengede bu iki olayın hızı birbirine eşit olacaktır:



$$k_a C_e (1 - \theta) = k_d \theta \quad (1.16)$$

yazılabilir. Burada  $C_e$ , çözeltinin denge konsantrasyonudur. Bu eşitlikte;

$$K = k_a / k_d \quad (1.17)$$

yazılır ve düzenlenirse

$$\theta = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (1.18)$$

elde edilir. Burada  $K$ , adsorpsiyon denge sabitidir. Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan miktar:

$$q_e = q_m \theta \quad (1.19)$$

ile verilir.  $\theta$ 'nin değeri yerine yazılır ve düzenlenirse

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.20)$$

elde edilir. Burada  $q_m$ , adsorbentin tek tabaka kapasitesidir (mg/g). Bu eşitlik Langmuir eşitliği olarak bilinir.  $\frac{C_e}{q_e}$ 'nin  $C_e$ 'ye karşı grafiği, eğimi  $\frac{1}{q_m K}$  ve kayması

$\frac{1}{q_m}$  olan düz bir doğru verecektir[17,18].

### 1.4.2.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi, yüzeyde aynı bağ enerjisinin esas alındığı, yüzey üzerinde tek tabakalı adsorpsiyonun olduğunu farzettığımız Langmuir izoterminden türetilmiş bir denklemdir. Çok düşük basınçta ( $Kp \ll 1$ )  $\theta = Kp$  eşitliği

elde edilir. Düşük derişimlerde bütün adsorpsiyonlarda olmasa bile çoğunda doğrusal bir ilişki elde edilir [24].

Dengede adsorbentin gramı başına adsorplanan adsorbatın miktarı  $Q_e$  ve adsorbatın konsantrasyonu  $C_e$  ile verilirse Freundlich eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.21)$$

Burada  $K_F$  ve  $n$ , Freundlich sabitleridir. Bu sabitler yukarıdaki eşitliğin her iki tarafının logaritmasının alınması ile tayin edilebilir [21, 123].

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.22)$$

$\log q_e$ 'nin  $\log C_e$ 'ye karşı grafiği, eğimi  $1/n$  ve kayması  $\log K_F$  olan düz bir doğru verecektir.

### **1.5 Biyomoleküllerin İmmobilizasyonu İle Yapılan Çalışmaların Özeti**

Kil mineralleri yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, yüzey alanları ve yüzey enerjileri ile protein ve enzimlere karşı büyük afinite gösterirler [124]. Enzimlerin veya proteinlerin immobilizasyonları için yapılan pek çok çalışma vardır. Baron ve arkadaşları, bir kil minerali olan montmorillonite Chymotrypsin molekülünün adsorpsiyonunu, kinetiğini ve molekülün aktivasyonunu incelemişler ve adsorpsiyonun pH'ya bağlı olduğunu bulmuşlardır.

Farklı kil minerallerinin adsorpsiyon özellikleri ve adsorbe ettikleri enzimlerin aktivasyonları da farklı olmaktadır [125]. Fuentes ve arkadaşları sepiyolit, polygorskit ve montmorillonit killerine lipaz enziminin immobilizasyonunu incelemişler. artan protein konsantrasyonu ile yüzeyde immobilize olan molekül yüzdesinde polygorskit ve montmorillonitte artış olduğunu, fakat sepiyolitte azalmış

olduğunu bulmuşlardır. Buna rağmen sepiyolite immobilize olan enzimin aktivitesinin daha fazla olduğunu belirlemişlerdir [125].

Kalra ve arkadaşları, Mg-montmorillonit, Ca-montmorillonit ve katyonsuz montmorillonit yüzeyine glisin/alaninin pepditlerinin adsorpsiyonu üzerine pH (4,0-9,0) ve sıcaklığın (20-35 °C) etkisini incelemişler ve adsorpsiyon izotermlerinin Langmuir izotermine uyduğunu bulmuşlardır. Sonuç olarak adsorpsiyon kapasitesinin Ca-montmorillonit'te en fazla, katyonsuz montmorillonit'te ise az olduğunu bulmuşlardır [126].

Morris ve arkadaşları doğal kil mineralleri olan kaolinit ve montmorillonit yüzeyine sulara kansere yol açan toksin bir madde olan mikrosistin-LR molekülünün adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Mikrosistin-LR içme sularında bulunduğunda kansere yol açan toksin bir madde olduğunu ve kil mineralleri ile bu molekülün % 81'inin sudan giderilebildiğini söylemişlerdir [127].

Gering ve arkadaşları, cam yüzeylere antibadilerin (IgG) immobilizasyonunu incelemişlerdir [128]; Hauseman ve arkadaşları, karbohidrat-protein arasındaki etkileşimleri açıklamak için karbohidrat ile siklopentadieni, Diels-Alder reaksiyonu aracılığı ile immobilize ederek karbohidrat çipleri hazırlamışlardır [129].

Mateo ve arkadaşları, epoksi-Sepabeads taşıyıcı jelleri üzerine penicilin G akrilaz, β-galaktosidaz ve lipaz enzimlerini kovalent olarak bağlamışlar ve farklı epoksi grupları ile yüzeyi modifiye ederek kovalent bağlanan enzimlerin aktivitelerinin % 70'in üzerinde olduğu sonucuna varmışlardır [130].

Ladavière ve arkadaşları ise, kopolimer üzerine (maleik anhidrit-alt-metil vinil eter) HIV-1 capsid p24, RH24 ve PH24K proteinlerini kovalent olarak immobilize etmişlerdir. Immobilizasyonun 37°C'de daha kararlı olduğu ve her bir monomere bağlanan protein moleküllerini belirlemişlerdir [131].

Finette ve arkadaşları, modifiye edilmiş farklı adsorbentler üzerine lizozim ve insan serum albumin (HSA) proteinlerinin izotermal karakteristiklerini ve immobilizasyonda iyonik şiddet, tampon ve sıcaklık etkilerini incelemişlerdir [132].

Marron-Brignone ve arkadaşları ise hidrofilik ve hidrofobik silika yüzeyleri üzerine lusiferaz enziminin immobilizasyonunu incelemişler ve hidrofobik yüzeyin daha etkili olduğu sonucuna varmışlardır [133]. Jiang ve arkadaşları,  $\text{Cu}^{+2}$ -IDA Sepharose CL-4B adsorbentini kullanarak, NaCl ve KCl gibi tuzlarla yüksek konsantrasyondaki lizozimin affinite özelliğini incelemişlerdir. Burada Sepharose CL-4B yüzeyine metal iyonu bağlayarak protein ile metal iyonu etkileşimlerini açıklamışlardır [134]. Oscarsson ise, modifiye edilmiş farklı silika türevleri üzerine IgG ve HSA adsorpsiyonunu ve kinetiğini incelemiş ve modifiye edilmiş silika yüzeyine IgG adsorpsiyon kapasitesinin HSA'dan daha fazla olduğunu bulmuşlardır [135].

Sabuquillo ve arkadaşları hidrofobik yüzeyler üzerine lipaz immobilize ederek aktivite incelemeleri yapmışlardır [136]. Veliz ve arkadaşları, ELISA tekniği ile rekombinant hepatitis B virus yüzey antijen (rHBsAg) molekülünü immuno afinite kromatografisi ile saflaştırmışlardır. Staphylococcol Protein A (SpA) molekülü immunoglobulinin (IgS) Fc bölgesi için yüksek spesifiklik gösterdiği için serbest SpA veya SpA-IgS komplekslerinin kromatografik işlemlerde kullanılabileceğini belirtmişler [137]; Gregorius ve arkadaşları ise polietilen glikol yüzeyine peptitlerin immobilizasyonları incelemek için tavşan kanından anti serumlar elde etmişler ve katı yüzeyine hidrazin ( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ) immobilize ederek Lizin-Dde ve sistein-tBuS proteinlerini kovalent olarak yüzeye bağlamışlar ve anti serum ile proteinlerin tanımlamasını yapmışlardır [138].

Bora ve arkadaşları, fotoaktive edilmiş ve edilmemiş polisitiren yüzeyine IgG antikoru ve tavşandan elde edilen *Epicoccum nigrum* antijenini immobilize etmişlerdir. Bu çalışmada aktive edilmiş ve edilmemiş taşıyıcı yüzeyine  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de *E. Nigrum* antijeninin immobilizasyonu için inkübasyon süreleri belirlenmiş serbest antijenin farklı konsantrasyonlarının polisitiren yüzeyine IgE ile bağ oluşumunda % inhibisyon değerlerini belirlemiştir [139].

Bunlara ilave olarak literatürdeki farklı adsorbentler ve biyomoleküller ile yapılan immobilizasyonlar Çizelge 1.7’da verilmiştir.

Çizelge 1.7 İmmobilizasyonda kullanılan bazı adsorbent ve biyomoleküller

<b>Biyomolekül</b>	<b>Adsorbent</b>	<b>Kaynakça</b>
β-kazein	Metillenmiş silika	[140]
	Silika	[141]
	Paslanmaz çelik	[142]
	Polyfosfat	[143]
	Toprak	[144]
Lizozim	Silikon oksit	[145]
	Hematit (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	[146]
	Metillenmiş silika	[147]
	Silikajel	[147]
	Silika	[148]
	AlOOH kaplanmış silika	[148]
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[149]
Agaroz jel	[150]	
Serum albümin	Silikajel	[147]
	Polisitiren	[151]
	TiO <sub>2</sub>	[152]
	Paslanmaz çelik	[153]
	Sentetik kalsiyum hidroksiapatit	[154]
	Kalsiyum fosfat ve titanyum	[155]
Katalaz	Hidroksiapatit	[156]
Hemoglobin	Silikajel	[147]
Fibrinojen	Silikajel	[146, 147]
α-Laktoalbümin	Hidrofilik krom	[158]
	Hematit (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	[158]
	Silikajel	[158]
β-Lg	Paslanmaz çelik	[159,160]
	Metillenmiş silika	[161]

## 1.6 Çalışmanın Amacı

Minerallerin farklı çözeltiler ortamlarındaki zeta potansiyellerinin bilinmesi, biyoteknoloji, kil teknolojisi, seramik endüstrisi, endüstriyel atıklar ve suyun saflaştırılması, minerallerin zenginleştirilmesi ve flotasyon, deterjan, kağıt, boya ve ilaç endüstrisi, kromatografik saflaştırma ve adsorpsiyon gibi olaylardaki uygulama alanlarında çok büyük bir öneme sahiptir.

Ülkemiz endüstriyel mineraller yönünden oldukça zengin olmasına rağmen geçmiş yıllarda endüstriyel minerallerin işlenmesi ve uygulama alanlarında kullanılması yönünden oldukça fakir kalmaktaydı. Son yıllarda ülkemizdeki seramik, mineral zenginleştirme, deterjan, boya ve kağıt sanayindeki hızlı büyüme bu endüstrilerde kaliteli ve yüzey özellikleri bilinen ham madde arayışını da beraberinde getirmiştir. Zeta potansiyeli ölçümleri, minerallerin yüzey özelliklerinin ve yüzeyleriyle ilgili olan olayların anlaşılmasına yardımcı olmaktadır. Kil minerallerinin bazı fiziksel özellikleri ile zeta potansiyellerinin bilinmesi endüstriyel açıdan büyük önem taşımaktadır.

Sunulan çalışmada kullanılan sepiyolit, kaolinit ve perlit örnekleri ülkemizdeki endüstriyel hammaddelerin başında gelmektedir ve bilimsel olarak inceleme alanı oldukça sınırlı kalmaktadır. Bu amaçla çalışmada bu killerin elektrokinetik özellikleri üzerine durulmuştur.

Daha sonra elektrokinetik özellikleri incelenen bu killere, biyomoleküllerin immobilizasyonu incelenmiştir. Katı yüzeyler üzerine bir biyomolekülün immobilizasyonu, molekülün biyolojik fonksiyonlarını etkileyerek fizikokimyasal özelliklerinin değişmesine sebep olmaktadır.

Biyomoleküllerin immobilizasyonu ile ilişkilendirilen çeşitli alanlar biyoteknoloji, enzim immobilizasyonu, ELISA (enzyme-linked immunoassay), biyo-uyumlu materyallerin eldesi, adsorpsiyon, kromatografi, saflaştırma, besin endüstrisi, biosensörler, biyoreaktörler, hücre kültürü, yapay deri, ilaç endüstrisi, tekstil endüstrisi, deterjan ve temizleme prosesleri, kolloidal sistemlerin

stabilizasyonu gibi alanlardır. Bu uygulama alanlarının hepsinde katı – sıvı arayüzlerinde biyomoleküllerin davranışlarını anlamak çok büyük bir öneme sahiptir.

Çalışmada kullanılan sepiyolit, kaolinit ve perlit örneklerinin bu tür uygulama alanlarındaki kullanımına literatürde rastlanmamıştır. Ülkemizde ucuz ve rezervlerinin de bol olması nedeniyle bu killerin, literatürde katı destek materyali olarak sıkça kullanılan silikajel, aktif karbon gibi pahalı olan materyallere alternatif olacağı düşünülmektedir. Çalışmada seçilen serum albümin, kazein, lizozim ve katalaz'ın kil mineralleri ile etkileşimleri, diğer biyomoleküllerin etkileşimleri için de model oluşturacaktır.

## **2. MATERYAL VE YÖNTEM**

### **2.1 Kil Örneklerinin ve Kimyasal Maddelerin Temini**

Çalışmada kullanılan doğal ve genleşmiş perlit örnekleri Cumaovası Etibank Perlit İşletme Müdürlüğü'nden (Cumaovası, İzmir); sepiyolit, Eskişehir'in Alpu ilçesine bağlı Yakakıy köyündeki Aktaş Lületaş Şirketinden; ve kaolinit ise Aksaray'ın Güzelyurt ilçesinden temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan biyomoleküller ve tüm kimyasallar Merck, Fluka ve Sigma-Aldrich firmalarından satın alınmıştır. Çalışmada kullanılan killerin bazı fiziksel özellikleri ve kimyasal bileşimleri Çizelge 2.1 ve 2.2'de ve XRD grafikleri Şekil 2.1a ve 2.1b'de verilmektedir.

### **2.2 Kil Örneklerinin Safsızlıklarından Arındırılması**

Kil örneklerini safsızlıklarından ayırmak için %1'lik kil süspansiyonu hazırlanarak 24 saat süre ile oda sıcaklığında mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra 1-2 dakika dinlendirilmeye bırakılmış ve bunun ardından dekantasyon işlemi ile orta kısımdaki faz, bir başka kaba aktarılmıştır. Böylece kil örnekleri dibe çöken safsızlıklardan ayrılmış ve daha sonra su trompu yardımı ile beyaz band süzgeç kağıdından süzülerek 110 °C'de etüvde 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan örneklerden perlit 150, sepiyolit ve kaolinit ise 75 µm'lik elekten elenmiştir [61,62].

### **2.3 Katyon Değişim Kapasitesi, Yoğunluk, Yüzey Alanı, FTIR, XRF ve XRD Ölçümleri**

Kil örneklerinin katyon değişim kapasiteleri (KDK) amonyum asetat [6,21], yoğunlukları piknometre [46], spesifik yüzey alanları Micromeritics FlowSorb II-2300 cihazı kullanılarak BET yöntemi ile IR spektrumları FTIR ve yapı ve kimyasal analizleri ise XRD ve XRF cihazları kullanılarak tayin edilmiştir.



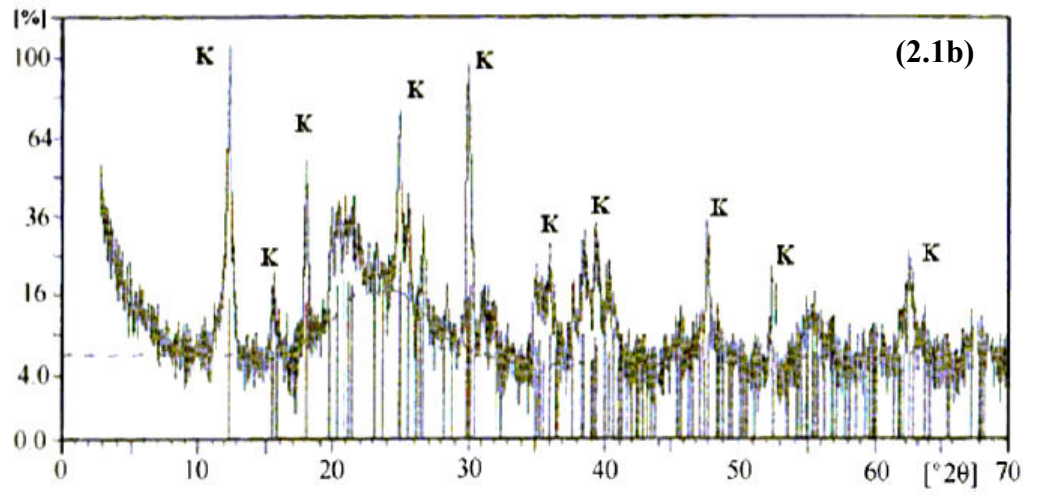
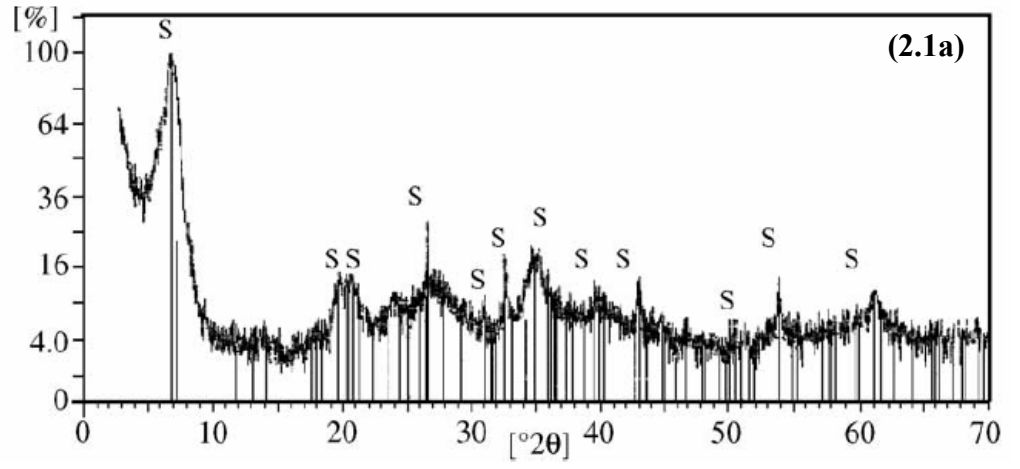
Çizelge 2.1 Çalışmada kullanılan kil örneklerinin bazı fizikokimyasal özellikleri

Özellikler	Doğal perlit	Genleşmiş perlit	Kaolinit	Sepiyolit
Kısaltmalar	DP	GP	K	S
KDK ( $\text{meg } 100\text{g}^{-1}$ )	25,97	33,30	13,00	25,00
Yoğunluk ( $\text{g cm}^{-3}$ )	2,30	2,24	2,18	2,46
pH	7,09	7,07	7,90	8,55
Spesifik yüzey alanı ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	1,22	2,30	17	341

Çizelge 2.2 Çalışmada kullanılan kil örneklerinin kimyasal bileşimleri

Bileşenler	Yüzde Miktarlar (%)		
	Sepiyolit	Kaolinit	Perlit
SiO <sub>2</sub>	53,47	53,00	72,75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,19	26,71	13,56
CaO	0,71	0,57	1,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,16	0,37	0,83
MgO	23,55	0,28	0,29
Na <sub>2</sub> O	-	0,62	2,92
K <sub>2</sub> O	-	1,39	4,93
NiO	0,43	-	-
A.K	21,49	17,20	3,63

A.K. : Ağırlık kaybı



Şekil 2.1 XRD desenleri (a) Sepiyolit, (b) Kaolinit

## 2.4 Biyomoleküller

Çalışmada kullanılan serum albümin, kazein, lizozim ve katalaz analitik saflıkta Merck ve Sigma firmalarından satın alınmış ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.3 de verilmiştir.

Çizelge 2.3 Çalışmada kullanılan biyomoleküllerin bazı fiziksel özellikleri

Biyomolekül	$M_A$ (g mol <sup>-1</sup> )	İzo elektrik pH	Substratı	Kaynağı
Serum albümin	66,700	4,7	-	İnek kanından
Kazein	24,000	4,8	-	İnek sütünden
Lizozim	14,600	10,7	<i>Micrococcus lysodeikticus</i>	Yumurta akından
Katalaz	240,000	5,4	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	İnek karaciğerinden

## 2.5 Elektrokinetik Ölçümler

Zeta potansiyeli ölçümleri, 20 ± 2 °C'de mikro işlem donanımlı bir Zeta Metre 3.0 cihazı ile yapılmıştır (Şekil 2.2). Cihaz, voltaj ve tane hızını dikkate alarak taneciklerin elektroforetik mobilitelerini otomatik olarak hesaplamakta ve bunu Smoluchowski denklemine göre zeta potansiyeline dönüştürmektedir:

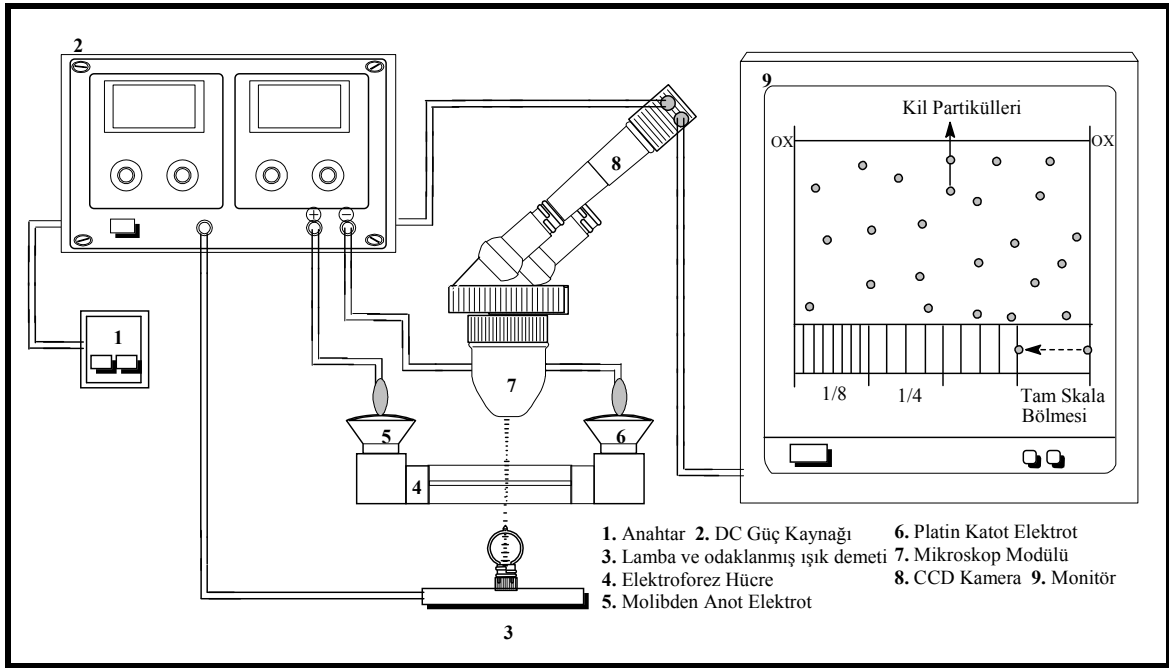
$$\zeta = \frac{4V\pi}{D} \cdot EM \quad (2.1)$$

Burada;

$\zeta$ , zeta potansiyeli (mV); D, dielektrik sabiti; V, süspansiyon sıvısının vizikozitesi (poise); ve EM, elektroforetik mobilitedir.

Ölçümler için 100 mL'sinde 0,5 g perlit, 0,3 g kaolinit ve 0,3 g sepiyolit örneği içeren süspansiyon 24 saat karıştırılarak şartlandırıldı. Süspansiyonlardaki iri taneciklerin dibe çökmesi için 5 dakika dinlendirildikten sonra ölçümler yapıldı.

Hazırlanan süpsansiyonlar ile 10 ölçüm yapıldı ve bu ölçümlerin ortalamaları alındı. pH'nın etkisinin incelendiği deneyler hariç tüm zeta potansiyeli ölçümleri süpsansiyonun doğal pH'sında yapıldı. Süpsansiyonun pH'sı seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri ile Orion 920A pH metre kullanılarak ayarlandı. Tüm çözeltiler bidestile su ile hazırlandı.



Şekil 2.2 Zeta Metre 3.0 cihazının şematik gösterimi.

### 2.5.1 Farklı Elektrolit Ortamlarında Zeta Potansiyelinin Ölçümü

Farklı yükseltgenme basamaklarına sahip kation ve anyonların, kil minerallerinin zeta potansiyellerine etkisini incelemek amacıyla NaCl, KCl, LiCl, NaNO<sub>3</sub>, NaCH<sub>3</sub>COO, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve iki değerlikli metal tuzları CoCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> ve Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kullanılmıştır. Zeta potansiyeli ölçümleri çözeltilerin doğal pH'sında ve tuz konsantrasyonları 0,00001 – 0,1 M aralığında olacak şekilde yapıldı.

### 2.5.2 Biyomolekül Ortamlarında Zeta Potansiyelinin Ölçümü

Kil mineralleri yüzeyine biyomoleküllerin adsorpsiyon mekanizmalarının daha iyi anlaşılması ve açıklanması amacıyla farklı biyomolekül derişimlerinde ve sabit biyomolekül - farklı elektrolit derişimlerinde zeta potansiyeli ölçümleri yapıldı.

### 2.6 Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri biyomoleküllerin seçilen derişimlerinde, farklı pH (3-10), iyon şiddeti ( $10^{-4} - 2 \times 10^{-1} \text{M}$ ), tampon derişimi ( $10^{-4} - 2 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ) ve sıcaklıklarda (22-50°C) 12 saat (çözelti içerisindeki adsorbe olan biyomoleküller ile süspansiyon pH'sının dengeye gelmesi için belirlenen süre) süre ile çalkalanarak gerçekleştirildi. Sıcaklığın sabitlenmesi ve belirli bir çalkalama periyodunun sağlanması için termostatik çalkalayıcı su banyosu kullanıldı. Adsorpsiyon periyodu sonunda çözelti 15 dakika boyunca 5000 rpm hızında santrifüj edildi. Adsorpsiyon periyodu sonucunda çözeltide adsorplanmadan kalan biyomolekülün derişimi Bradford yöntemi kullanılarak 595 nm'de bir Cary 1E UV-Visible spektrofotometresi kullanılarak belirlendi. Adsorbe olan biyomolekülün miktarı adsorpsiyondan önce ( $C_0$ ) ve sonraki ( $C_e$ ) çözelti derişimlerinden hesaplandı.

### 2.7 Enzimlerin Aktivite Ölçümleri

Saf ve immobilize edilmiş kil yüzeylerindeki lizozim ve katalaz enzimlerinin aktivite ölçümleri spektrofotometrik yöntemle yapıldı. Lizozim için substrat olarak farklı konsantrasyonlardaki *Micrococcus lysodeikticus* hücresi 0,01 M fosfat tamponu içerisinde hazırlanarak 2,95 mL'si, 0,05 mL saf veya immobilize edilen enzimlere ( $0,05 \text{ mg mL}^{-1}$ ) eklenip hızlı bir şekilde çalkalanarak 450 nm'de absorbansları ölçülmüştür [162-164]. Katalaz için de %30'luk  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'den hazırlanan çözeltiler substrat olarak kullanılmış ve 240 nm'de UV-spektrofotometresi yardımı ile absorbansları ölçülmüştür [165,166].

### 3. BULGULAR

#### 3.1 Kil Süspansiyonlarının pH'sının Zamanla Değişimi

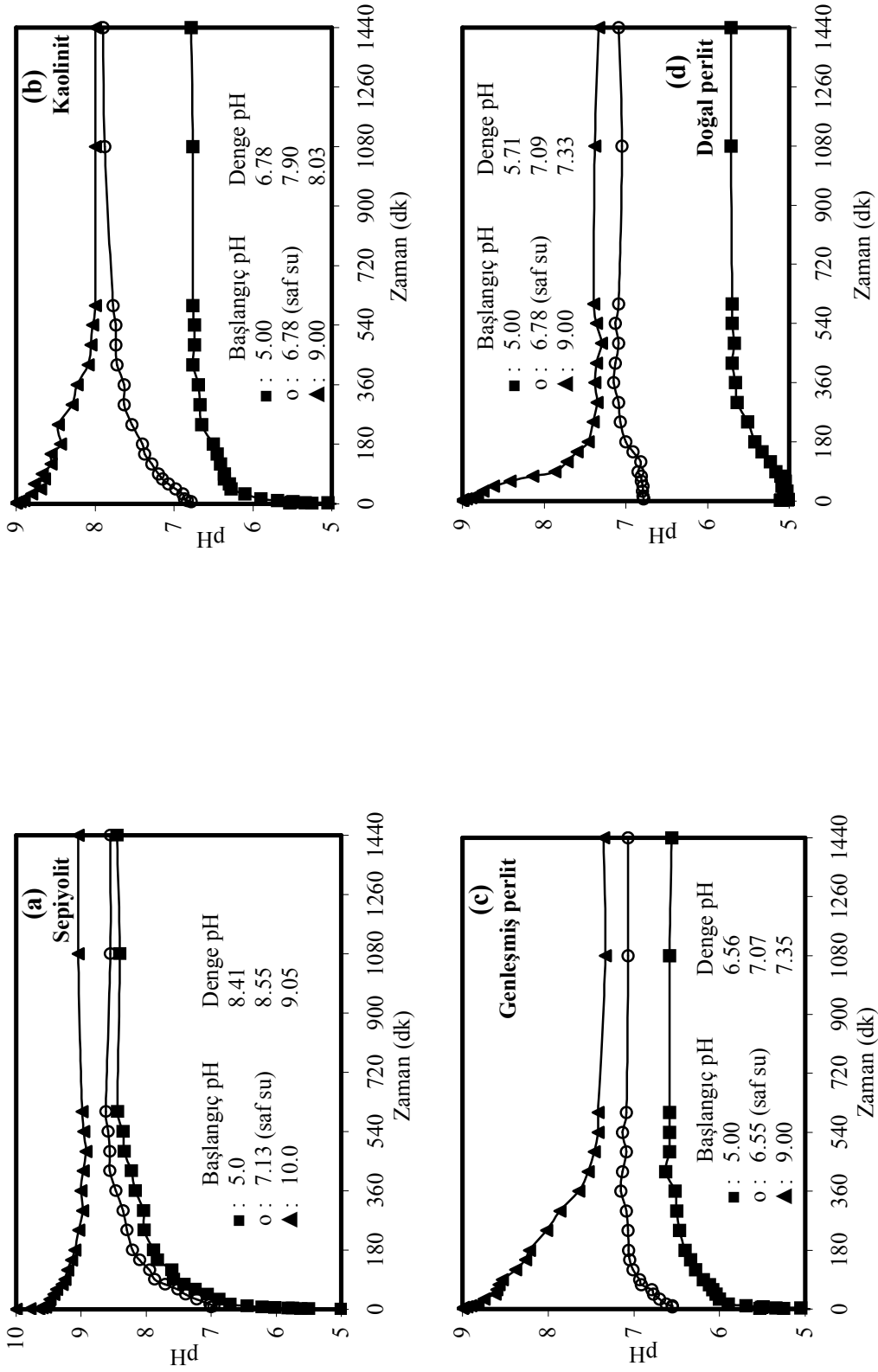
Elektrokinetik ölçümler yapılmadan önce kil minerallerinin 25<sup>0</sup>C'de zamana bağlı olarak asidik, bazik ve saf su içerisindeki süspansiyon pH'larındaki değişim incelendi. Elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 3.1'de verilmiş olup Şekil 3.1a-d'de grafik edildi. Grafiklerden de görüldüğü gibi kil minerallerinin farklı pH'lardaki çözeltilerin içerisinde tampon etkisi göstererek süspansiyonun pH'sını belirli bir değere getirmeye çalıştığı bulunmuştur.

Çizelge 3.1 Kil süspansiyonlarının zamanla pH değişimlerine ait deneysel veriler

Zaman (dk)	Süspansiyon pH'sı											
	Sepiyolit			Kaolinit			Genleşmiş perlit			Doğal perlit		
0	5,0	7,1	10,1	5,0	6,7	9,0	4,9	6,5	9,0	4,9	6,7	9,0
1	5,5	6,9	9,5	5,2	6,8	9,0	5,2	6,5	9,0	5,0	6,7	9,0
2	5,6	7,0	9,5	5,5	6,8	9,0	5,5	6,6	9,0	5,1	6,7	9,0
3	5,7	7,2	9,5	5,3	6,8	8,9	5,3	6,7	8,9	5,0	6,8	8,9
4	5,8	7,3	9,4	5,0	6,9	8,9	5,0	6,7	8,9	5,1	6,7	8,9
5	6,0	7,5	9,4	5,5	7,0	8,9	5,5	6,7	8,9	5,0	6,8	8,9
7.5	6,2	7,7	9,3	5,4	7,1	8,9	5,4	6,9	8,8	4,9	6,8	8,8
10	6,4	7,8	9,2	5,6	7,2	8,8	5,6	6,9	8,7	5,0	6,8	8,7
15	6,7	7,9	9,2	5,9	7,2	8,6	5,9	7,0	8,6	5,0	6,8	8,6
30	6,8	8,1	9,2	6,1	7,3	8,7	6,0	7,0	8,6	5,0	6,9	8,4
45	7,0	8,2	9,1	6,2	7,4	8,6	6,0	7,0	8,5	5,0	7,0	8,1
60	7,2	8,3	9,1	6,3	7,5	8,6	6,0	7,0	8,5	5,0	7,0	7,8
75	7,4	8,3	9,0	6,3	7,6	8,5	6,1	7,0	8,3	5,1	7,0	7,7
90	7,5	8,4	8,9	6,3	7,6	8,5	6,1	7,1	8,2	5,1	7,1	7,6

Çizelge 3.1'in devamı

120	7,6	8,5	9	6,4	7,7	8,4	6,2	7,1	8,2	5,2	7,1	7,4
150	7,8	8,5	8,9	6,4	7,7	8,4	6,3	7,0	8,0	5,3	7,0	7,4
180	7,8	8,5	8,9	6,5	7,7	8,2	6,4	7,1	7,8	5,4	7,1	7,3
240	8,0	8,6	8,9	6,6	7,7	8,2	6,4	7,0	7,6	5,5	7,0	7,3
300	8,0	8,5	8,9	6,6	7,8	8,0	6,5	7,0	7,5	5,6	7,0	7,3
360	8,1	8,5	9,0	6,6	7,9	8,0	6,5	7,0	7,4	5,6	7,0	7,3
420	8,2	8,5	9,0	6,7	7,9	8,0	6,6	7,0	7,4	5,7	7,0	7,3
480	8,3	8,5	9,1	6,7	7,9	8,0	6,5	7,0	7,4	5,6	7,0	7,3
540	8,3	8,5	9,1	6,7	7,9	8,0	6,5	7,0	7,3	5,7	7,0	7,3
600	8,4	8,5	9,1	6,7	7,9	8,0	6,5	7,0	7,3	5,7	7,0	7,3
1080	8,4	8,5	9,1	6,7	7,9	8,0	6,5	7,0	7,3	5,7	7,0	7,3
1440	8,4	8,5	9,1	6,7	7,9	8,0	6,5	7,0	7,3	5,7	7,0	7,3



Şekil 3.1 Kil süspansiyonlarının pH'larının zamanla (dk) değişimi a) Sepiyolit, b) Kaolinit, c) Genleşmiş perlit, ve d) Doğal perlit ([NaCl]: 0 M;  $[PO_4^{3-}]$ : 0 M ve t: 25°C).



## 3.2 Elektrokinetik Ölçümler

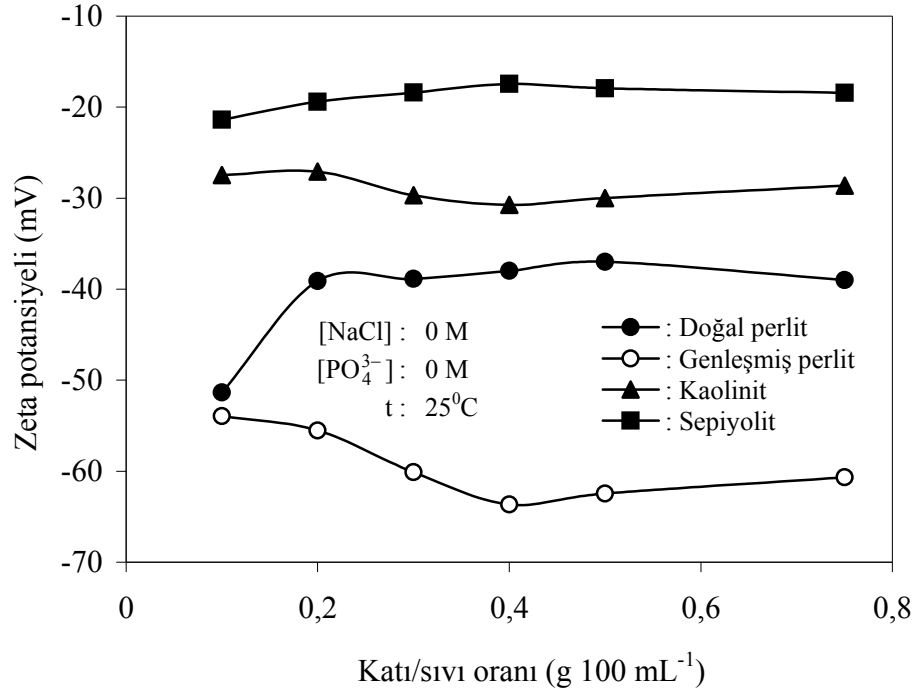
Kil minerallerinin 25<sup>0</sup>C’de zeta potansiyelleri: i) Katı/sıvı oranının ii) çözelti denge pH’sının, iii) elektrolit türünün ve konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak incelendi.

### 3.2.1 Katı/Sıvı Oranının Etkisi

Kil minerallerinin kristal yapıları ve süspansiyon sisteminin homojenliğine bağlı olarak katı ve sıvı oranının optimizasyonunun belirlenmesi amacıyla katı/ sıvı oranının zeta potansiyeline etkisi incelendi. Elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 3.2’de verilmiş olup Şekil 3.2’de grafik edilmiştir. Çizelge ve grafiklerden de görüldüğü gibi kil minerallerinin zeta potansiyeli, katı oranına bağlı olarak genişmiş perlit ve kaolinitde azalırken diğerlerinde az miktarlarda artmaktadır.

Çizelge 3.2 Kil minerallerinin katı/sıvı oranlarının zeta potansiyeline etkisine ait deneysel veriler

Katı/sıvı oranı g 100 mL <sup>-1</sup>	Zeta potansiyeli (mV)			
	Sepiyolit	Kaolinit	Genleşmiş perlit	Doğal perlit
0,10	-21,38	-27,48	-53,95	-51,37
0,20	-19,42	-27,10	-55,52	-39,10
0,30	-18,41	-29,70	-60,12	-38,89
0,40	-17,46	-30,76	-63,66	-38,00
0,50	-17,94	-30,00	-62,46	-37,00
0,75	-18,45	-28,63	-60,68	-39,00



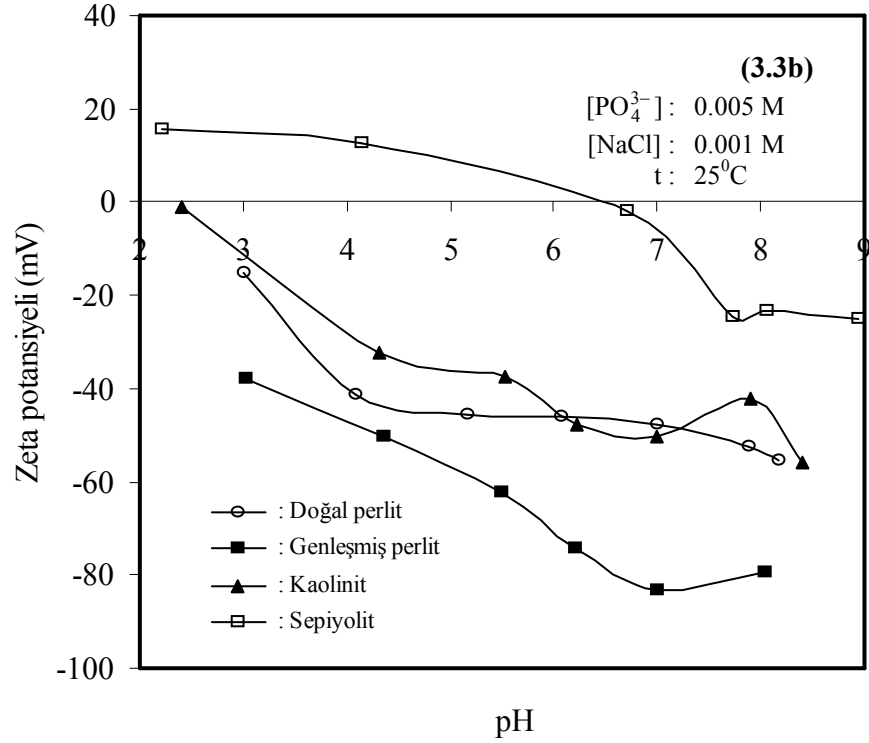
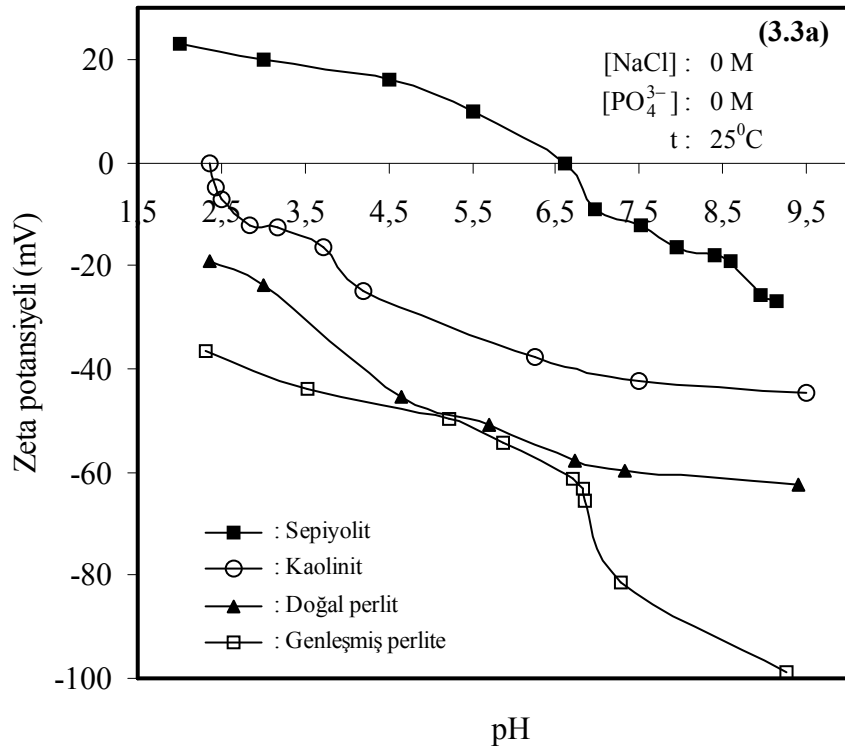
Şekil 3.2 Kil minerallerinin katı/sıvı oranının zeta potansiyeli ile değişimi

### 3.2.2 pH'nın Etkisi

Kil örneklerinin zeta potansiyellerini ölçmek için katı/sıvı oranı perlit için 5 g L<sup>-1</sup>, sepiyolit ve kaolinit için 3 g L<sup>-1</sup> olarak alınmıştır. Kil süspansiyonlarının zeta potansiyelleri denge pH'sının bir fonksiyonu olarak elektrolitli ve elektrolitsiz ortamda ölçüldü. Elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 3.3'de verilmiş olup Şekil 3.3 ve 3.4'de grafik edilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü gibi perlit örneklerinin zeta potansiyellerinin mutlak değer olarak genleşme ile çok az arttığı, artan pH değeri ile zeta potansiyellerinin arttığı ve incelenen pH aralığında her iki perlit örneğinin de izoelektrik noktasının olmadığı bulunmuştur. Sepiyolit ve kaolinit örnekleri için izoelektrik noktalarındaki pH'ları (pH<sub>IEP</sub>) sırasıyla yaklaşık 6,6 ve 2,3 olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.3 Kil minerallerinin süspansiyon denge pH'sı ile zeta potansiyelinin değişimine ait deneysel veriler

Elektrolit		Sepiyolit		Kaolinit		Genleşmiş perlit		Doğal perlit	
NaCl (M)	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (M)	pH	Z.P (mV)	pH	Z.P (mV)	pH	Z.P (mV)	pH	Z.P (mV)
0,0	0,0	2,0	23,02	2,3	0,00	2,3	18,94	2,3	-36,55
0,0	0,0	3,0	20,11	2,4	-4,70	3,0	23,90	3,5	-44,00
0,0	0,0	4,5	16,00	2,5	-7,22	4,6	45,40	5,2	-49,70
0,0	0,0	5,5	10,17	2,8	-12,08	5,7	51,00	5,8	-54,20
0,0	0,0	6,6	0,00	3,1	-12,60	6,7	58,00	6,7	-61,31
0,0	0,0	6,9	-8,88	3,7	-16,60	7,3	59,70	6,8	-63,29
0,0	0,0	7,5	-12,27	4,2	-25,08	9,4	62,30	6,8	-65,50
0,0	0,0	7,9	-16,51	6,2	-37,61	-	-	7,2	-81,59
0,0	0,0	8,4	-18,16	7,5	-42,40	-	-	9,2	-98,79
0,001	0,005	2,2	15,50	2,4	-1,30	3,0	-38,21	3,1	-15,11
0,001	0,005	4,1	12,62	4,3	-32,52	4,3	-50,42	4,1	-41,52
0,001	0,005	6,7	-2,10	5,5	-37,71	5,4	-62,58	5,1	-45,54
0,001	0,005	7,7	-24,82	6,2	-47,96	6,2	-74,25	6,0	-45,91
0,001	0,005	8,0	-23,46	7,0	-50,42	7,0	-83,56	7,0	-47,65
0,001	0,005	8,9	-25,22	7,9	-42,34	8,0	-79,31	7,8	-52,30
0,001	0,005	-	-	8,4	-55,76	-	-	8,1	-55,32



Şekil 3.3 Kil minerallerinin süspansiyon denge pH'sı ile zeta potansiyelinin değişimi; (a) elektrolitsiz, (b) elektrolitli ortam.

### 3.2.3 Elektrolit Türü ve Konsantrasyonunun Etkisi

Farklı elektrolit ortamlarındaki kil süspansiyonlarının zeta potansiyelleri, elektrolit türü ve konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak incelendi. Killerin zeta potansiyeli üzerine elektrolit konsantrasyonunun etkisi  $1 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  ve  $1 \times 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> konsantrasyonlarındaki bir-, iki- ve üç değerlikli elektrolit çözeltileri ile hazırlanan süspansiyonlarının zeta potansiyelleri ölçülerek incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.4 – 3.9’da verilmiş ve Şekil 3.4a-c, 3.5a-c, 3.6a-f, 3.7a-c, 3.8a-c, ve 3.9’da grafik edilmiştir.

#### 3.2.3.1 Tek Değerlikli Katyonların Etkisi

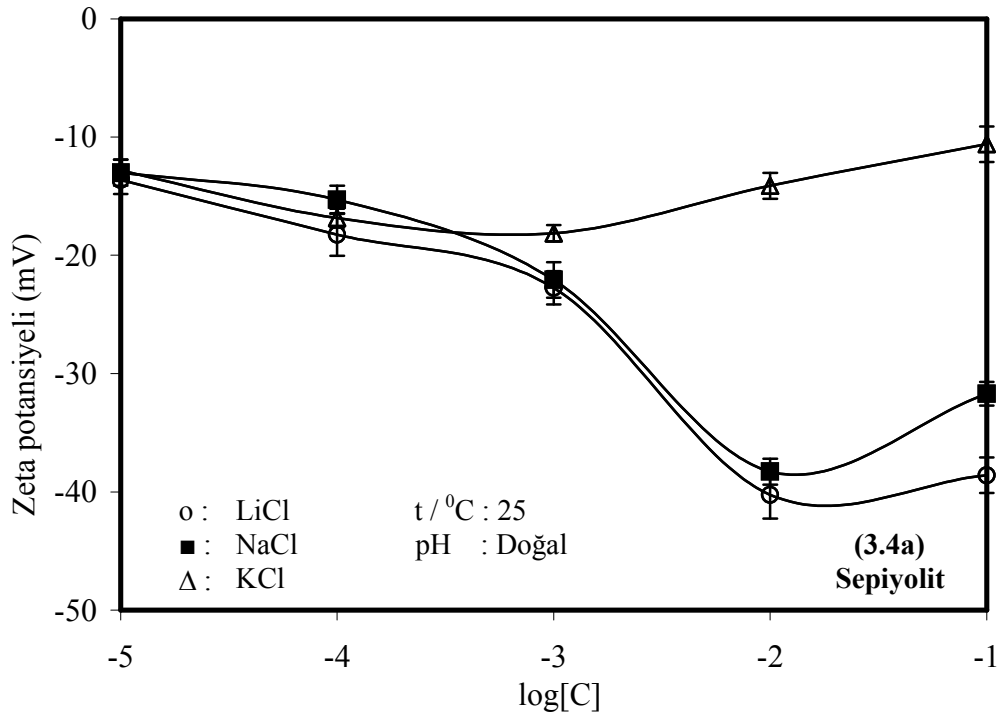
$1 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  ve  $1 \times 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> LiCl, NaCl ve KCl çözeltilerindeki kil süspansiyonlarının zeta potansiyelleri Çizelge 3.4’de verilmiş ve Şekil 3.4a-c’de grafik edilmiştir. Bu grafiklerden zeta potansiyelinin elektrolit türüne bağlı olarak değiştiği fakat derişimi ile negatifliğinin değişmediği görüldü.

Çizelge 3.4 Kil minerallerinin zeta potansiyeline tek değerlikli katyonların etkisine ait deneysel veriler

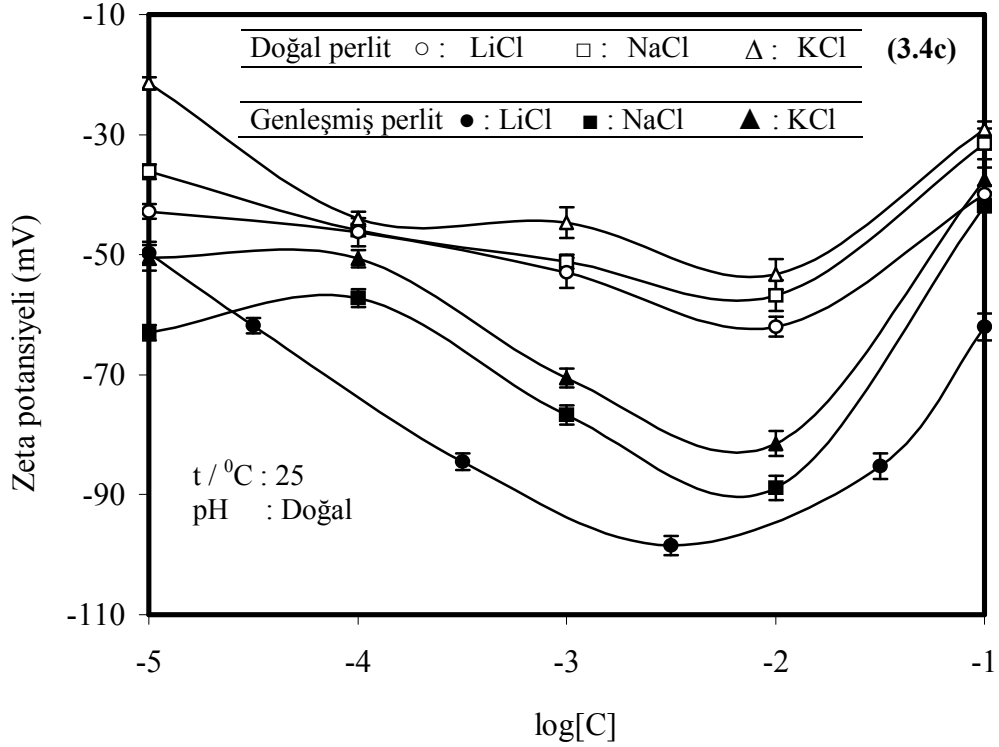
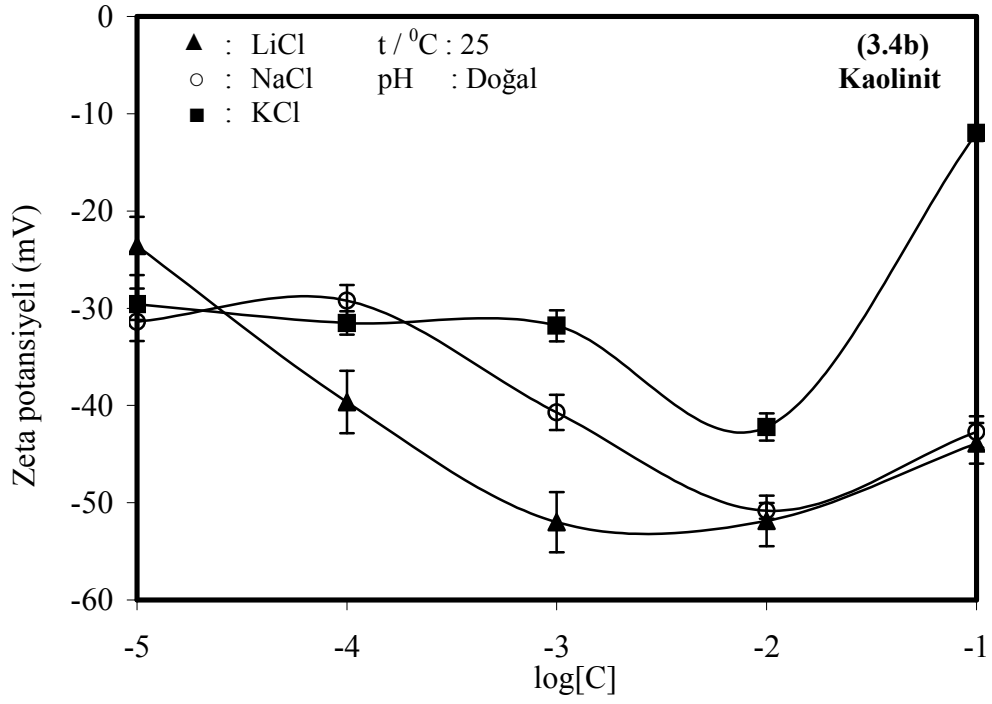
Elektrolitler	Derişim (mol L <sup>-1</sup> )	Zeta Potansiyeli (mV)			
		Sepiyolit	Kaolinit	Genleşmiş perlit	Doğal perlit
LiCl	0,00001	-13,62	-42,71	-61,80	-40,21
	0,00010	-18,25	-50,82	-85,23	-62,00
	0,00100	-22,75	-40,71	-98,45	-53,00
	0,01000	-40,25	-29,21	-84,53	-46,25
	0,10000	-38,59	-31,38	-62,00	-42,79
NaCl	0,00001	-13,00	-31,38	-62,95	-36,16
	0,00010	-15,31	-29,21	-57,20	-45,94
	0,00100	-22,07	-40,71	-76,73	-51,14
	0,01000	-38,28	-50,82	-88,86	-56,82
	0,10000	-31,70	-42,71	-41,84	-31,50

Çizelge 3.4'ün devamı

KCl	0,00001	-12,81	-29,58	-50,51	-21,45
	0,00010	-16,85	-31,52	-50,65	-44,04
	0,00100	-18,13	-31,80	-70,55	-44,64
	0,01000	-14,12	-42,20	-81,50	-53,27
	0,10000	-10,60	-12,00	-37,55	-29,05



Şekil 3.4 Kil minerallerinin zeta potansiyeline tek değerlikli katyonların etkisi (a) sepiyolit, (b) kaolinit, (c) doğal ve genişmiş perlit örnekleri.



Şekil 3.4 Kil minerallerinin zeta potansiyeline tek değerlikli katyonların etkisi  
(a) sepiyolit, (b) kaolinit, (c) doğal ve genleşmiş perlit örnekleri.

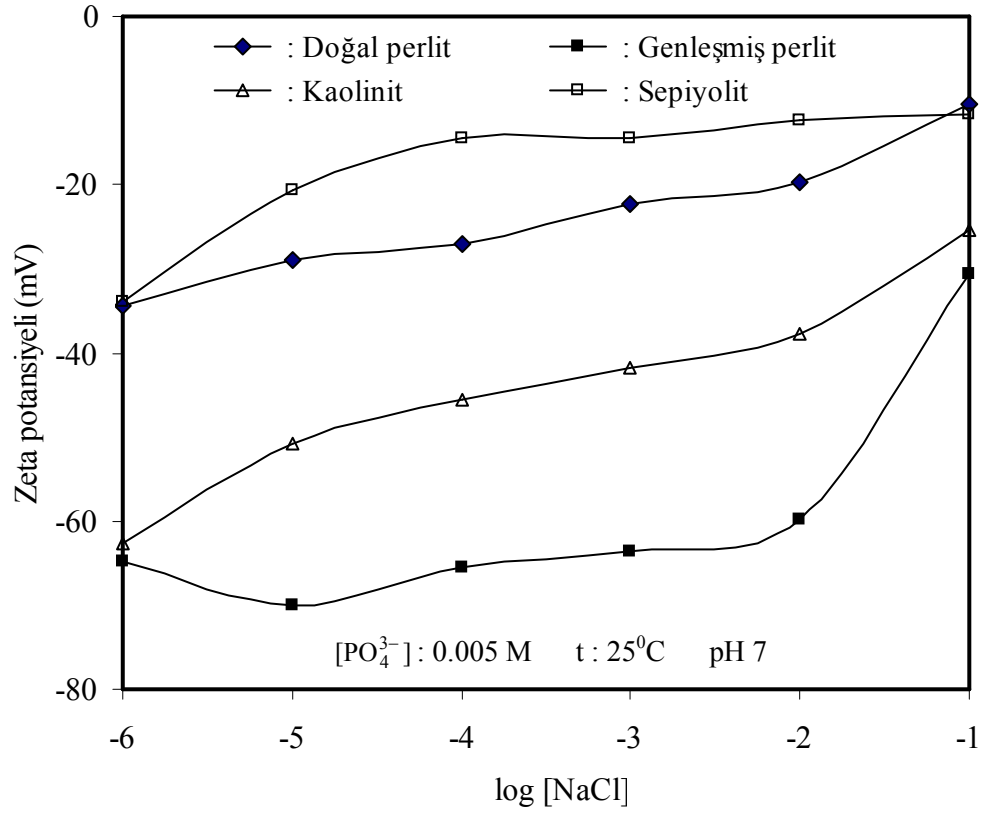
### 3.2.3.1.1 NaCl Tuzunun Etkisi

Konsantrasyonu  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  ve pH'sı 7,0 olan fosfat tamponları içerisinde  $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  ve  $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  NaCl konsantrasyonlarında hazırlanan kil süspansiyonlarının zeta potansiyel değerleri Çizelge 3.5'de verilmiş ve Şekil 3.5'de grafik edilmiştir. Bu grafiklerden artan NaCl derişimi ile zeta potansiyelinin mutlak değer olarak azaldığı görüldü.

Çizelge 3.5 NaCl tuzunun zeta potansiyeline etkisi

Elektrolit		pH	Zeta potansiyeli (mV)			
NaCl (M)	[PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] (M)		Sepiyolit	Kaolinit	Genleşmiş perlit	Doğal perlit
$1 \times 10^{-6}$	0,005	7	-33,9	-34,5	-64,7	-62,7
$1 \times 10^{-5}$	0,005	7	-20,6	-29,2	-70,1	-50,8
$1 \times 10^{-4}$	0,005	7	-14,5	-27,1	-65,6	-45,5
$1 \times 10^{-3}$	0,005	7	-14,4	-22,3	-63,7	-41,8
$1 \times 10^{-2}$	0,005	7	-12,3	-19,8	-59,9	-37,8
$1 \times 10^{-1}$	0,005	7	-11,7	-10,5	-30,6	-25,5





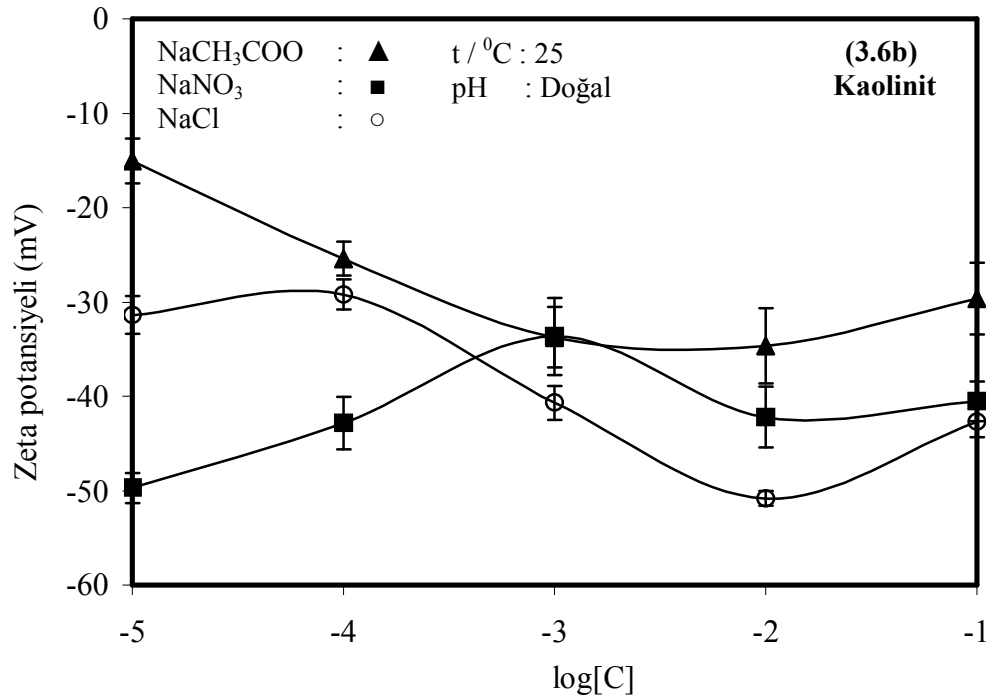
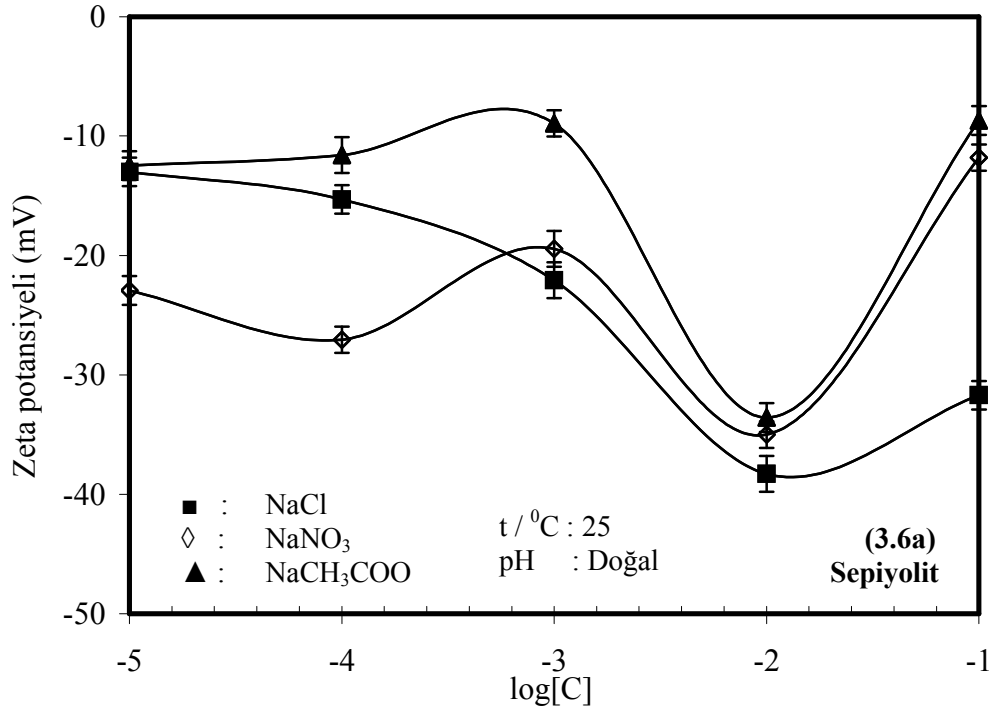
Şekil 3.5 Kil süspansiyonlarının zeta potansiyelinin NaCl derişimi ile değişimi

### 3.2.3.2 Tek Değerlikli Anyonların Etkisi

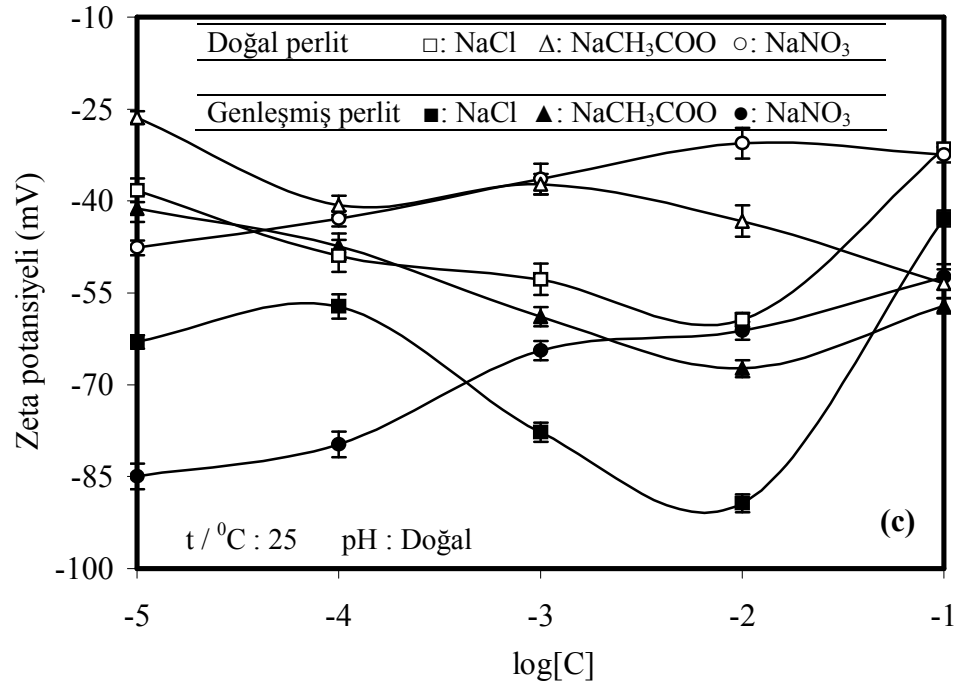
$1 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  ve  $1 \times 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> NaCl, NaCH<sub>3</sub>COO ve NaNO<sub>3</sub> konsantrasyonlarındaki kil süspansiyonlarının zeta potansiyelleri ölçülerek Çizelge 3.6'de verilmiş ve Şekil 3.6a ve c'de grafik edilmiştir. Bu grafiklerden zeta potansiyelinin negatif değerinin elektrolit türü ve derişimi ile negatif değerin değişmediği görüldü.

Çizelge 3.6 Kil minerallerinin zeta potansiyeline tek değerlikli anyonların etkisine ait deneysel veriler

Elektrolitler	Derişim (mol L <sup>-1</sup> )	Zeta potansiyeli (mV)			
		Sepiyolit	Kaolinit	Genleşmiş perlit	Doğal perlit
NaCH <sub>3</sub> COO	0,00001	-12,47	-15,05	-41,20	-26,35
	0,00010	-11,60	-25,40	-47,40	-40,70
	0,00100	-8,94	-33,73	-58,86	-37,22
	0,01000	-33,56	-34,64	-67,36	-43,27
	0,10000	-8,70	-29,60	-57,07	-53,47
NaCl	0,00001	-13,00	-31,38	-62,95	-36,16
	0,00010	-15,31	-29,21	-57,20	-45,94
	0,00100	-22,07	-40,71	-76,73	-51,14
	0,01000	-38,28	-50,82	-88,86	-56,82
	0,10000	-31,70	-42,71	-41,84	-31,50
NaNO <sub>3</sub>	0,00001	-22,93	-49,72	-84,92	-47,63
	0,00010	-27,05	-42,84	-79,77	-42,91
	0,00100	-19,45	-33,65	-64,41	-36,40
	0,01000	-35,00	-42,20	-61,12	-30,57
	0,10000	-11,80	-40,51	-52,40	-32,49



Şekil 3.6 Kil minerallerinin zeta potansiyeline tek değerlikli anyonların etkisi  
 (a) sepiyolit, (b) kaolinit, (c) doğal ve genişmiş perlit örnekleri.



Şekil 3.6 Kil minerallerinin zeta potansiyeline tek değerlikli anyonların etkisi (a) sepiyolit, (b) kaolinit, (c) doğal ve genişmiş perlit örnekleri.

### 3.2.3.3 İki Değerlikli Katyonların Etkisi

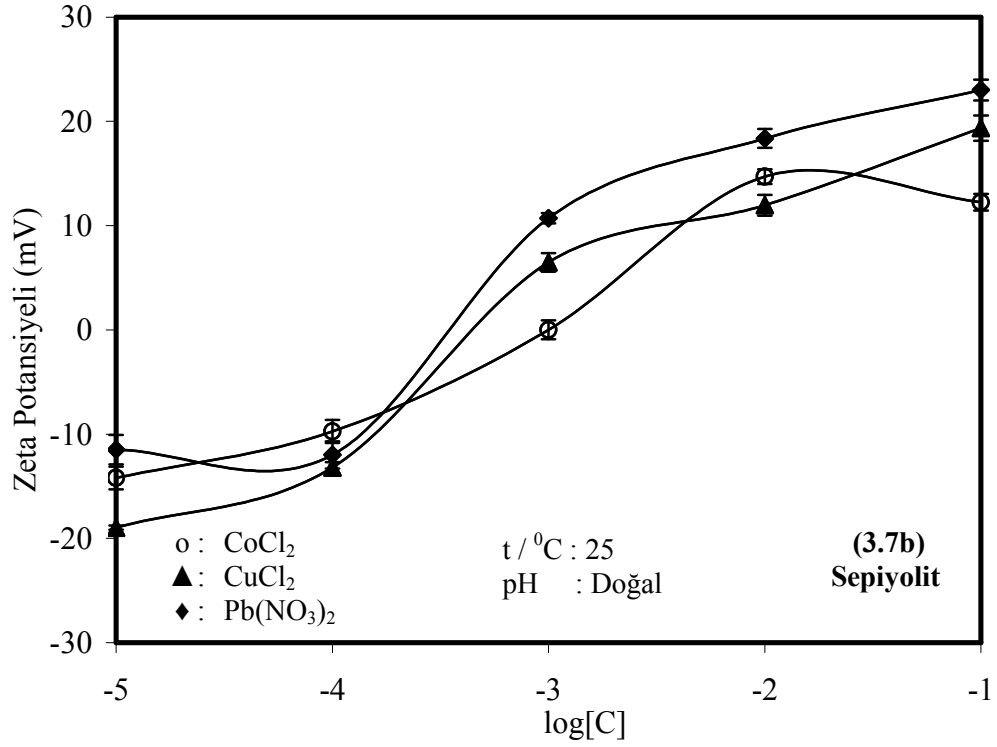
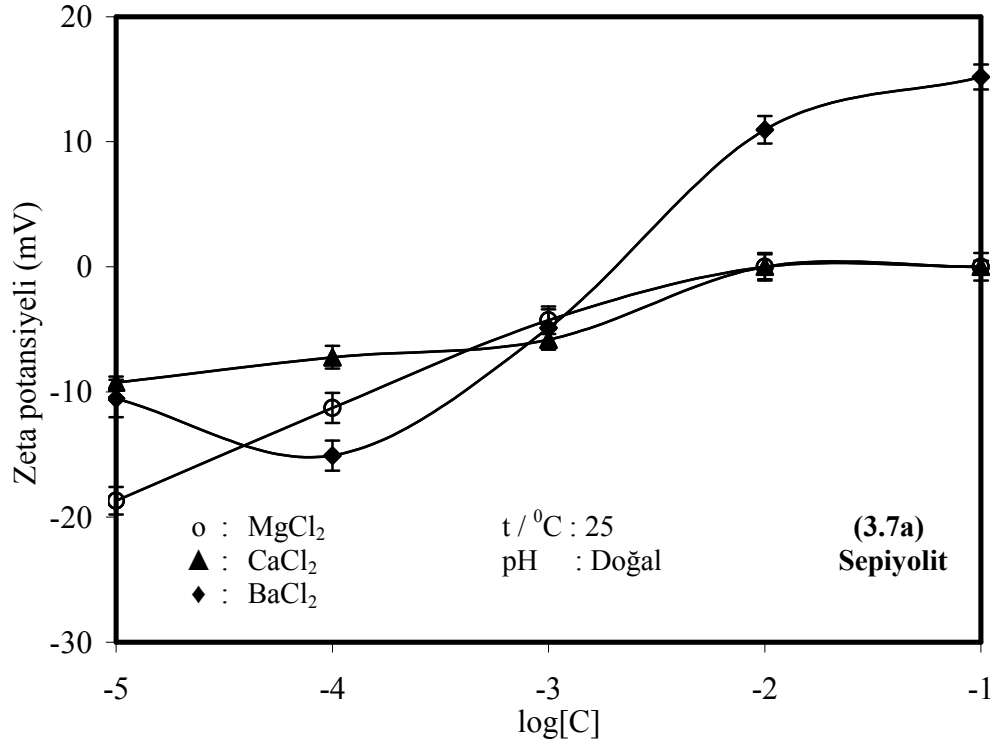
$1 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  ve  $1 \times 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> ve ağır metal tuzları Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> ve CoCl<sub>2</sub> çözeltilerindeki kil süspansiyonlarının zeta potansiyelleri 25<sup>0</sup>C de ve çözeltilerin doğal pH'larında ölçülerek sonuçlar Çizelge 3.7'de verilmiş ve Şekil 3.7a-f'de grafik edilmiştir. Bu grafiklerden görüldüğü gibi zeta potansiyelin +2 değerlikli elektrolit türü ve derişimine bağlı olarak değiştiği görüldü. Doğal perlit bu kısımda incelenen tüm elektrolitler için izoelektrik noktaya sahipken pozitif zeta potansiyeline sahip olmamıştır. Fakat diğer kil mineralleri için BaCl<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> ve CoCl<sub>2</sub> potansiyel tayin edici elektrolitlerdir ve zeta potansiyellerini derişime bağlı olarak negatiften pozitif çevirdikleri MgCl<sub>2</sub> ve CaCl<sub>2</sub> elektrolit ortamlarında ise izoelektrik noktaya sahip olmalarına rağmen zeta potansiyellerini incelenen derişim aralıklarında pozitif yapmadıkları bulunmuştur.

Çizelge 3.7 Kil minerallerinin zeta potansiyeline iki değerlikli katyonların etkisine ait deneysel veriler

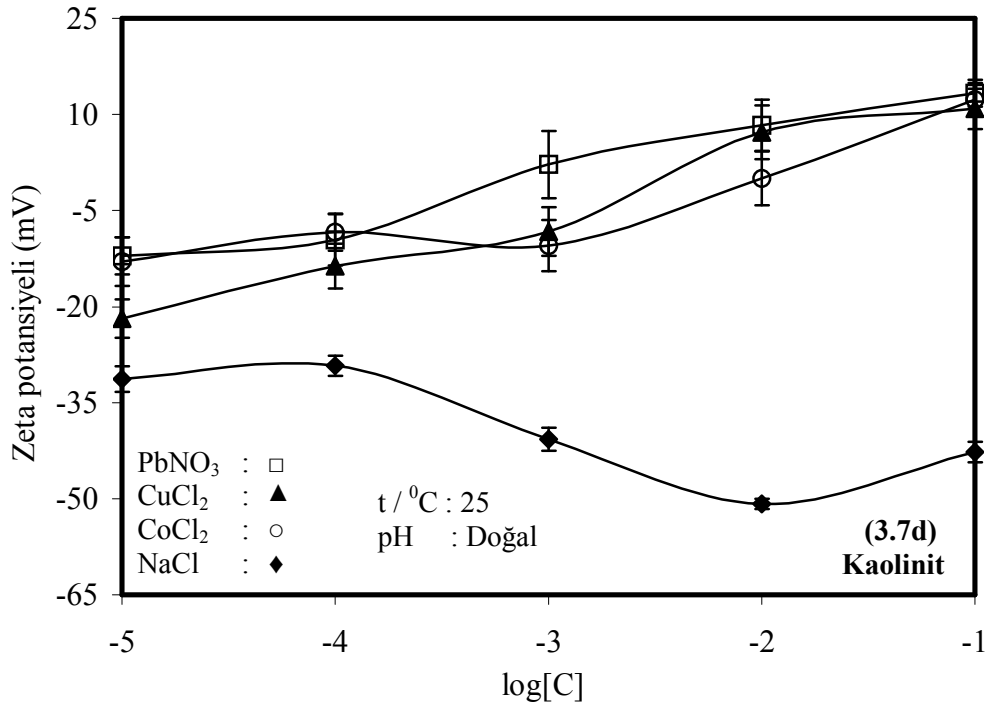
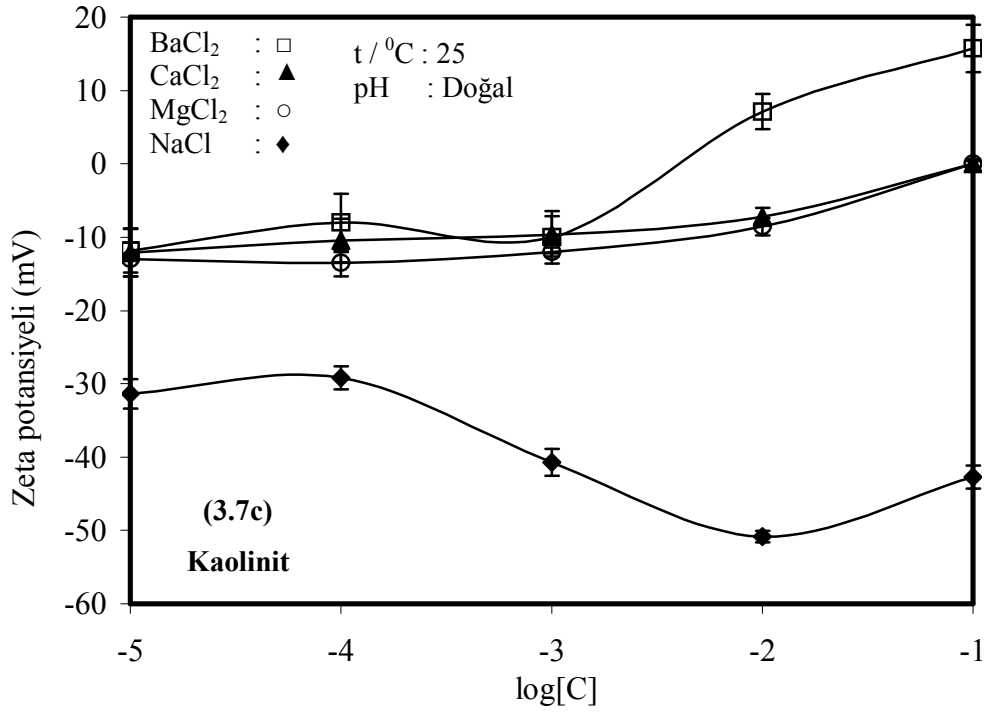
Elektrolitler	Derişim (mol L <sup>-1</sup> )	Zeta potansiyeli (mV)			
		Sepiyolit	Kaolinit	Genleşmiş perlit	Doğal perlit
MgCl <sub>2</sub>	0,00001	-18,70	-13,00	-62,92	-32,86
	0,00010	-11,27	-13,51	-52,30	-17,96
	0,00100	-4,27	-12,00	-34,86	-16,28
	0,01000	0,00	-8,57	-11,71	-14,25
	0,10000	0,00	0,00	0,00	0,00
CaCl <sub>2</sub>	0,00001	-9,25	-12,10	-39,00	-27,54
	0,00010	-7,22	-10,44	-26,30	-17,02
	0,00100	-5,82	-9,65	-24,40	-21,46
	0,01000	0,00	-7,23	0,00	-12,28
	0,10000	0,00	0,00	0,00	0,00
BaCl <sub>2</sub>	0,00001	-10,52	-11,83	-51,27	-12,00
	0,00010	-15,08	-8,04	-34,83	-16,03
	0,00100	-4,88	-10,00	-23,56	-10,57
	0,01000	10,95	7,11	0,00	0,00
	0,10000	15,17	15,71	20,19	9,27

Çizelge 3.7'nin devamı

CoCl <sub>2</sub>	0,00001	-14,20	-13,00	-45,40	-18,81
	0,00010	-9,73	-8,32	-27,34	-20,59
	0,00100	0,00	-10,42	-17,33	-15,49
	0,01000	14,69	0,00	-6,34	-8,69
	0,10000	12,22	12,28	14,63	0,00
CuCl <sub>2</sub>	0,00001	-18,97	-21,88	-55,56	-10,83
	0,00010	-13,19	-13,64	-21,75	-13,30
	0,00100	6,47	-8,22	14,56	-7,34
	0,01000	11,94	7,25	10,23	-9,12
	0,10000	19,34	10,86	9,72	0,00
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,00001	-11,48	-12,05	-62,94	-54,00
	0,00010	-11,98	-9,59	-34,79	-33,92
	0,00100	10,70	2,17	12,07	-9,06
	0,01000	18,35	8,36	12,18	0,00
	0,10000	23,00	13,35	13,00	0,00

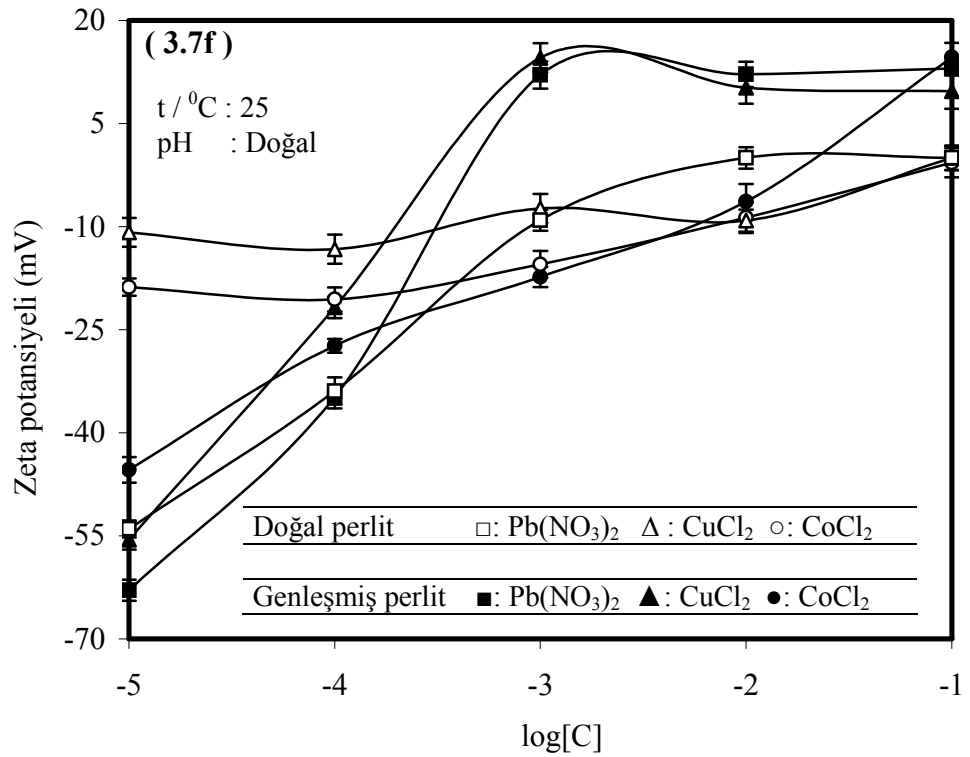
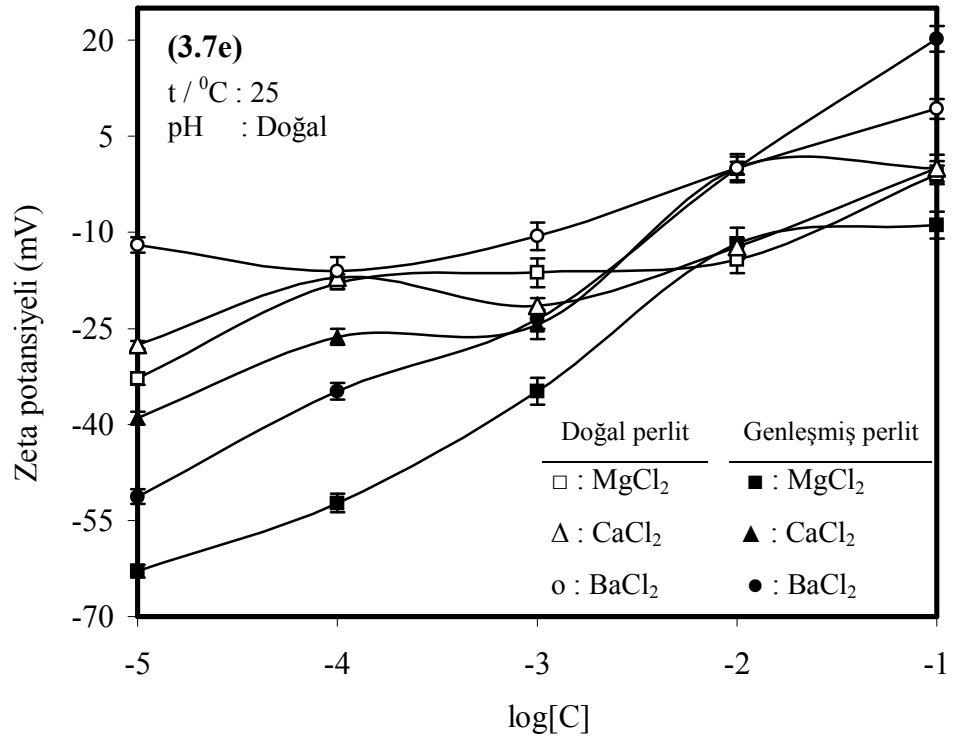


Şekil 3.7 Kil minerallerinin zeta potansiyeline iki değerlikli katyonların etkisi :  
(a) ve (b) sepiyolit, (c) ve (d) kaolinit, (e) ve (f) doğal ve genişmiş perlit örnekleri



Şekil 3.7 Kil minerallerinin zeta potansiyeline iki değerlikli katyonların etkisi :  
 (a) ve (b) sepiyolit, (c) ve (d) kaolinit, (e) ve (f) doğal ve genişmiş perlit örnekleri





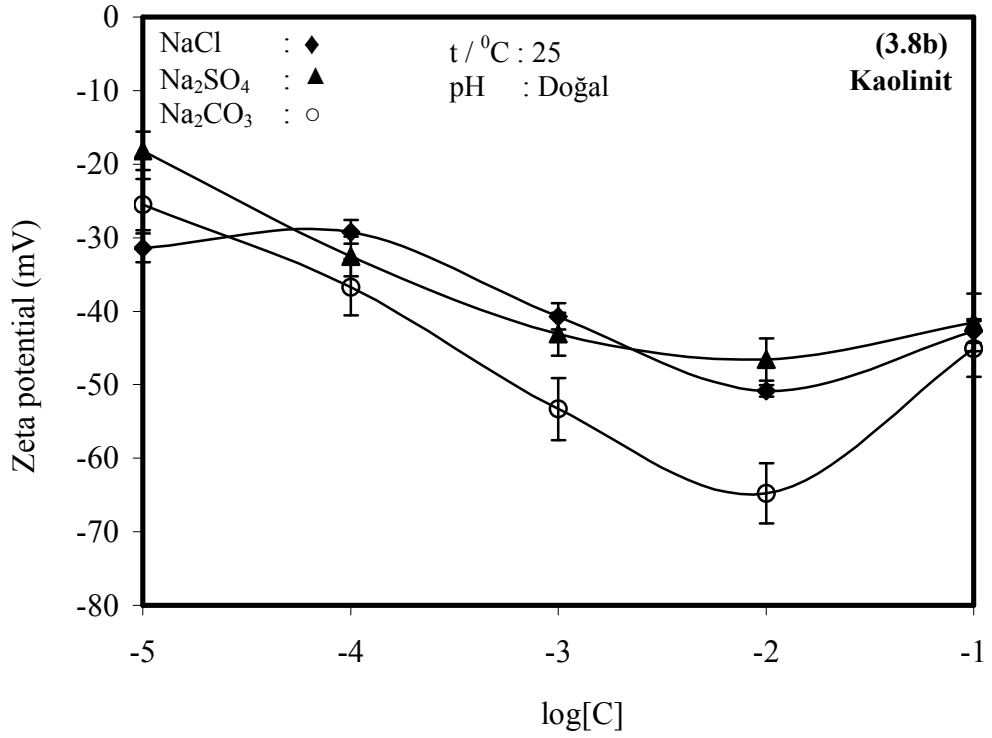
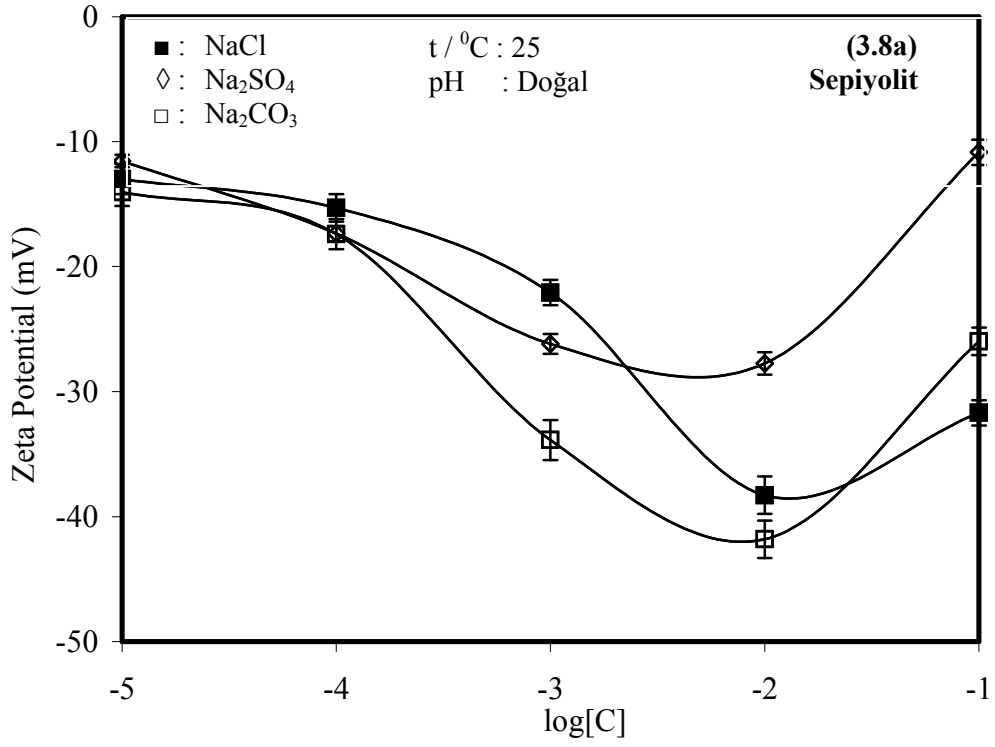
Şekil 3.7 Kil minerallerinin zeta potansiyeline iki değerlikli katyonların etkisi :  
 (a) ve (b) sepiyolit, (c) ve (d) kaolinit, (e) ve (f) doğal ve genleşmiş perlit örnekleri

### 3.2.3.4 İki Değerlikli Anyonların Etkisi

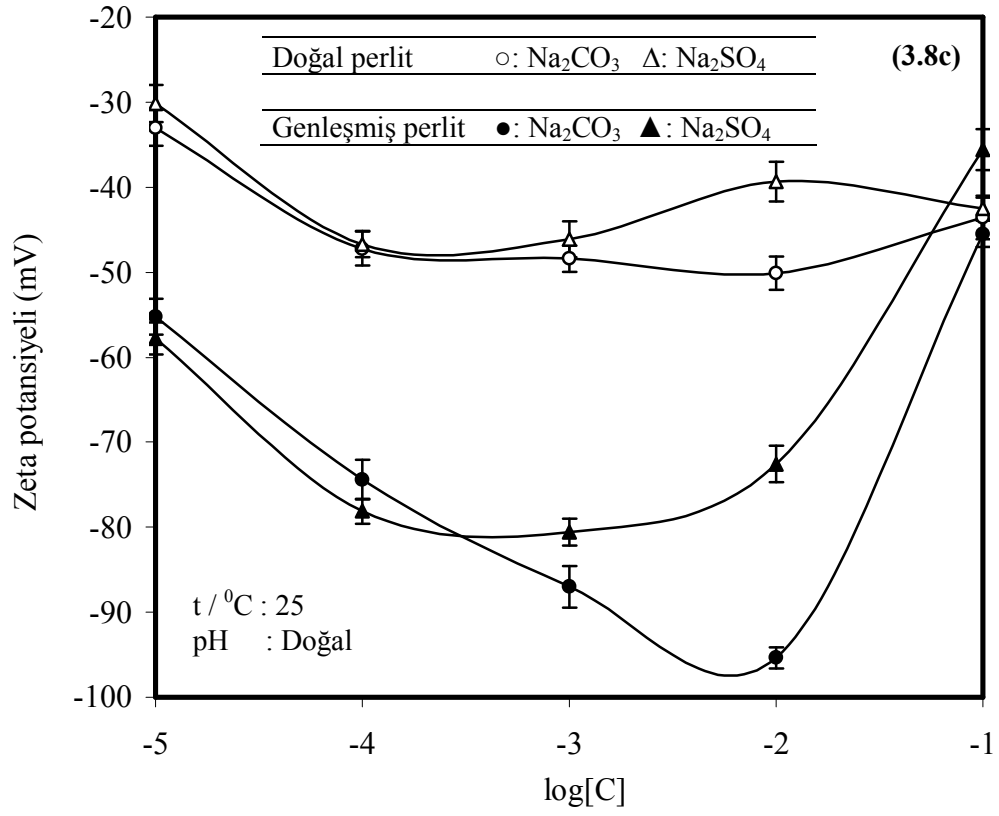
$1 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  ve  $1 \times 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> konsantrasyonlarındaki kil süspansiyonlarının 25<sup>0</sup>C de ve çözeltilerin doğal pH'larında ölçülen zeta potansiyelleri Çizelge 3.8'de verilmiş ve Şekil 3.8a ve c'de grafik edilmiştir. Bu grafiklerden zeta potansiyelinin -2 değerlikli elektrolit türü ve derişimi ile negatif değerinin değişmediği görüldü.

Çizelge 3.8 Kil minerallerinin zeta potansiyeline iki değerlikli anyonların etkisine ait deneysel veriler

Elektrolitler	Derişim (mol L <sup>-1</sup> )	Zeta potansiyeli (mV)			
		Sepiyolit	Kaolinit	Genleşmiş perlit	Doğal perlit
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,00001	-11,55	-18,17	-57,77	-30,15
	0,00010	-17,36	-32,56	-78,12	-46,70
	0,00100	-26,18	-43,11	-80,56	-46,11
	0,01000	-27,74	-46,58	-72,58	-39,35
	0,10000	-10,86	-41,52	-35,58	-42,50
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,00001	-14,05	-25,49	-55,23	-33,02
	0,00010	-17,40	-36,74	-74,39	-47,22
	0,00100	-33,87	-53,30	-86,99	-48,39
	0,01000	-41,80	-64,77	-95,35	-50,11
	0,10000	-25,97	-45,10	-45,50	-43,55



Şekil 3.8 Kil minerallerinin zeta potansiyeline iki değerlikli anyonların etkisi (a) sepiyolit, (b) kaolinit, (c) doğal ve genişmiş perlit örnekleri.



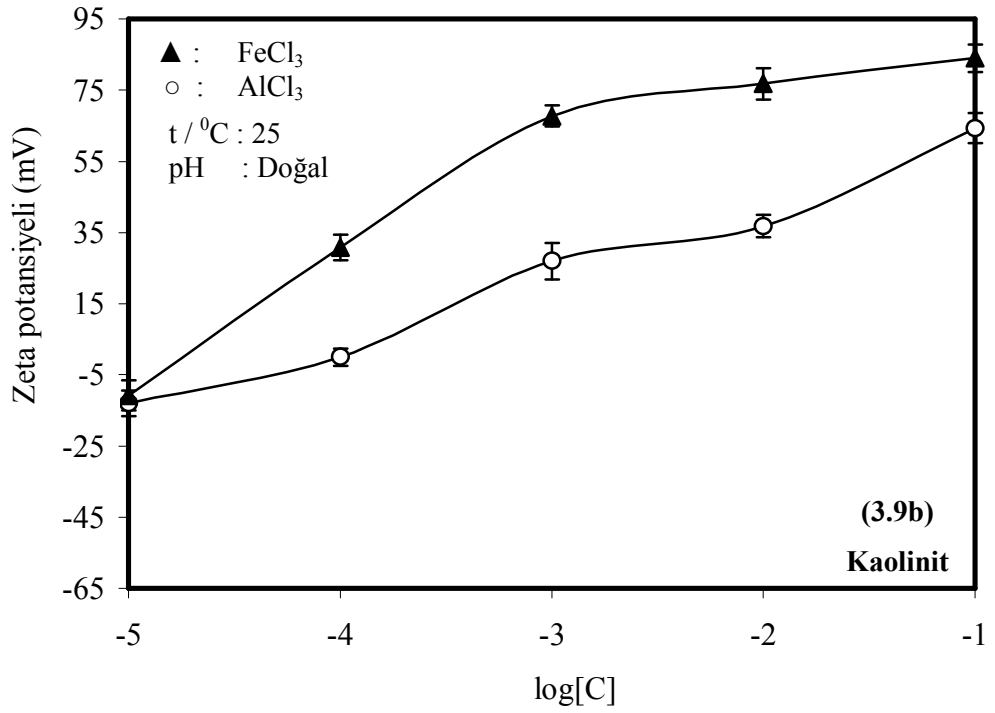
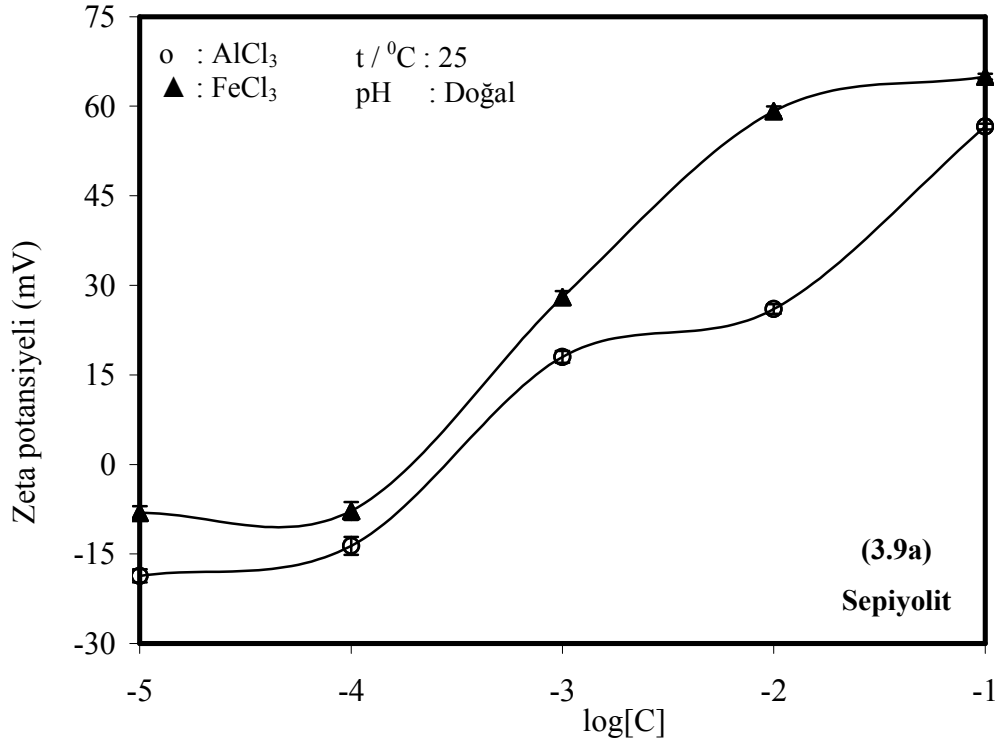
Şekil 3.8 Kil minerallerinin zeta potansiyeline iki değerlikli anyonların etkisi (a) sepiyolit, (b) kaolinit, (c) doğal ve genişmiş perlit örnekleri.

### 3.2.3.5 Üç Değerlikli Katyonların Etkisi

$1 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  ve  $1 \times 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> FeCl<sub>3</sub> ve AlCl<sub>3</sub> çözeltilerindeki kil süspansiyonlarının zeta potansiyelleri 25<sup>0</sup>C ve çözeltilerin doğal pH'sında ölçülerek sonuçlar Çizelge 3.9'de verilmiş ve Şekil 3.9a-c'de grafik edilmiştir. Bu grafiklerden görüldüğü gibi zeta potansiyelin +3 değerlikli elektrolit türü ve derişimine bağlı olarak değiştiği görüldü. Tüm kil mineralleri için FeCl<sub>3</sub> ve AlCl<sub>3</sub> potansiyel tayin edici elektrolitlerdir ve kil minerallerinin zeta potansiyellerini derişime bağlı olarak negaiften pozitifte çevirdikleri bulunmuştur.

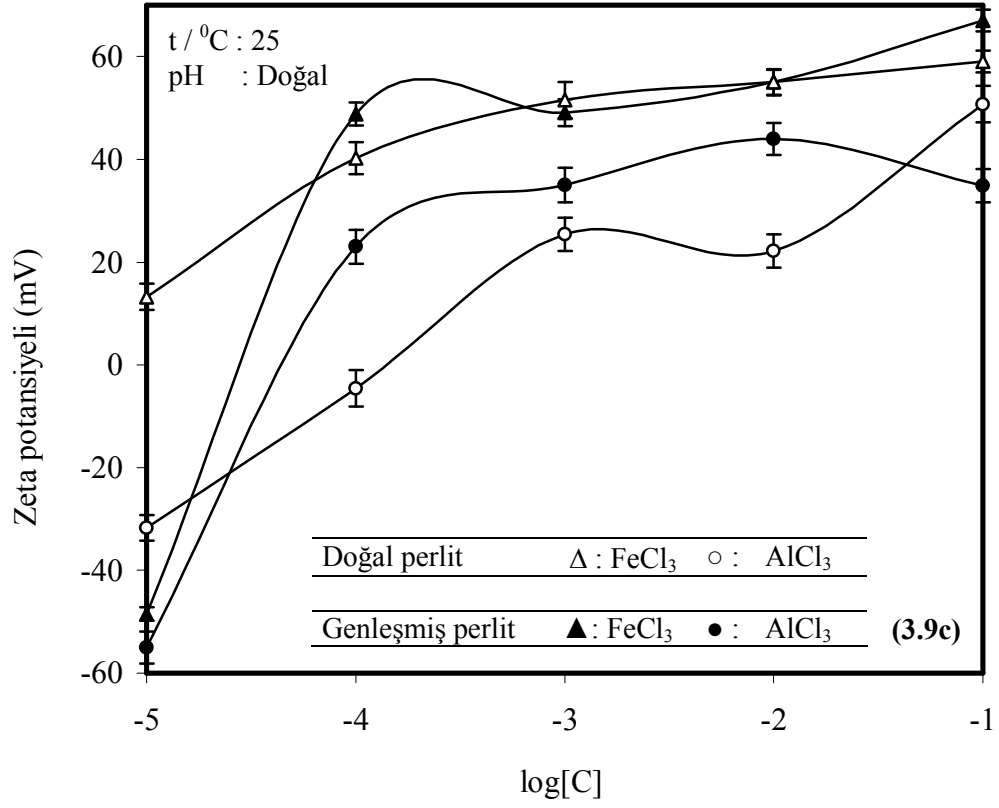
Çizelge 3.9 Kil minerallerinin zeta potansiyeline üç değerlikli katyonların etkisine ait deneysel veriler

Elektrolitler	Derişim (mol L <sup>-1</sup> )	Zeta Potansiyeli (mV)			
		Sepiyolit	Kaolinit	Genleşmiş perlit	Doğal perlit
AlCl <sub>3</sub>	0,00001	-18,66	-13,00	-55,03	-31,72
	0,00010	-13,66	0,00	23,00	-4,57
	0,00100	18,00	26,98	35,00	25,39
	0,01000	26,00	36,83	44,01	22,14
	0,10000	56,57	64,30	34,86	50,71
FeCl <sub>3</sub>	0,00001	-8,10	-10,80	-48,48	13,24
	0,00010	-7,77	30,76	48,79	40,28
	0,00100	28,00	67,74	49,12	51,55
	0,01000	59,14	76,83	55,00	55,00
	0,10000	64,94	83,96	67,01	59,04



Şekil 3.9 Kil minerallerinin zeta potansiyeline üç değerlikli katyonların etkisi

(a) sepiyolit, (b) kaolinit, (c) doğal ve genişmiş perlit örnekleri



Şekil 3.9 Kil minerallerinin zeta potansiyeline üç değerlikli katyonların etkisi (a) sepiyolit, (b) kaolinit, (c) doğal ve genleşmiş perlit örnekleri

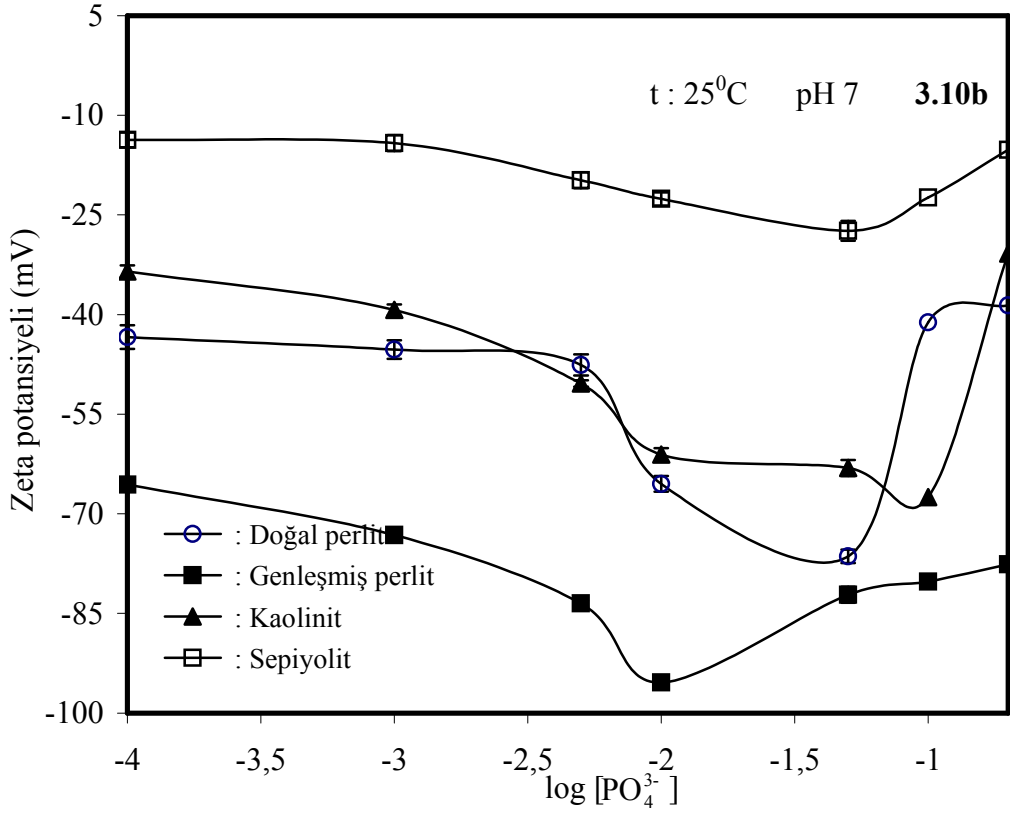
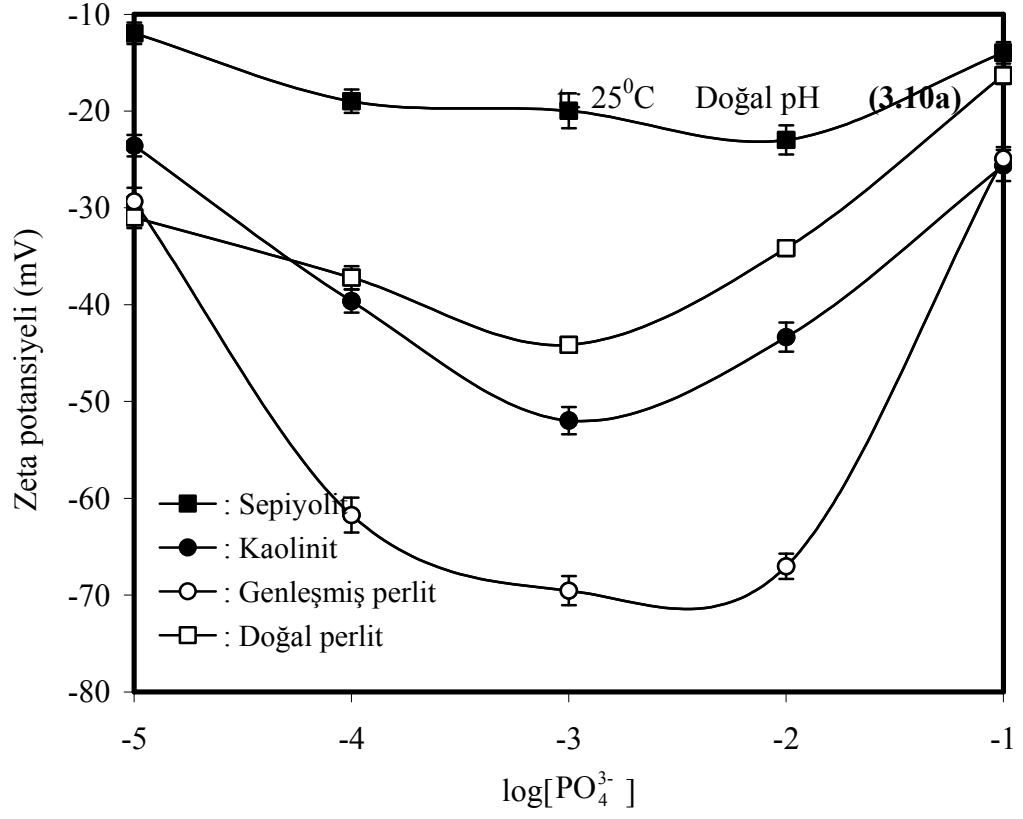
### 3.2.3.6 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> İyonlarının Etkisi

1x10<sup>-5</sup>, 1x10<sup>-4</sup>, 1x10<sup>-3</sup>, 1x10<sup>-2</sup> ve 1x10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup> Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltilerindeki kil süspansiyonlarının zeta potansiyelleri 25 °C'de pH 7'de ve çözeltilerin doğal pH'sında ölçülerek sonuçlar Çizelge 3.10'da verilmiş ve Şekil 3.10a ve b'de grafik edilmiştir. Bu grafiklerden zeta potansiyelinin Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> derişimi ile negatifliğin değişmediği fakat artan derişimle negatif değerin arttığı görüldü.

Çizelge 3.10 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> iyonlarının zeta potansiyeline etkisine ait deneysel veriler.

[PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] (mol L <sup>-1</sup> )	pH	Zeta potansiyeli (mV)			
		Sepiyolit	Kaolinit	Genleşmiş perlit	Doğal perlit
0,10000	Doğal	-14,21	-25,65	-24,93	-16,34
0,01000	Doğal	-23,01	-43,37	-67,03	-34,18
0,00100	Doğal	-20,23	-51,99	-69,54	-44,16
0,00010	Doğal	-19,52	-39,64	-61,75	-37,22
0,00001	Doğal	-12,11	-23,61	-29,35	-31,01
0,00010	7	-13,70	-33,53	-65,61	-43,42
0,00100	7	-14,22	-39,31	-73,25	-45,35
0,00500	7	-19,81	-50,45	-83,51	-47,65
0,01000	7	-22,66	-61,13	-95,42	-65,56
0,05000	7	-27,40	-63,12	-82,28	-76,44
0,10000	7	-22,41	-67,54	-80,26	-41,28
0,20000	7	-15,28	-30,82	-77,60	-38,65





Şekil 3.10 Kil süspansiyonlarının zeta potansiyelinin fosfat konsantrasyonu ile değişimi; (a) doğal pH ve (b) pH 7

### 3.3 Kil Mineralleri Yüzeyine Biyomoleküllerin Adsorpsiyonu ve Örneklerin Elektrokinetik Özellikleri

#### 3.3.1 Serum Albümin Biyomolekülü İle Yapılan Çalışmalar

##### 3.3.1.1 Zamanın Etkisi

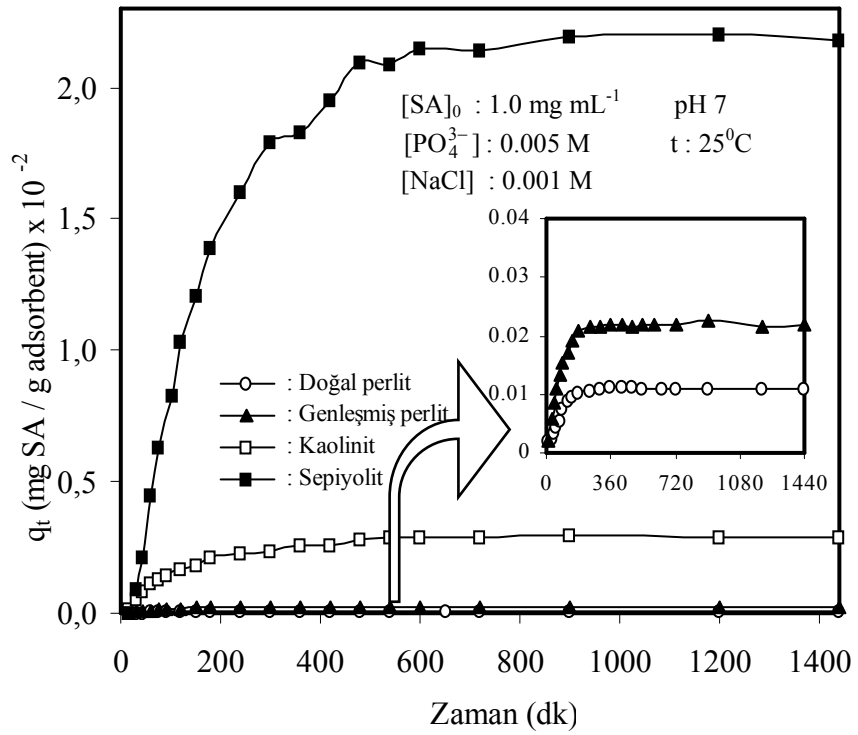
25<sup>0</sup>C’ve pH 7’de 0,001 M NaCl, 0,005 M PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> çözeltisi içinde 1 mg/mL başlangıç derişiminde hazırlanan serum albümin çözeltisinin kil mineralleri yüzeyine adsorpsiyonu, zamanın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.11’de verilerek Şekil 3.11’de grafik edilmiştir. Deneysel veriler ve şekilden de görüldüğü gibi sepiyolit, kaolinit ve her iki perlit örneği yüzeyinde serum albümin biyomolekülünün adsorpsiyonu için denge sürelerinin sırasıyla 10, 8 ve 3 saat olduğu bulundu.

Çizelge 3.11 Kil mineralleri yüzeyinde serum albümin adsorpsiyonunun zamanla değişimine ait deneysel veriler

Zaman (dk)	Kil yüzeyine adsorbe edilen serum albümin miktarı $q_t$ (mg serum albümin / g adsorbent) x 10 <sup>-2</sup>			
	Sepiyolit	Kaolinit	Genleşmiş perlit	Doğal perlit
15	0,01	0,017	0,0021	0,0021
30	0,09	0,054	0,0057	0,0024
45	0,21	0,080	0,0087	0,0035
60	0,45	0,111	0,0111	0,0045
75	0,63	0,130	0,0135	0,0056
90	0,83	0,147	0,0153	0,0076
120	1,03	0,166	0,0170	0,0089
150	1,21	0,185	0,0193	0,0096
180	1,39	0,215	0,0208	0,0102
240	1,6	0,224	0,0214	0,0106
300	1,79	0,239	0,0217	0,0110
360	1,83	0,256	0,0220	0,0111

Çizelge 3.11'in devamı

420	1,95	0,260	0,0220	0,0111
480	2,09	0,279	0,0215	0,0111
540	2,09	0,284	0,0219	0,0111
652	2,14	0,286	0,0220	0,0112
720	2,14	0,288	0,0218	0,0113
900	2,19	0,292	0,0225	0,0113
1200	2,20	0,291	0,0214	0,0112
1440	2,18	0,291	0,0220	0,0113



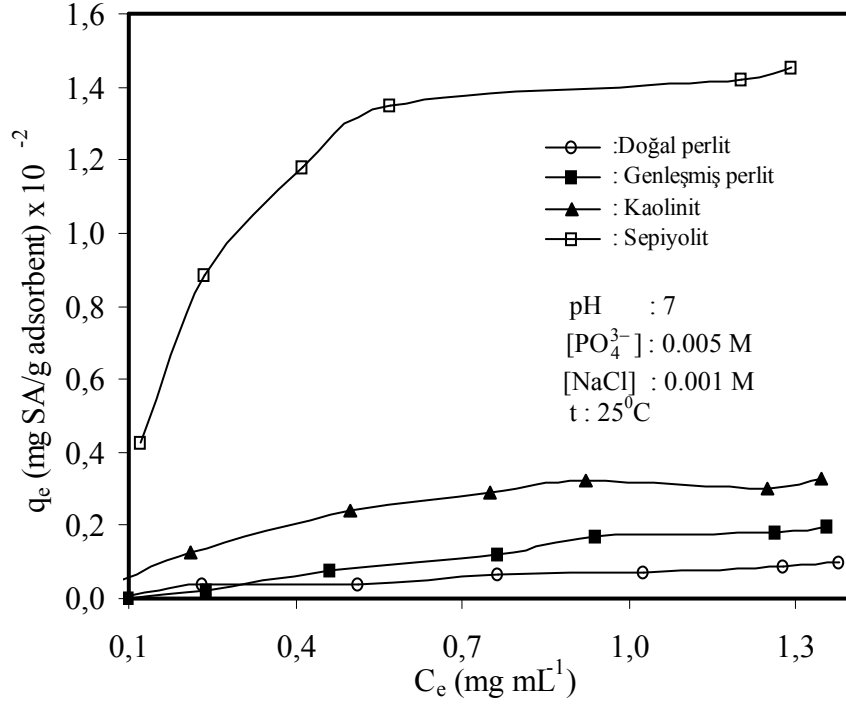
Şekil 3.11 Kil mineralleri yüzeyinde serum albümin adsorpsiyonunun zamanla değişimi

### 3.3.1.2 Adsorpsiyon İzotermi

25°C’de, pH 7’de 0,001 M NaCl, 0,005 M PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> çözeltisi içerisinde başlangıç konsantrasyonu 0,1-1,75 mg/mL olan serum albümin çözeltilerinin sırasıyla sepiyolit ve kaolinit (3 g L<sup>-1</sup>), perlit örnekleri (5 g L<sup>-1</sup>) yüzeyinde adsorpsiyon dengesi incelenmiş ve deneysel veriler Çizelge 3.12’de verilerek ve Şekil 3.12’de gösterilmiştir. Deneysel veriler ve şekilden de görüldüğü gibi serum albümin biyomolekülünün adsorpsiyonu için en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olan kilin sepiyolit olduğu bulundu.

Çizelge 3.12 Kil örnekleri yüzeyinde serum albüminin adsorpsiyonuna ait deneysel veriler

Örnek	C <sub>0</sub> (mg mL <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg mL <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
Sepiyolit	0,25	0,122	42,428
	0,50	0,235	88,292
	0,75	0,411	112,889
	1,00	0,571	142,921
	1,50	1,050	150,000
	1,75	1,292	152,666
Kaolinit	0,10	0,085	4,929
	0,25	0,213	12,323
	0,50	0,450	16,666
	0,75	0,680	23,333
	1,00	0,921	26,324
	1,25	1,161	29,666
Genleşmiş perlit	0,10	0,091	1,800
	0,25	0,238	2,239
	0,50	0,462	7,424
	0,75	0,689	12,200
	1,00	0,932	13,580
	1,25	1,146	20,800
Doğal perlit	0,10	0,095	0,801
	0,25	0,241	1,700
	0,50	0,489	2,200
	0,75	0,721	5,700
	1,00	0,961	7,720
	1,25	1,201	9,800
	1,50	1,450	9,980



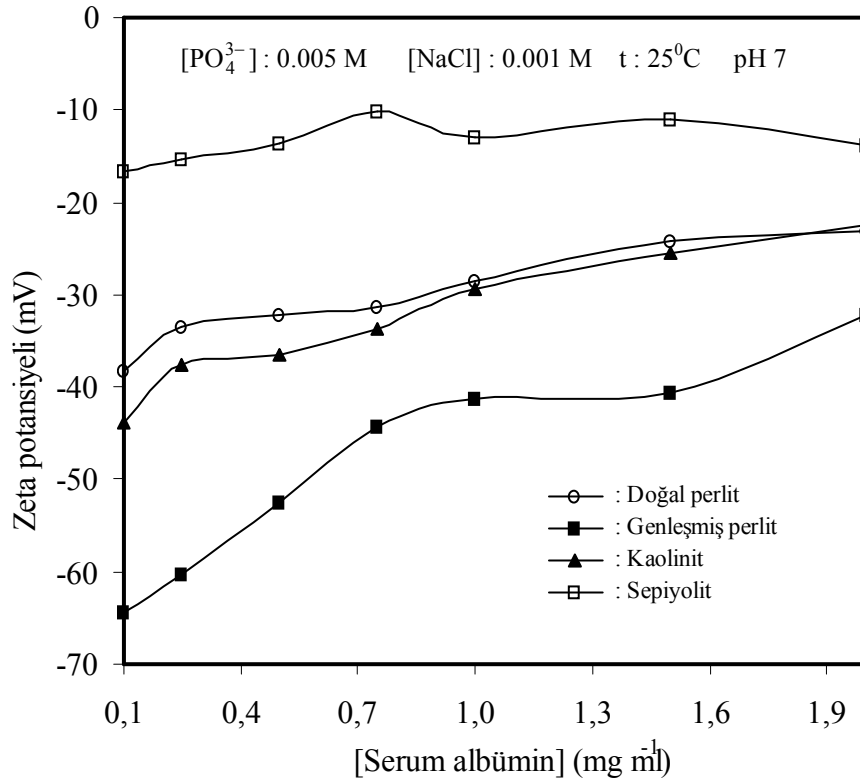
Şekil 3.12 Kil örnekleri yüzeyine serum albüminin adsorpsiyonu

### 3.3.1.3 Farklı Serum Albümin Derişimindeki Çözeltilerde Killerin Zeta Potansiyelleri

25 C<sup>0</sup>'de, 0.005 M fosfat, 0.001 M NaCl çözeltisi içerisindeki kil örneklerinin zeta potansiyelinin serum albümin konsantrasyonu ile değişimi incelenmiştir. Deneysel veriler Çizelge 3.13'de verilerek Şekil 3.13'de grafik edilmiştir. Artan serum albümin konsantrasyonu ile kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin mutlak değer olarak azaldığı bulundu.

Çizelge 3.13 Kil süspansiyonlarının zeta potansiyelinin serum albüminin konsantrasyonu ile değişimine ait deneysel veriler

Serum albümin derişimi (mg mL <sup>-1</sup> )	Zeta Potansiyeli (mV)			
	Sepiyolit	Kaolinit	Genleşmiş perlit	Doğal perlit
0,10	-16,7	-43,8	-64,3	-38,3
0,25	-15,4	-37,7	-60,2	-33,4
0,50	-13,6	-36,6	-52,6	-32,1
0,75	-10,2	-33,7	-44,3	-31,3
1,00	-12,9	-29,4	-41,3	-28,5
1,50	-11,0	-25,5	-40,6	-24,3
2,00	-13,8	-22,4	-32,1	-23,1



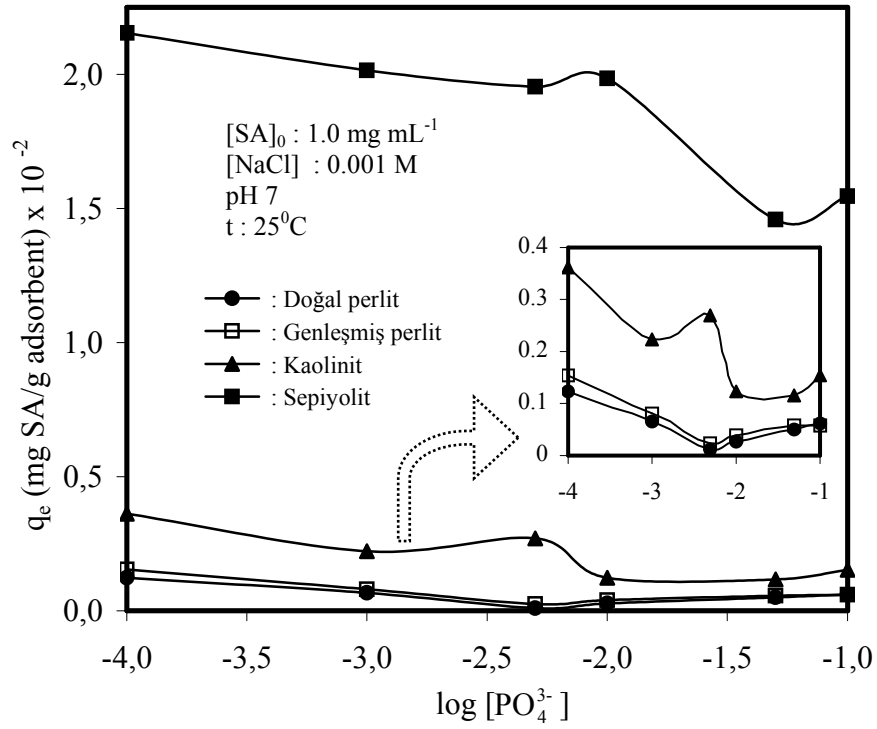
Şekil 3.13 Kil süspansiyonlarının zeta potansiyelinin serum albüminin konsantrasyonu ile değişimi

### 3.3.1.4 Farklı $PO_4^{3-}$ İyonu Derişimindeki Çözeltilerde Serum Albümin Adsorpsiyonu

25<sup>0</sup>C ve pH 7'de 0,001 M NaCl çözeltisi içinde 1 mg/mL başlangıç derişiminde hazırlanan serum albümin çözeltisinin kil mineralleri yüzeyine adsorpsiyonu, fosfat derişiminin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.14'de verilerek Şekil 3.14'de grafik edilmiştir. Serum albümin biyomolekülünün adsorpsiyonunun artan  $PO_4^{3-}$  iyonu derişimi ile azaldığı bulundu.

Çizelge 3.14 Kil örnekleri yüzeyine serum albüminin adsorpsiyonuna  $PO_4^{3-}$  iyonunun etkisi.

[ $PO_4^{3-}$ ] (M)	Kil yüzeyine adsorbe edilen serum albümin miktarı $q_e$ (mg serum albümin / g adsorbent) x $10^{-2}$			
	Sepiyolit	Kaolinit	Genleşmiş perlit	Doğal perlit
0,0001	2,154	0,362	0,154	0,123
0,0010	2,015	0,222	0,080	0,066
0,0050	1,954	0,270	0,025	0,010
0,0100	1,985	0,123	0,040	0,027
0,0500	1,458	0,117	0,056	0,050
0,1000	1,546	0,153	0,059	0,061



Şekil 3.14 Kil örnekleri yüzeyinde serum albümin adsorpsiyonuna  $\text{PO}_4^{3-}$  iyon derişiminin etkisi

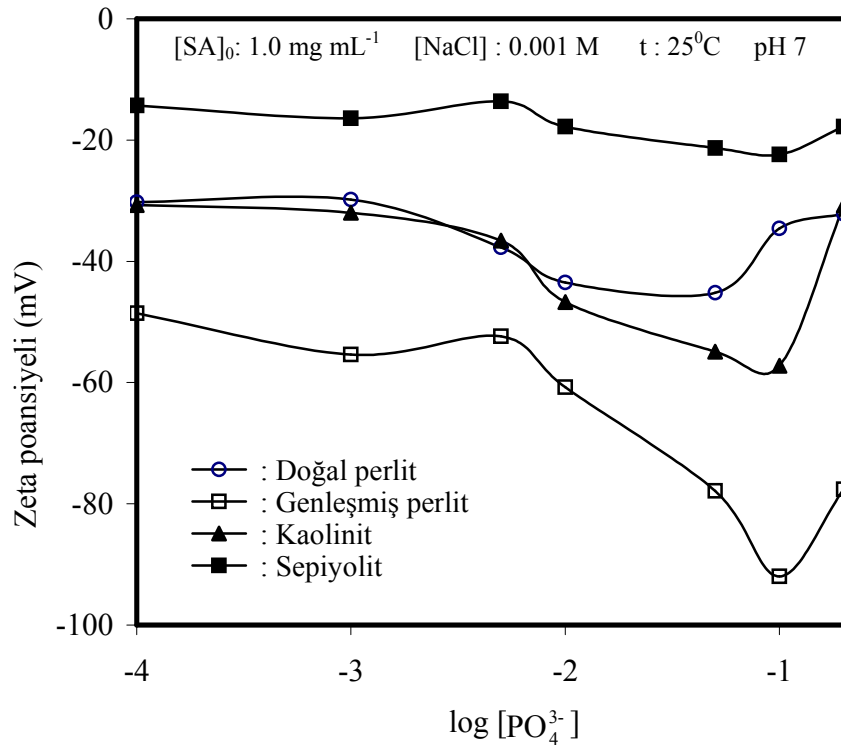
### 3.3.1.5 Serum Albümin-Kil Süspansiyonlarının Zeta Potansiyellerinin $\text{PO}_4^{3-}$ Derişimi İle Değişimi

pH 7 ve 25 °C’de 0.001 M NaCl çözeltisi içerisinde hazırlanan 1,0 mg mL<sup>-1</sup> konsantrasyonunda serum albümin içeren kil süspansiyonlarının zeta potansiyelinin farklı  $\text{PO}_4^{3-}$  derişimi ile değişimi incelenmiştir. Deneysel sonuçlar Çizelge 3.15’de verilerek Şekil 3.15’de grafik edilmiştir. Deneysel veriler ve şekilden de görüldüğü gibi  $\text{PO}_4^{3-}$  iyonu derişimindeki artma ile süspansiyonların zeta potansiyellerinin bir miktar azaldığı bulundu.



Cizelge 3.15 Serum albümin-kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin  $\text{PO}_4^{3-}$  iyonu derişimi ile değişimine ait deneysel veriler

[ $\text{PO}_4^{3-}$ ] (M)	Farklı $\text{PO}_4^{3-}$ iyonu derişimindeki serum albümin-kil süspansiyonlarının zeta potansiyelleri (mV)			
	Sepiyolit	Kaolinit	Genleşmiş perlit	Doğal perlit
0,0001	-14,3	-30,7	-48,6	-30,2
0,0010	-16,4	-32,0	-55,4	-29,8
0,0050	-13,6	-36,6	-52,4	-37,7
0,0100	-17,8	-46,7	-60,8	-43,5
0,0500	-21,3	-54,9	-77,9	-45,2
0,1000	-22,4	-57,2	-92,0	-34,6
0,2000	-17,7	-30,8	-77,6	-32,2



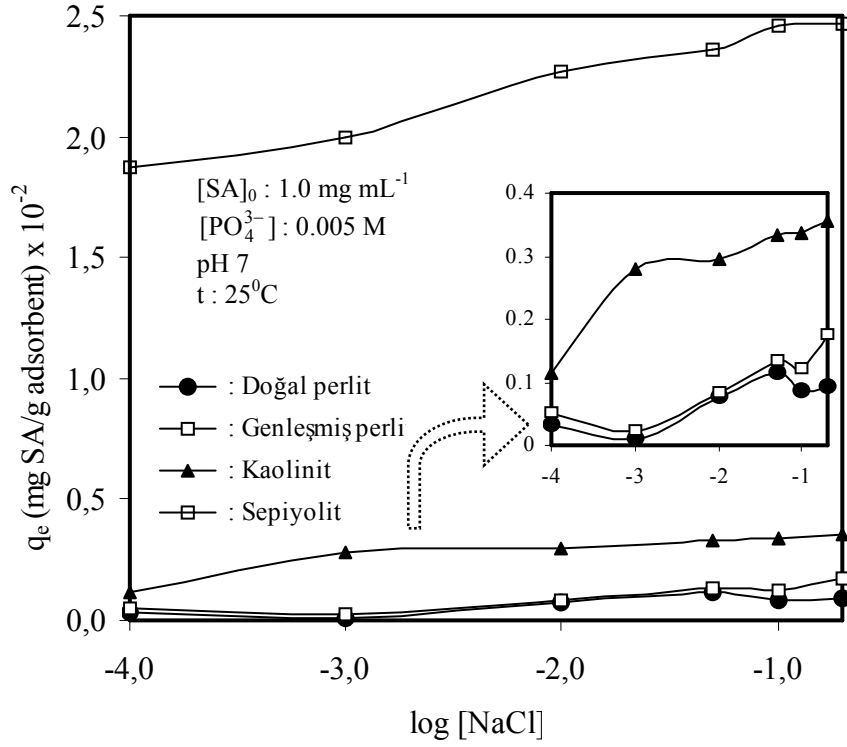
Şekil 3.15 Serum albümin-kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin  $\text{PO}_4^{3-}$  iyon derişimi ile değişimi

### 3.3.1.6 Kil Örnekleri Yüzeyinde Serum Albüminin Adsorpsiyonuna NaCl Derişiminin Etkisi

Kil örnekleri yüzeyinde serum albüminin adsorpsiyonuna NaCl derişiminin etkisi 25<sup>0</sup>C , pH 7, 0,005 M PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> çözeltisi içerisinde incelendi. Farklı NaCl derişimindeki çözeltelerde serum albümin adsorpsiyonu ait deneysel veriler Çizelge 3.16'de verilerek Şekil 3.16'da grafik edilmiştir. Deneysel sonuçlar serum albüminin kil örnekleri yüzeyinde adsorpsiyonunun artan NaCl derişimi ile arttığını göstermektedir.

Çizelge 3.16 Kil örnekleri yüzeyinde serum albüminin adsorpsiyonuna NaCl derişiminin etkisi

[NaCl] (M)	Adsorplanan serum albüminin miktarı q <sub>e</sub> (mg serum albümin / g adsorbent) x 10 <sup>-2</sup>			
	Sepiyolit	Kaolinit	Genleşmiş perlit	Doğal perlit
0,0001	1,87	0,11	0,051	0,031
0,0010	2,00	0,28	0,022	0,010
0,0100	2,26	0,29	0,082	0,075
0,0500	2,35	0,33	0,134	0,113
0,1000	2,45	0,33	0,120	0,085
0,2000	2,46	0,35	0,173	0,091



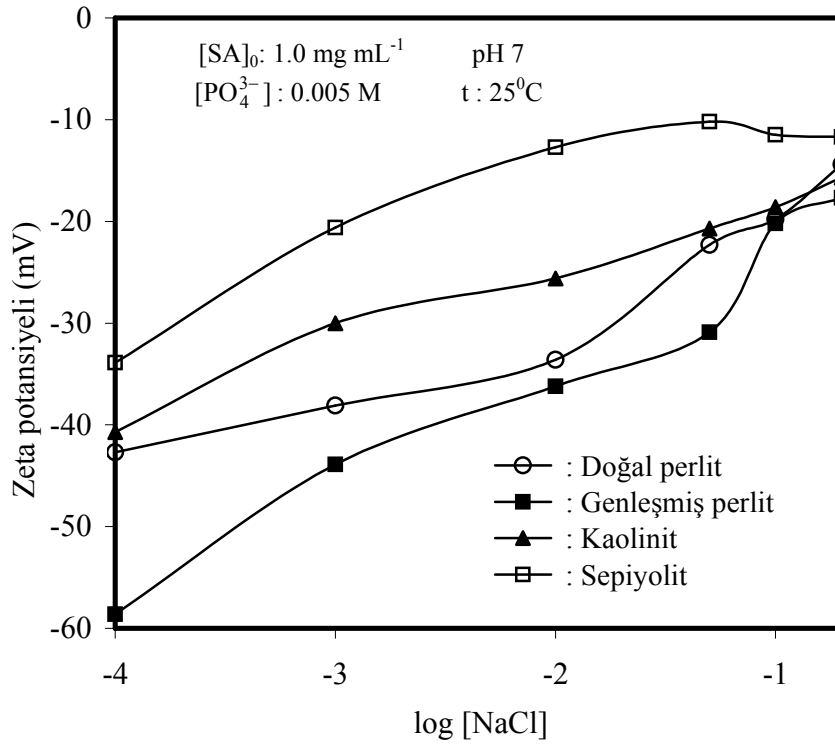
Şekil 3.16 Kil yüzeyine serum albümin adsorpsiyonunun NaCl derişimi ile değişimi

### 3.3.1.7 Serum Albümin-Kil Süspansiyonlarının Zeta Potansiyellerinin NaCl Derişimi İle Değişimi

pH 7 ve  $25^\circ\text{C}$ 'de  $0.005 \text{ M PO}_4^{3-}$  çözeltisi içerisinde hazırlanan  $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$  konsantrasyonunda serum albümin içeren kil süspansiyonlarının zeta potansiyelinin farklı  $PO_4^{3-}$  derişimi ile değişimi incelenmiştir. Deneysel sonuçlar Çizelge 3.17'de verilerek Şekil 3.17'de grafik edilmiştir. Deneysel verilerden görüldüğü gibi serum albümin-kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin artan NaCl derişimi ile arttığı bulundu.

Cizelge 3.17 Serum albümin-kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin NaCl derişimi ile değişimine ait deneysel veriler

[NaCl] (M)	Zeta potansiyeli (mV)			
	Sepiyolit	Kaolinit	Genleşmiş perlit	Doğal perlit
0,0001	-33,9	-40,7	-58,6	-42,7
0,0010	-20,6	-30	-43,9	-38,1
0,0050	-12,7	-25,6	-36,2	-33,6
0,0100	-10,2	-20,7	-30,9	-22,3
0,0500	-11,5	-18,6	-20,2	-19,8
0,1000	-11,7	-15,7	-17,7	-14,4



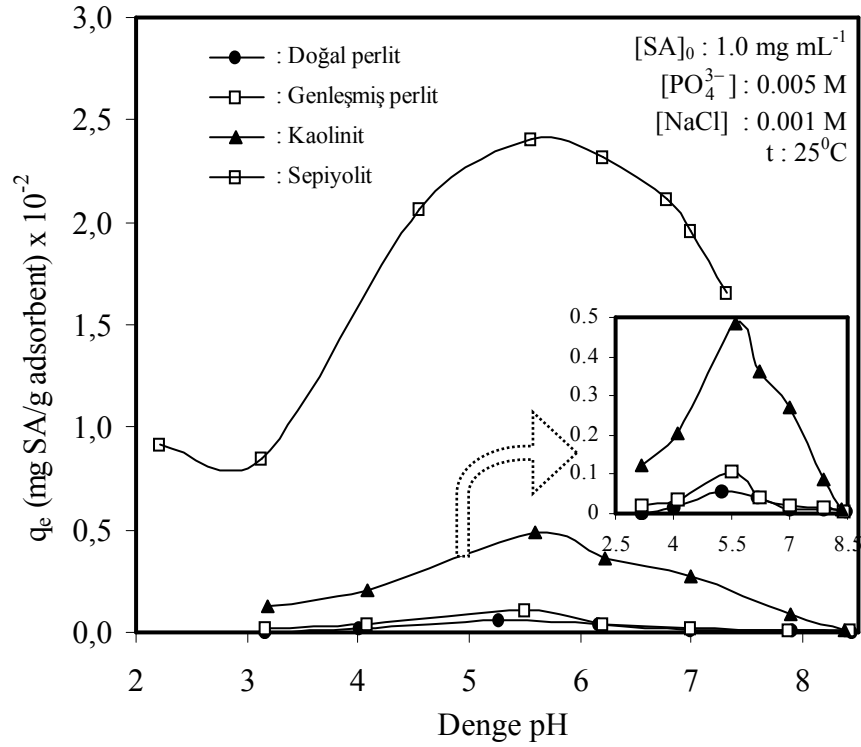
Şekil 3.17 Serum albümin-kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin NaCl derişimi ile değişimi

### 3.3.1.8 Serum Albümin Adsorpsiyonuna Denge pH'sının Etkisi

1,0 mg mL<sup>-1</sup> konsantrasyonundaki serum albüminin kil örnekleri yüzeyine denge pH'sının etkisi 25<sup>0</sup>C , 0,001 M NaCl ve 0,005 M PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> çözeltileri içerisinde incelendi. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.18'de verilerek Şekil 3.18'de grafik edilmiştir. Deneysel sonuçlardan da görüldüğü gibi farklı denge pH'larındaki serum albümin biyomolekülünün adsorpsiyonunun pH 5,5 civarında tüm kil mineralleri için maksimum değere ulaştığı ve bu pH'nın altında ve üzerindeki değerlerde azaldığı bulundu.

Çizelge 3.18 Kil örnekleri yüzeyinde serum albüminin adsorpsiyonuna denge pH'sının etkisi

Kil örneği							
Sepiyolit		Kaolinit		Genleşmiş perlit		Doğal perlit	
pH	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	pH	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	pH	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	pH	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
2,22	0,91	3,18	0,12	3,17	0,020	3,16	0,002
3,13	0,84	4,09	0,20	4,09	0,034	4,01	0,015
4,55	2,06	5,59	0,48	5,51	0,106	5,26	0,055
5,55	2,41	6,22	0,36	6,20	0,039	6,17	0,042
6,21	2,32	7,00	0,27	7,00	0,022	7,00	0,010
6,77	2,11	7,89	0,08	7,88	0,013	7,90	0,008
7,00	2,00	8,37	0,01	8,42	0,005	8,44	0,003
7,31	1,66	-	-	-	-	-	-



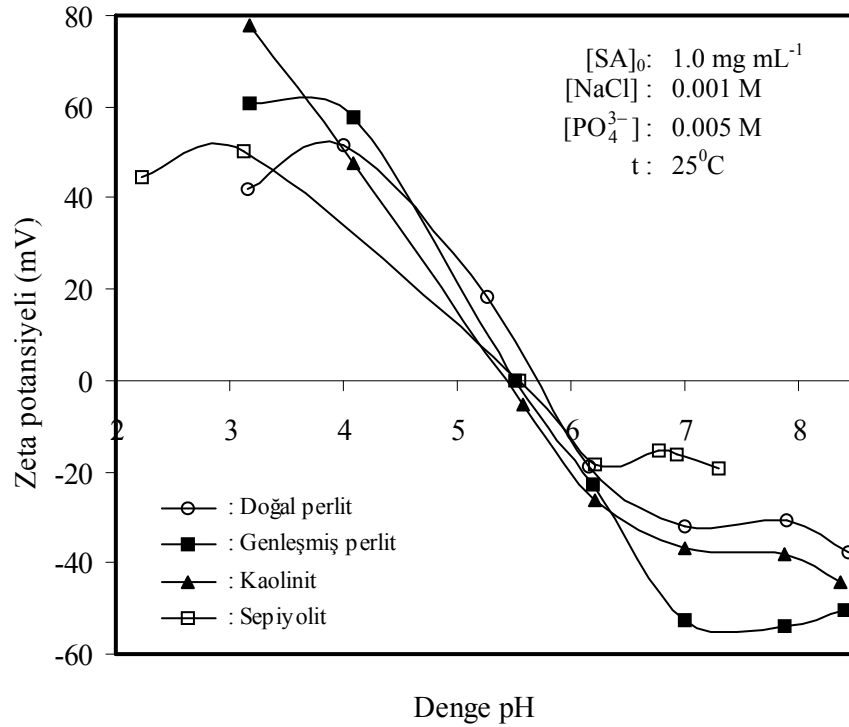
Şekil 3.18 Kil örnekleri yüzeyinde serum albüminin adsorpsiyonuna denge pH'sının etkisi

### 3.3.1.9 Serum Albümin-Kil Süspansiyonlarının Zeta Potansiyeline Denge pH'sının Etkisi

1,0 mg mL<sup>-1</sup> serum albümin konsantrasyonundaki kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin denge pH'sı ile değişimi 25<sup>0</sup>C , 0,001 M NaCl, 0,005 M PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> çözeltileri içerisinde incelendi. Deneysel veriler Çizelge 3.19'da verilerek Şekil 3.19'da grafik edilmiştir. Serum albümin-kil süspansiyonlarının pH 5,5 civarında bir izoelektrik noktaya sahip oldukları ve bu noktanın altında ve üstünde sırasıyla pozitif ve negatif zeta potansiyeline sahip oldukları bulundu.

Çizelge 3.19 Serum albümin-kil süspansiyonlarının zeta potansiyeline denge pH'sının etkisini gösteren deneysel veriler

Kil örneği							
Sepiyolit		Kaolinit		Genleşmiş perlit		Doğal perlit	
PH	Z.P (mV)	pH	Z.P (mV)	pH	Z.P (mV)	pH	Z.P (mV)
2,22	44,68	3,18	78,00	3,17	60,7	3,16	42,07
3,13	50,41	4,09	47,49	4,09	57,67	4,01	51,52
5,55	0,00	5,59	-5,46	5,51	0,00	5,26	18,42
6,21	-18,30	6,22	-26,30	6,20	-22,80	6,17	-18,80
6,77	-15,50	7,00	-36,60	7,00	-52,60	7,00	-32,10
6,93	-16,30	7,89	-38,10	7,88	-53,70	7,90	-30,70
7,31	-19,40	8,37	-44,40	8,42	-50,20	8,44	-37,80



Şekil 3.19 Serum albümin-kil süspansiyonlarının zeta potansiyeline denge pH'sının etkisi

### 3.3.2 Kazein Biyomolekülü İle Yapılan Çalışmalar

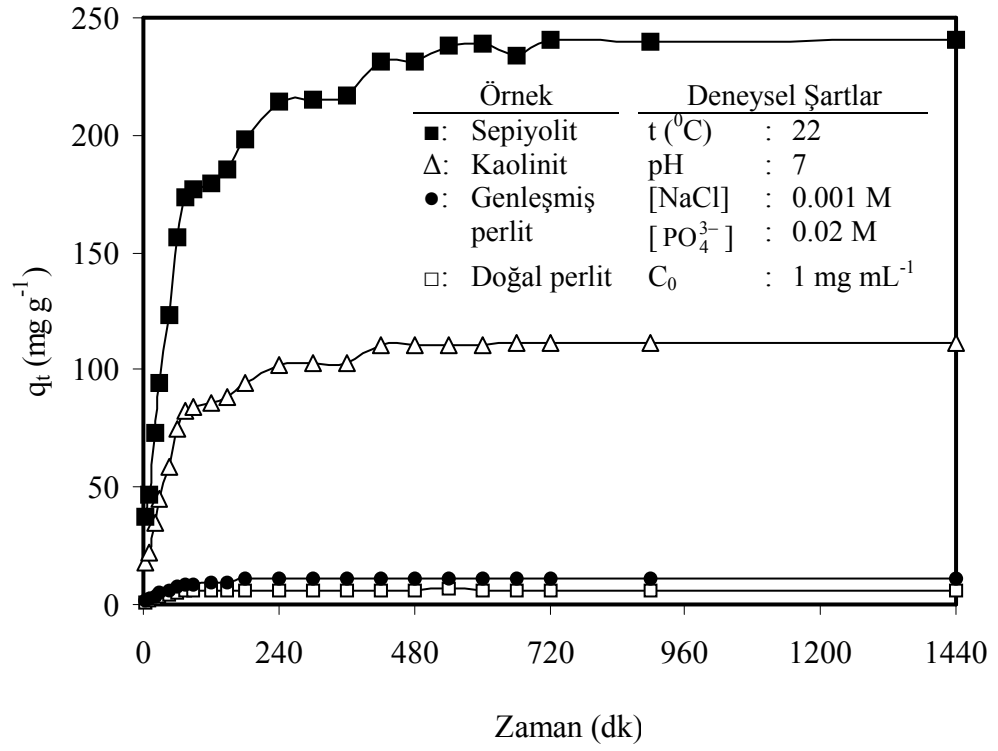
#### 3.3.2.1 Zamanın Etkisi

22<sup>0</sup>C ve pH 7’de 0,001 M NaCl, 0,02 M PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> çözeltisi içinde 1 mg mL<sup>-1</sup> başlangıç derişiminde hazırlanan kazein çözeltisinin kil mineralleri yüzeyine adsorpsiyonu, zamanın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.20’de verilerek Şekil 3.20’de grafik edilmiştir. Deneysel veriler ve şekilden de görüldüğü gibi sepiyolit, kaolinit ve her iki perlit örneği yüzeyinde kazein biyomolekülünün adsorpsiyonu için denge sürelerinin sırasıyla 8, 4 ve 3 saat olduğu bulundu.

Çizelge 3.20 Kil mineralleri yüzeyinde kazein adsorpsiyonunun zamanla değişimine ait deneysel veriler

Zaman (dk)	Kil yüzeyine adsorbe edilen kazein miktarı			
	q <sub>t</sub> (mg kazein / g adsorbent)			
	Sepiyolit	Kaolinit	Genleşmiş perlit	Doğal perlit
5	37,40	17,81	1,87	1,25
10	46,68	22,23	2,34	1,56
20	73,31	34,91	3,67	2,45
30	94,26	44,88	4,72	3,15
45	123,21	58,71	6,18	4,12
60	156,80	74,67	7,86	5,24
75	173,56	82,65	8,70	5,8
90	176,85	84,21	8,86	5,91
120	179,55	85,50	9,00	6,00
150	185,53	88,35	9,30	6,20
180	198,03	94,30	10,78	6,21
240	214,20	102,00	10,80	6,18
300	215,26	102,50	10,79	6,25
360	216,65	103,17	10,86	6,22
420	231,52	110,25	10,80	6,12
480	231,60	110,29	10,79	6,15
540	238,25	110,87	10,82	6,45
600	239,24	110,58	10,69	6,32
660	234,15	111,56	10,75	6,28
720	240,25	111,23	10,80	6,23
900	240,22	111,54	10,85	6,25
1440	240,25	111,44	10,87	6,25





Şekil 3.20 Kil mineralleri yüzeyinde kazein adsorpsiyonunun zamanla değişimi

### 3.3.2.2 Sıcaklığın Etkisi

Kil mineralleri yüzeyine kazeinin adsorpsiyonuna çözelti sıcaklığının etkisi pH 7’de, 0,001 M NaCl ve 0,02 M PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> çözeltileri içerisinde 15, 22, 37 ve 45<sup>0</sup>C’de incelendi. Deneysel veriler Çizelge 3.21’de verilerek Şekil 3.21’de grafik edilmiştir. Deneysel sonuçlardan görüldüğü gibi artan sıcaklıkla kil örnekleri yüzeyinde kazeinin adsorpsiyonunun arttığı bulundu.

Çizelge 3.21 Kil mineralleri yüzeyinde kazeinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisine ait deneysel veriler

Örnek	t (°C)	C <sub>0</sub> (mg mL <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg mL <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
Doğal perlit	15	0,1	0,047	2,62
	15	0,2	0,155	2,23
	15	0,3	0,215	4,23
	15	0,4	0,332	3,39
	15	0,5	0,412	4,37
	15	0,6	0,501	4,92
	15	0,7	0,593	5,32
	15	0,8	0,675	6,21
	15	1,0	0,865	6,74
Doğal perlit	22	0,1	0,050	2,50
	22	0,2	0,102	4,90
	22	0,3	0,207	4,65
	22	0,4	0,301	4,95
	22	0,5	0,401	4,94
	22	0,6	0,483	5,80
	22	0,7	0,520	8,97
	22	0,8	0,601	9,94
	22	1,0	0,785	10,75
	37	0,1	0,042	2,85
	37	0,2	0,115	4,24
	37	0,3	0,118	9,65

Çizelge 3.21'in devamı

Doğal perlit	37	0,4	0,167	11,64
	37	0,5	0,254	12,63
	37	0,6	0,365	11,72
	37	0,7	0,402	14,88
	37	0,8	0,482	15,85
	37	1,0	0,652	17,39
Doğal perlit	45	0,1	0,000	5,00
	45	0,2	0,000	10,00
	45	0,3	0,043	12,85
	45	0,4	0,110	14,50
	45	0,5	0,153	17,35
	45	0,6	0,227	18,65
	45	0,7	0,294	20,30
	45	0,8	0,361	21,95
	45	1,0	0,483	25,85
Genleşmiş perlit	15	0,1	0,091	0,43
	15	0,2	0,191	0,41
	15	0,3	0,283	0,84
	15	0,4	0,383	0,82
	15	0,5	0,456	2,17
	15	0,6	0,547	2,61
	15	0,7	0,639	3,04
	15	0,8	0,693	5,30
	15	1,0	0,870	6,50
Genleşmiş perlit	22	0,1	0,072	1,39
	22	0,2	0,173	1,32
	22	0,3	0,264	1,76
	22	0,4	0,356	2,19
	22	0,5	0,410	4,45
	22	0,6	0,483	5,80
	22	0,7	0,584	5,80
	22	0,8	0,629	8,50

Çizelge 3.21'in devamı

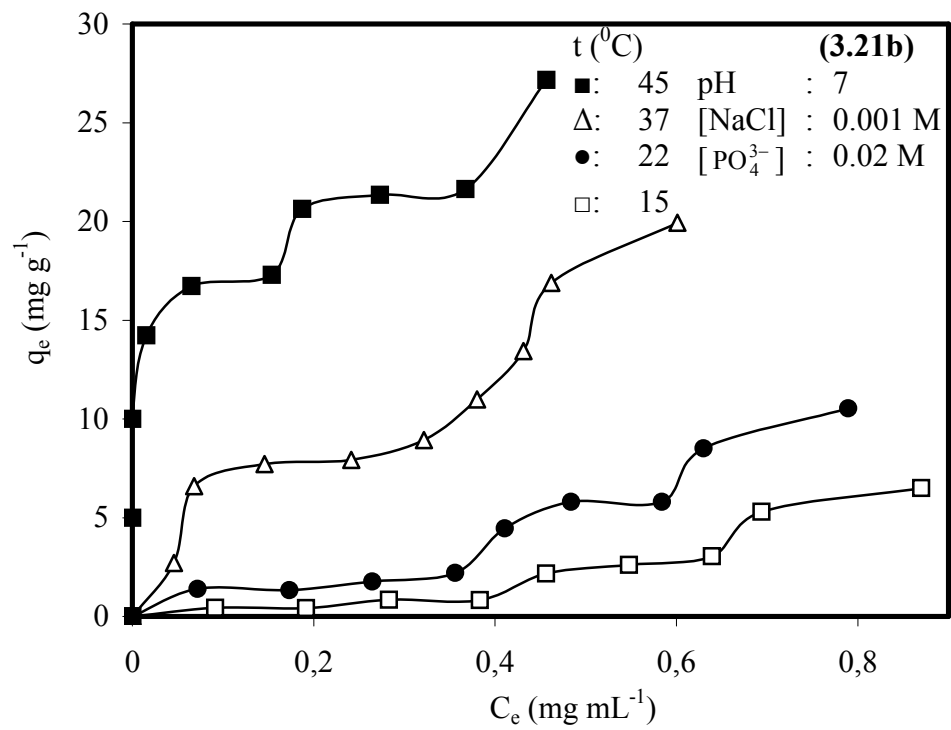
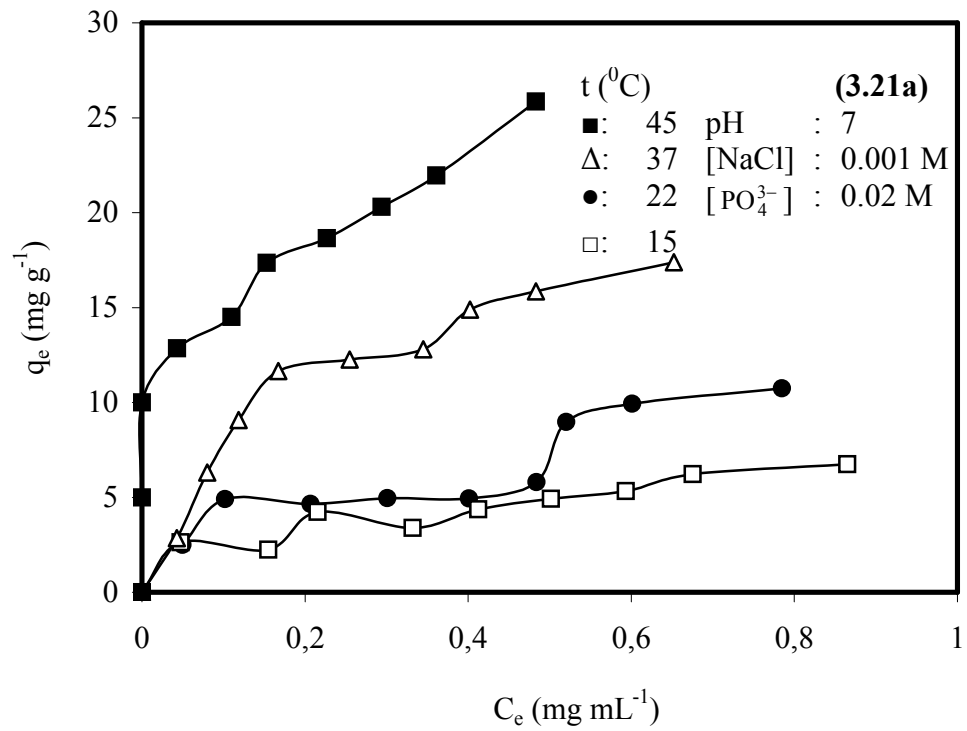
	22	1,0	0,789	10,53
Genleşmiş perlit	37	0,1	0,046	2,70
	37	0,2	0,068	6,60
	37	0,3	0,145	7,71
	37	0,4	0,241	7,92
	37	0,5	0,321	8,93
	37	0,6	0,380	10,99
	37	0,7	0,431	13,44
	37	0,8	0,462	16,89
	37	1,0	0,601	19,94
	Genleşmiş perlit	45	0,1	0,000
45		0,2	0,000	10,00
45		0,3	0,015	14,23
45		0,4	0,065	16,73
45		0,5	0,154	17,30
45		0,6	0,187	20,63
45		0,7	0,273	21,34
45		0,8	0,367	21,62
45		1,0	0,456	27,15
Kaolinit	15	0,1	0,027	12,101
	15	0,2	0,118	13,551
	15	0,3	0,228	11,958
	15	0,4	0,337	10,365
	15	0,5	0,438	10,294
	15	0,6	0,520	13,265
	15	0,7	0,566	22,324
	15	0,8	0,629	28,339
	15	1,0	0,800	33,333
Kaolinit	22	0,1	0,035	10,833
	22	0,2	0,115	14,160
	22	0,3	0,200	16,523
	22	0,4	0,292	17,973

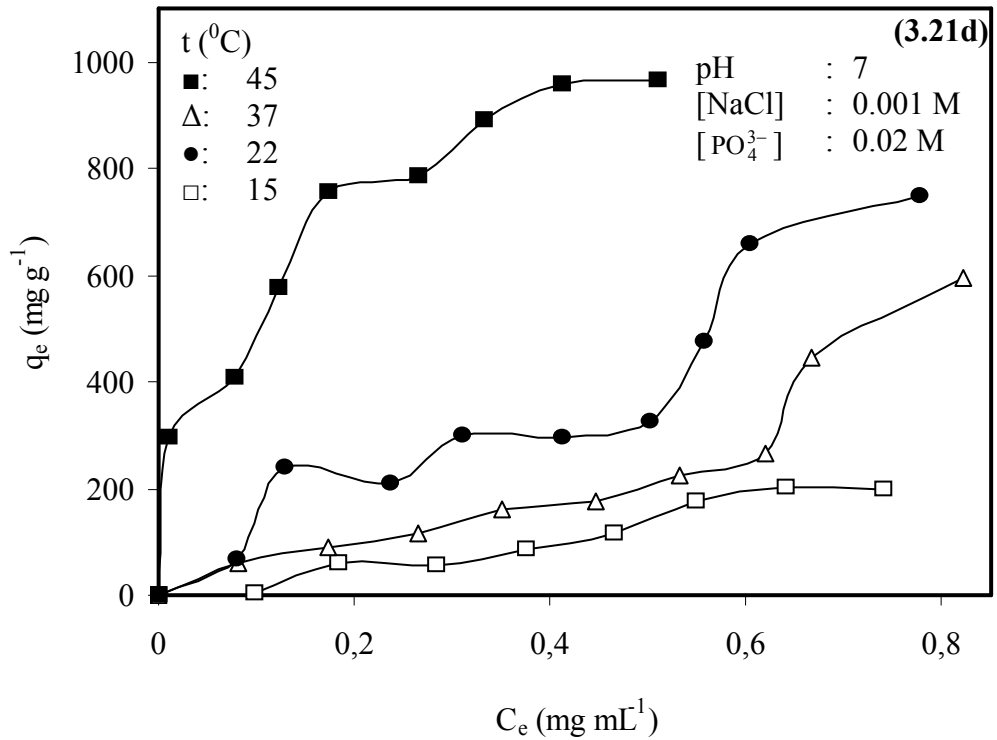
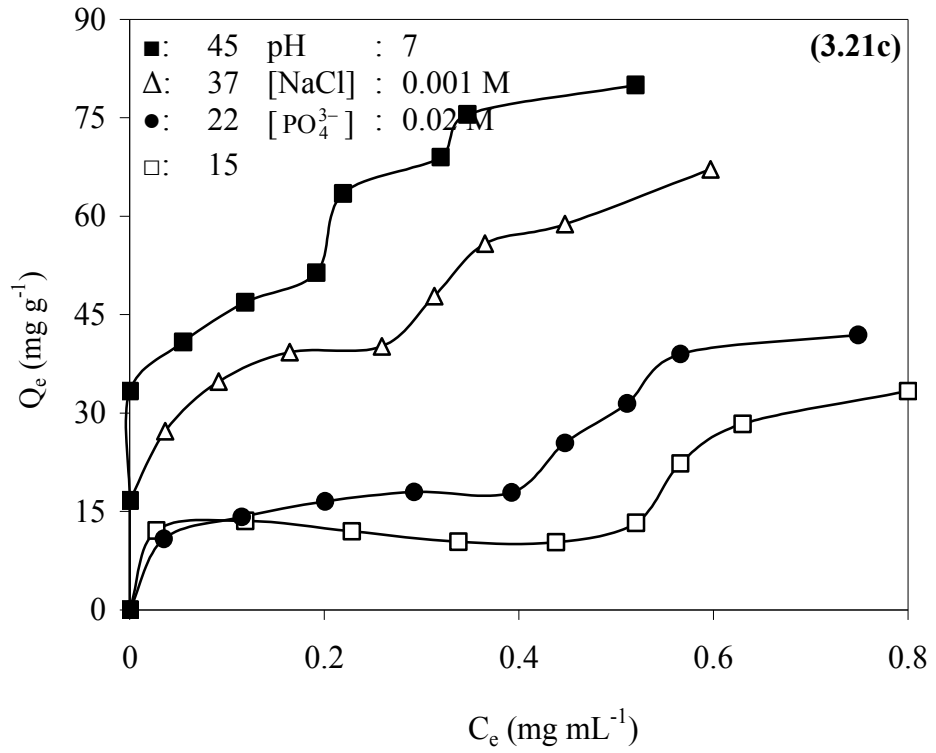
Çizelge 3.21'in devamı

	22	0,5	0,392	17,902
	22	0,6	0,447	25,439
	22	0,7	0,511	31,454
	22	0,8	0,566	38,990
	22	1,0	0,748	41,891
Kaolinit	37	0,1	0,000	16,666
	37	0,2	0,036	27,246
	37	0,3	0,091	34,783
	37	0,4	0,164	39,276
	37	0,5	0,259	40,166
	37	0,6	0,313	47,833
	37	0,7	0,365	55,800
	37	0,8	0,447	58,772
	37	1,0	0,597	67,166
Kaolinit	45	0,1	0,000	16,666
	45	0,2	0,000	33,333
	45	0,3	0,055	40,833
	45	0,4	0,118	46,885
	45	0,5	0,191	51,378
	45	0,6	0,219	63,480
	45	0,7	0,319	63,408
	45	0,8	0,346	75,510
	45	1	0,520	80,000
Sepiyolit	15	0,1	0,098	4,333
	15	0,2	0,182	58,006
	15	0,3	0,283	56,576
	15	0,4	0,374	85,576
	15	0,5	0,465	114,580
	15	0,6	0,547	174,016
	15	0,7	0,639	203,020
	15	0,8	0,740	200,000
	15	1	-	-

Çizelge 3.21'in devamı

Sepiyolit	22	0,1	0,082	59,436
	22	0,2	0,173	88,440
	22	0,3	0,265	115,333
	22	0,4	0,351	162,000
	22	0,5	0,447	175,446
	22	0,6	0,531	226,333
	22	0,7	0,620	266,666
	22	0,8	0,666	445,053
	22	1,0	0,821	594,356
Sepiyolit	37	0,1	0,080	66,666
	37	0,2	0,127	240,603
	37	0,3	0,237	208,740
	37	0,4	0,310	298,610
	37	0,5	0,410	297,180
	37	0,6	0,502	326,180
	37	0,7	0,556	476,916
	37	0,8	0,602	658,083
	37	1,0	0,776	746,523
Sepiyolit	45	0,1	0,011	296,666
	45	0,2	0,078	406,666
	45	0,3	0,164	452,203
	45	0,4	0,173	755,106
	45	0,5	0,264	784,106
	45	0,6	0,332	891,666
	45	0,7	0,412	958,333
	45	0,8	0,510	966,000





Şekil 3.21 Kil mineralleri yüzeyinde kazeinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi  
(a) Doğal perlit, (b) Genleşmiş perlit, (c) Kaolinit ve (d) Sepiyolit

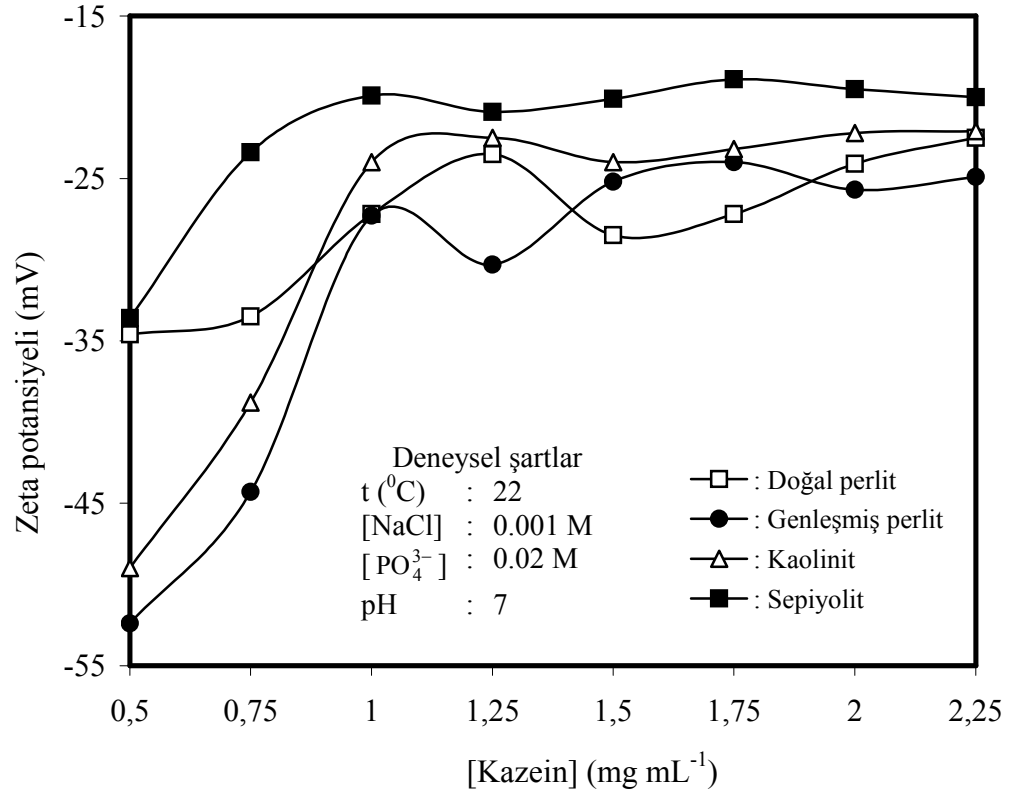


### 3.3.2.3 Kil Süspansiyonlarının Zeta Potansiyeline Kazein Derişiminin Etkisi

22 C<sup>0</sup> de, 0,02 M fosfat, 0,001 M NaCl çözeltilisi içerisindeki kil örneklerinin zeta potansiyelinin kazein derişimi ile değişimi incelenmiştir. Deneysel veriler Çizelge 3.22’de verilerek Şekil 3.22’de grafik edilmiştir. Deneysel sonuçlar artan kazein konsantrasyonu ile kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin mutlak değer olarak azaldığını göstermektedir.

Çizelge 3.22 Kil süspansiyonlarının zeta potansiyelinin kazein derişimi ile değişimine ait deneysel veriler

Kazein derişimi (mg mL <sup>-1</sup> )	Zeta potansiyeli (mV)			
	Sepiyolit	Kaolinit	Genleşmiş perlit	Doğal perlit
0,50	-33,6	-49,0	-52,4	-34,6
0,75	-23,4	-38,8	-44,3	-33,5
1,00	-19,9	-24,0	-27,3	-27,2
1,25	-20,9	-22,5	-30,3	-23,5
1,50	-20,1	-24,0	-25,2	-28,5
1,75	-18,9	-23,2	-24,0	-27,2
2,00	-19,5	-22,2	-25,7	-24,1
2,25	-20,0	-22,1	-24,9	-22,5



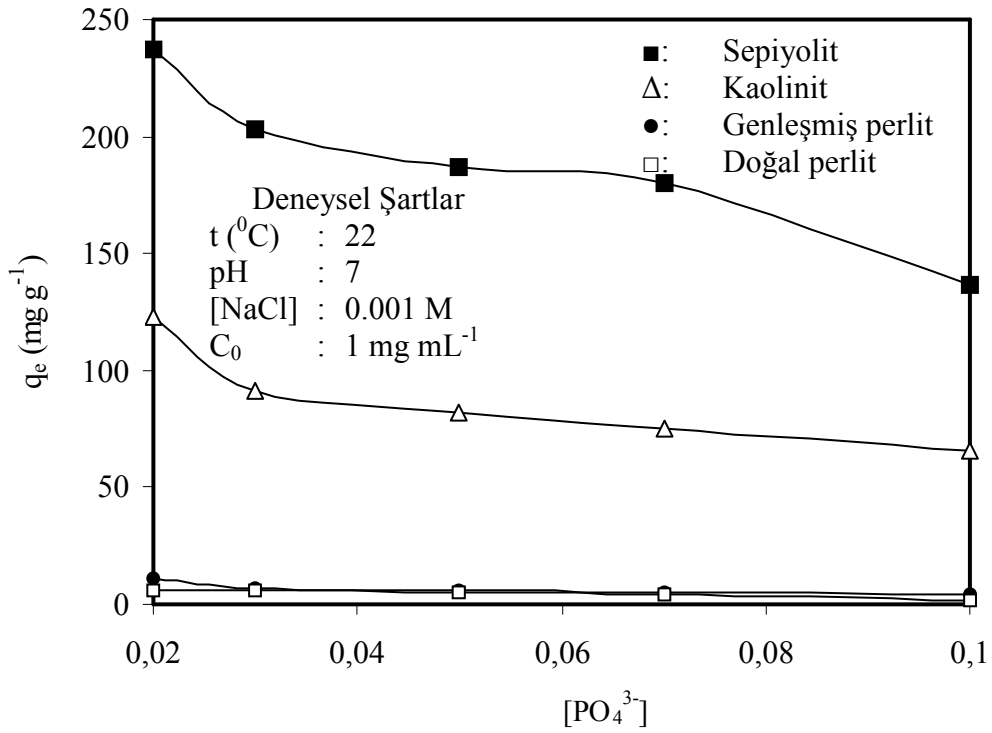
Şekil 3.22 Kil süspansiyonlarının zeta potansiyelinin kazein derişimi ile değişimi

### 3.3.2.4 Farklı $\text{PO}_4^{3-}$ İyonu Derişimindeki Çözeltilerde Kazein Adsorpsiyonu

$22^{\circ}\text{C}$  ve pH 7'de 0,001 M NaCl çözeltisi içinde  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  başlangıç derişiminde hazırlanan kazein çözeltisinin kil mineralleri yüzeyine adsorpsiyonu, fosfat derişiminin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.23'de verilerek Şekil 3.23'de grafik edilmiştir. Kazein biyomolekülünün adsorpsiyonunun artan  $\text{PO}_4^{3-}$  iyonu derişimi ile azaldığı bulundu.

Çizelge 3.23 Kil örnekleri yüzeyinde kazein adsorpsiyonuna  $\text{PO}_4^{3-}$  iyonunun etkisi

[ $\text{PO}_4^{3-}$ ] (M)	Kil yüzeyine adsorbe edilen kazein miktarı $q_e$ (mg kazein / g adsorbent)			
	Sepiyolit	Kaolinit	Genleşmiş perlit	Doğal perlit
0,02	236,97	122,85	10,87	6,31
0,03	202,74	90,89	7,22	5,85
0,05	186,76	81,76	5,85	4,94
0,07	179,91	74,92	5,39	4,02
0,10	136,54	65,79	4,48	1,74



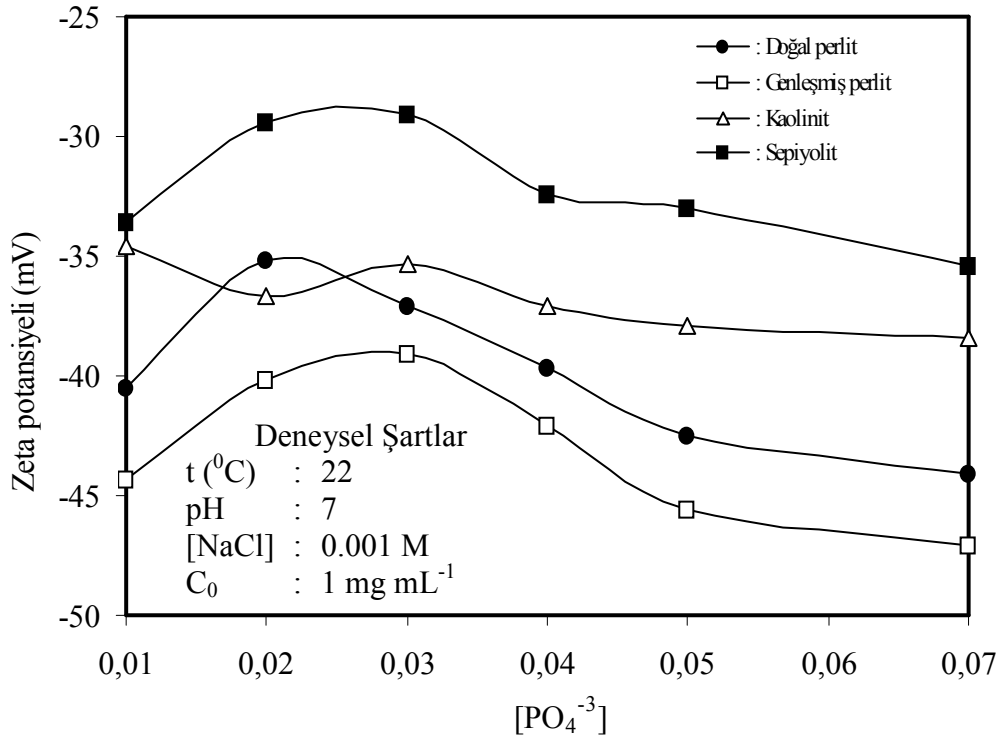
Şekil 3.23 Kil örnekleri yüzeyinde kazein adsorpsiyonuna  $\text{PO}_4^{3-}$  iyon derişiminin etkisi

### 3.3.2.5 Kazein-Kil Süspansiyonlarının Zeta Potansiyellerinin $PO_4^{3-}$ İyon Derişimi İle Değişimi

pH 7 ve 22  $^{\circ}C$ 'de 0.001 M NaCl çözeltisi içerisinde hazırlanan 1,0 mg mL $^{-1}$  derişiminde kazein içeren kil süspansiyonlarının zeta potansiyelinin farklı  $PO_4^{3-}$  derişimi ile değişimi incelenmiştir. Deneysel sonuçlar Çizelge 3.24'de verilerek Şekil 3.24'de grafik edilmiştir. Deneysel veriler ve şekilden de görüldüğü gibi  $PO_4^{3-}$  iyonu derişimindeki artma ile süspansiyonların zeta potansiyellerinin artan  $PO_4^{3-}$  iyonu derişimi ile azaldığı bulundu.

Çizelge 3.24 Kazein-kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin  $PO_4^{3-}$  iyonu derişimi ile değişimine ait deneysel veriler

[ $PO_4^{3-}$ ] (M)	Zeta potansiyeli (mV)			
	Sepiyolit	Kaolinit	Genleşmiş perlit	Doğal perlit
0,01	-33,6	-34,6	-40,5	-44,3
0,02	-29,4	-36,7	-35,2	-40,2
0,03	-29,1	-35,3	-37,1	-39,1
0,04	-32,4	-37,1	-39,7	-42,1
0,05	-33,0	-37,9	-42,5	-45,6
0,07	-35,4	-38,4	-44,1	-47,1



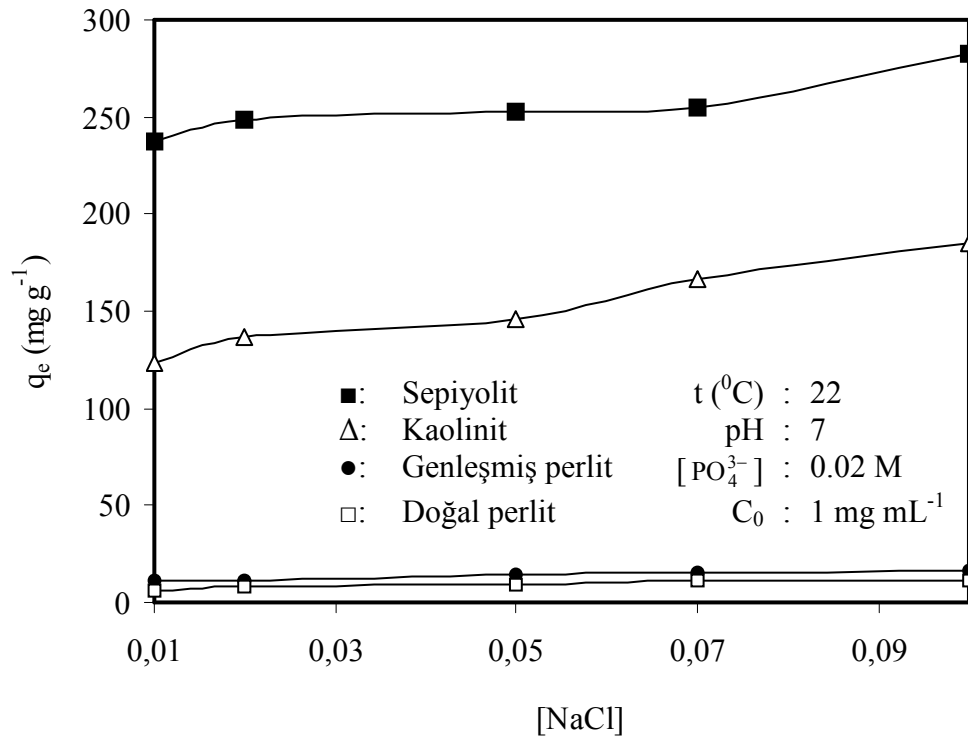
Şekil 3.24 Kazein-kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin  $\text{PO}_4^{3-}$  iyon derişimi ile değişimi

### 3.3.2.6 Farklı NaCl Derişimindeki Çözeltilerde Kazein Adsorpsiyonu

Kil örnekleri yüzeyinde serum albüminin adsorpsiyonuna NaCl derişiminin etkisi  $22^\circ\text{C}$  , pH 7,  $0,02 \text{ M PO}_4^{3-}$  çözeltisi içerisinde incelendi. Farklı NaCl derişimindeki çözeltilerde kazein adsorpsiyonu ait deneysel veriler Çizelge 3.24'de verilerek Şekil 3.25'de grafik edilmiştir. Deneysel sonuçlar serum albüminin kil örnekleri yüzeyinde adsorpsiyonunun artan NaCl derişimi ile arttığını göstermektedir.

Çizelge 3.25 Kil örnekleri yüzeyinde kazein adsorpsiyonuna NaCl derişiminin etkisi

[NaCl] (M)	Kil yüzeyine adsorbe edilen kazein miktarı $q_e$ (mg kazein / g adsorbent) $\times 10^{-2}$			
	Sepiyolit	Kaolinit	Genleşmiş perlit	Doğal perlit
0,01	236,97	122,85	10,87	6,31
0,02	248,39	136,54	11,78	8,13
0,05	252,95	145,67	14,07	9,50
0,07	255,23	166,22	15,44	10,87
0,10	282,62	184,48	16,35	11,78



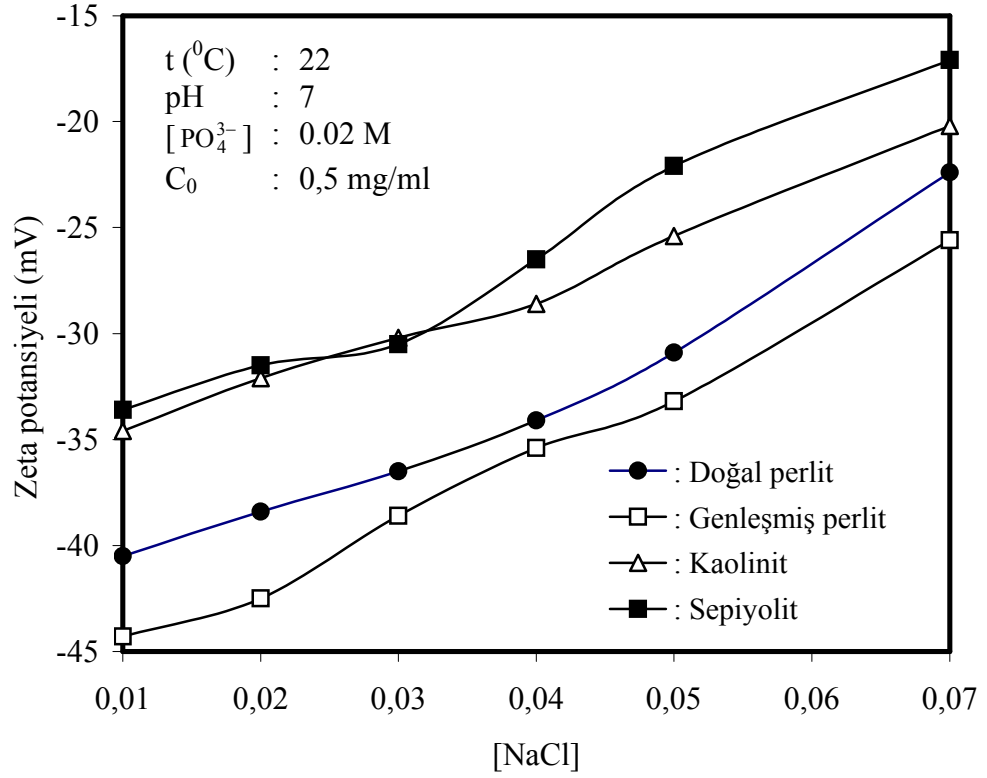
Şekil 3.25 Kil örnekleri yüzeyinde kazein adsorpsiyonunun NaCl derişimi ile değişimi

### 3.3.2.7 Kazein-Kil Süspansiyonlarının Zeta Potansiyellerinin NaCl Derişimi İle Değişimi

pH 7 ve 22 °C’de 0.02 M PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> çözeltisi içerisinde hazırlanan 1,0 mg mL<sup>-1</sup> konsantrasyonunda kazein içeren kil süspansiyonlarının zeta potansiyelinin farklı PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> derişimi ile değişimi incelenmiştir. Deneysel sonuçlar Çizelge 3.26’da verilerek Şekil 3.26’da grafik edilmiştir. Deneysel verilerden görüldüğü gibi kazein-kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin artan NaCl derişimi ile arttığı bulundu.

Çizelge 3.26 Kazein-kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin NaCl derişimi ile değişimine ait deneysel veriler

[NaCl] (M)	Zeta potansiyeli (mV)			
	Sepiyolit	Kaolinit	Genleşmiş perlit	Doğal perlit
0,01	-33,6	-34,6	-44,3	-40,5
0,02	-31,5	-32,1	-42,5	-38,4
0,03	-30,5	-30,2	-38,6	-36,5
0,04	-26,5	-28,6	-35,4	-34,1
0,05	-22,1	-25,4	-33,2	-30,9
0,07	-17,1	-20,2	-25,6	-22,4



Şekil 3.26 Kazein-kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin NaCl derişimi ile değişimi

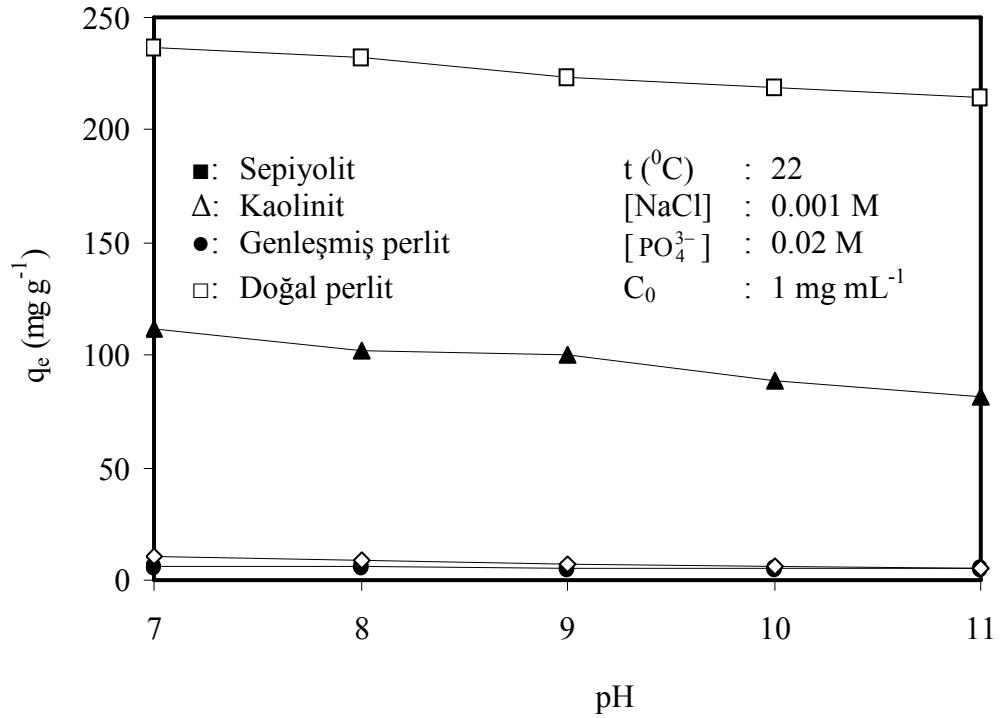
### 3.3.2.8 Kazein Adsorpsiyonuna Denge pH'sının Etkisi

1,0 mg mL<sup>-1</sup> derişimindeki kazeinin kil örnekleri yüzeyine adsorpsiyonunda denge pH'sının etkisi 22<sup>0</sup>C , 0,001 M NaCl ve 0,02 M PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> çözeltileri içerisinde incelendi. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.27'de verilerek Şekil 3.27'de grafik edilmiştir. Deneysel veriler ve şekilden de görüldüğü gibi pH 7 civarında tüm kil mineralleri için kazein biyomolekülünün adsorpsiyonunun maksimum olduğu bulundu.



Çizelge 3.27 Kil örnekleri yüzeyinde kazeinin adsorpsiyonuna denge pH'sının etkisine ait deneysel veriler

Kil örneği							
Sepiyolit		Kaolinit		Genleşmiş perlit		Doğal perlit	
pH	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	pH	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	pH	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	pH	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )
6,9	236,97	7,1	111,44	7,1	10,87	7,3	6,20
8,2	232,41	8,2	102,31	7,9	8,59	8,2	5,81
8,9	223,28	8,8	100,02	8,8	6,76	9,4	5,58
9,9	218,71	10,1	88,62	9,9	6,00	9,8	5,50
10,8	214,15	11,2	81,76	10,8	5,45	10,7	5,15



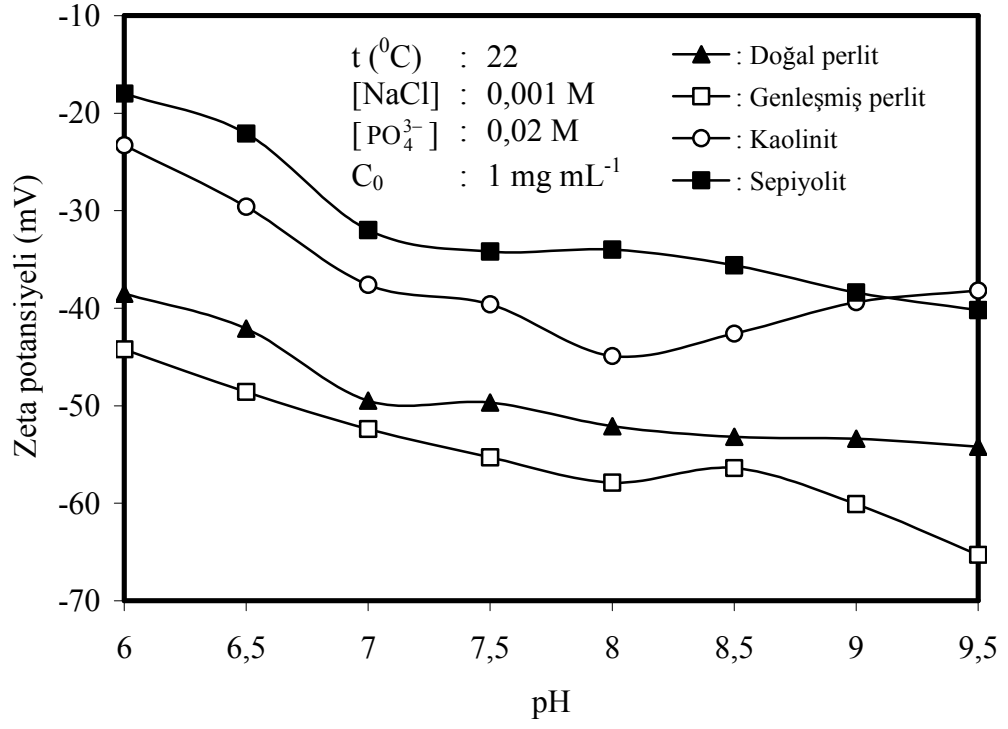
Şekil 3.27 Kil örnekleri yüzeyinde kazeinin adsorpsiyonuna denge pH'sının etkisi

### 3.3.2.9 Kazein-Kil Süspansiyonlarının Zeta Potansiyeline Denge pH'sının Etkisi

1,0 mg mL<sup>-1</sup> kazein konsantrasyonundaki kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin denge pH'sı ile değişimi 22<sup>0</sup>C , 0.001 M NaCl, 0,02 M PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> çözeltileri içerisinde incelendi. Deneysel veriler Çizelge 3.28'de verilerek Şekil 3.28'de grafik edilmiştir. Deneysel veriler ve şekilden de görüldüğü gibi pH'nın artışı ile zeta potansiyellerinin negatif değerlerinin de arttığı bulundu.

Çizelge 3.28 Kazein-kil süspansiyonlarının zeta potansiyeline denge pH'sının etkisini gösteren deneysel veriler

Kil örneği							
Sepiyolit		Kaolinit		Genleşmiş perlit		Doğal perlit	
pH	Z.P (mV)	pH	Z.P (mV)	pH	Z.P (mV)	pH	Z.P (mV)
6,0	-18,0	6,1	-23,3	6,0	-44,2	6,0	-38,5
6,4	-22,1	6,5	-29,6	6,5	-48,6	6,5	-42,1
7,2	-32,0	7,1	-37,6	7,0	-52,4	7,1	-49,5
7,6	-34,2	7,5	-39,6	7,5	-55,3	7,5	-49,7
8,1	-34,0	7,9	-44,9	8,1	-57,9	8,0	-52,1
8,5	-35,6	8,5	-42,6	8,5	-56,4	8,5	-53,2
9,2	-38,4	9,1	-39,4	9,1	-60,1	8,9	-53,4
9,5	-40,2	9,5	-38,2	9,5	-65,3	9,5	-54,2



Şekil 3.28 Kazein-kil süspansiyonlarının zeta potansiyeline denge pH'sının etkisi.

### 3.3.3 Katalaz Biyomolekülü İle Yapılan Çalışmalar

#### 3.3.3.1 Zamanın Etkisi

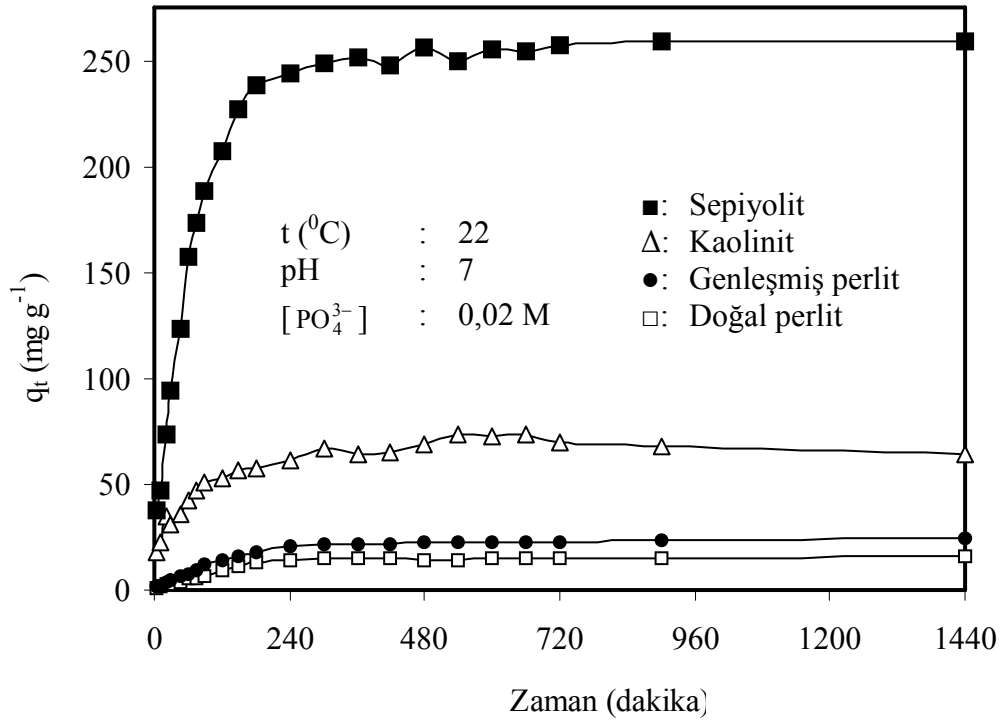
22<sup>0</sup>C ve pH 7’de 0,02 M PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> çözeltisi içinde 1 mg mL<sup>-1</sup> başlangıç derişiminde hazırlanan katalaz çözeltisinin kil mineralleri yüzeyine adsorpsiyonu, zamanın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.29’da verilerek Şekil 3.29’da grafik edilmiştir. Deneysel veriler ve şekilden de görüldüğü gibi sepiyolit, kaolinit ve her iki perlit örneği yüzeyinde katalaz biyomolekülünün adsorpsiyonu için denge sürelerinin 3 saat olduğu bulundu.

Çizelge 3.29 Kil mineralleri yüzeyinde katalaz adsorpsiyonunun zamanla değişimine ait deneysel veriler

Zaman (dk)	Kil yüzeyine adsorbe edilen katalaz miktarı q <sub>t</sub> (mg katalaz / g adsorbent)			
	Sepiyolit	Kaolinit	Genleşmiş perlit	Doğal perlit
5	37,4	17,8	1,8	1,2
10	46,6	22,2	2,3	1,5
20	73,3	34,9	3,6	2,4
30	94,2	30,7	4,7	3,1
45	123,2	36,2	6,1	4,1
60	156,8	42,5	7,8	5,2
75	173,5	47,2	9,7	5,8
90	188,5	51,1	11,7	7,0
120	207,5	52,7	14,2	9,0
150	227,4	56,6	16,2	11,6
180	237,8	57,4	18,3	13,1
240	243,9	61,3	20,4	14,5
300	248,2	66,8	21,3	14,9
360	251,7	64,5	21,5	14,6
420	247,3	65,3	21,7	14,7

Çizelge 3.29'un devamı

480	256,0	68,4	22,8	14,5
540	250,0	73,1	23,0	14,5
600	255,1	72,3	22,8	15,0
660	254,2	73,1	23,0	14,7
720	256,8	70,0	22,8	14,8
900	258,6	67,6	23,4	14,8
1440	258,6	63,8	24,0	15,8



Şekil 3.29 Kil mineralleri yüzeyinde katalaz adsorpsiyonunun zamanla değişimi

### 3.3.3.2 Sıcaklığın Etkisi

Kil mineralleri yüzeyine katalazın adsorpsiyonuna çözelti sıcaklığının etkisi pH 7’de ve 0,02 M  $PO_4^{3-}$  çözeltileri içerisinde 15, 22, 37 ve 45<sup>0</sup>C’de incelendi. Deneysel veriler Çizelge 3.30’da verilerek Şekil 3.30’da grafik edilmiştir. Deneysel sonuçlardan görüldüğü gibi artan sıcaklıkla kil örnekleri yüzeyinde katalazın adsorpsiyonunun arttığı bulundu.

Çizelge 3.30 Kil mineralleri yüzeyinde katalazın adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini gösteren deneysel veriler

Örnek	t (°C)	C <sub>0</sub> (mg mL <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg mL <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
Doğal perlit	15	0,1	0,093	1,230
	15	0,2	0,191	1,694
	15	0,3	0,293	1,361
	15	0,4	0,392	1,490
	15	0,5	0,493	1,364
	15	0,6	0,592	1,503
	15	0,7	0,693	1,350
	15	0,8	0,790	1,821
	15	1,0	0,990	1,802
Doğal perlit	22	0,1	0,093	1,400
	22	0,2	0,190	1,812
	22	0,3	0,292	1,580
	22	0,4	0,389	2,130
	22	0,5	0,489	2,200
	22	0,6	0,587	2,447
	22	0,7	0,689	2,193
	22	0,8	0,788	2,330
	22	1,0	0,985	2,943
Doğal perlit	37	0,1	0,090	1,900
	37	0,2	0,184	3,130
	37	0,3	0,280	3,920

Çizelge 3.30'un devamı

Doğal perlit	37	0,4	0,379	4,150
	37	0,5	0,475	4,940
	37	0,6	0,574	5,150
	37	0,7	0,673	5,250
	37	0,8	0,770	5,960
Doğal perlit	45	0,1	0,091	1,785
	45	0,2	0,188	2,380
	45	0,3	0,287	2,424
	45	0,4	0,386	2,770
	45	0,5	0,483	3,213
	45	0,6	0,580	3,903
	45	0,7	0,676	4,711
	45	0,8	0,772	5,480
	45	1,0	0,969	6,013
Genleşmiş perlit	15	0,1	0,094	1,010
	15	0,2	0,189	2,080
	15	0,3	0,288	2,384
	15	0,4	0,385	2,956
	15	0,5	0,484	3,200
	15	0,6	0,581	3,790
	15	0,7	0,683	3,334
	15	0,8	0,782	3,513
	15	1,0	0,980	3,848
Genleşmiş perlit	22	0,1	0,092	1,520
	22	0,2	0,187	2,403
	22	0,3	0,286	2,720
	22	0,4	0,381	3,782
	22	0,5	0,479	4,020
	22	0,6	0,579	4,179
	22	0,7	0,681	3,760
	22	0,8	0,781	3,788
	22	1,0	0,979	4,020

Çizelge 3.30'un devamı

Genleşmiş perlit	37	0,1	0,091	1,760
	37	0,2	0,187	2,580
	37	0,3	0,284	3,140
	37	0,4	0,375	4,806
	37	0,5	0,475	4,870
	37	0,6	0,573	5,202
	37	0,7	0,674	5,026
	37	0,8	0,769	6,188
	37	1,0	0,967	6,540
Genleşmiş perlit	45	0,1	0,090	1,920
	45	0,2	0,182	3,590
	45	0,3	0,278	4,250
	45	0,4	0,371	5,690
	45	0,5	0,470	5,920
	45	0,6	0,566	6,800
	45	0,7	0,662	7,480
	45	0,8	0,760	7,910
	45	1,0	0,960	8,012
Kaolinit	15	0,1	0,031	23,000
	15	0,2	0,060	46,486
	15	0,3	0,161	46,120
	15	0,4	0,298	33,949
	15	0,5	0,354	48,536
	15	0,6	0,412	62,335
	15	0,7	0,537	54,100
	15	0,8	0,589	70,260
	15	1,0	0,785	71,500
Kaolinit	22	0,1	0,010	30,000
	22	0,2	0,015	61,600
	22	0,3	0,114	61,859
	22	0,4	0,208	63,854
	22	0,5	0,236	87,884

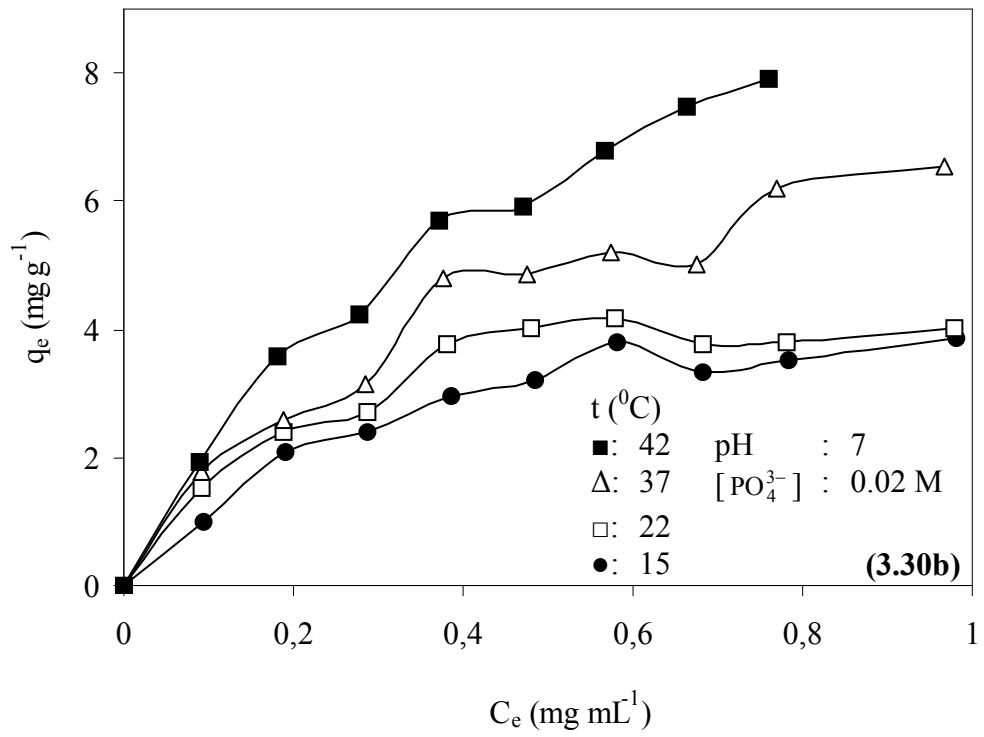
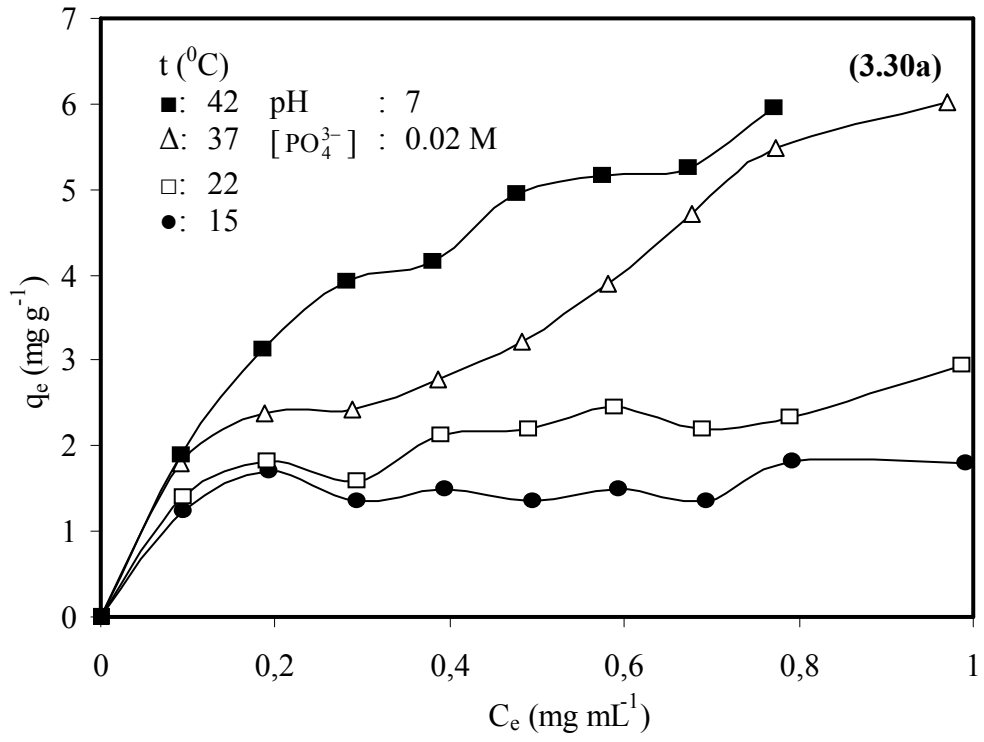


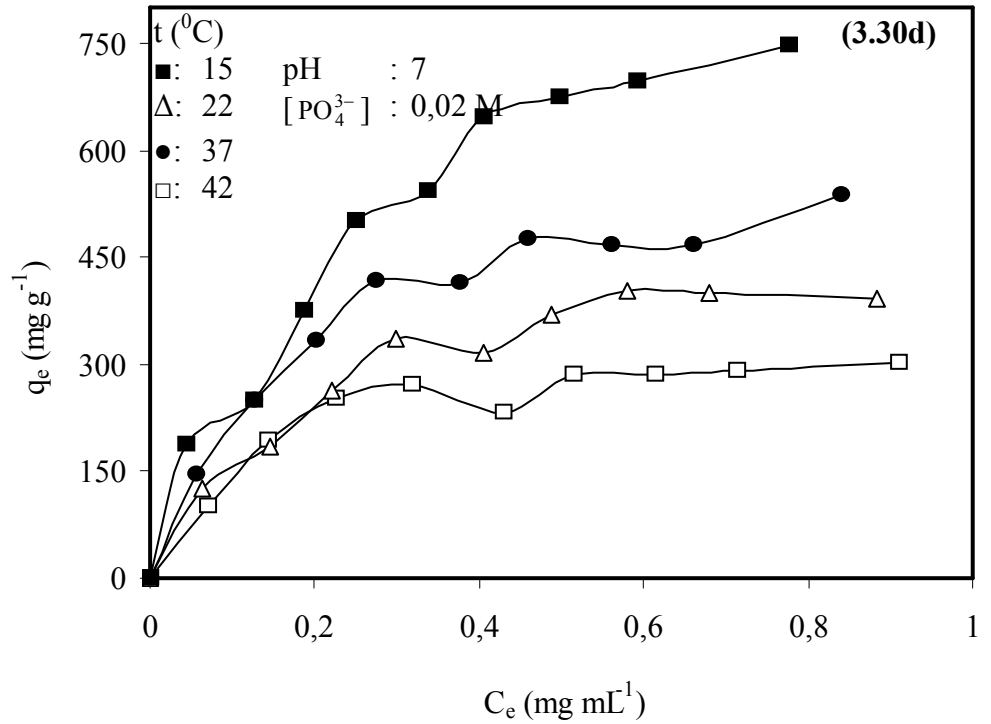
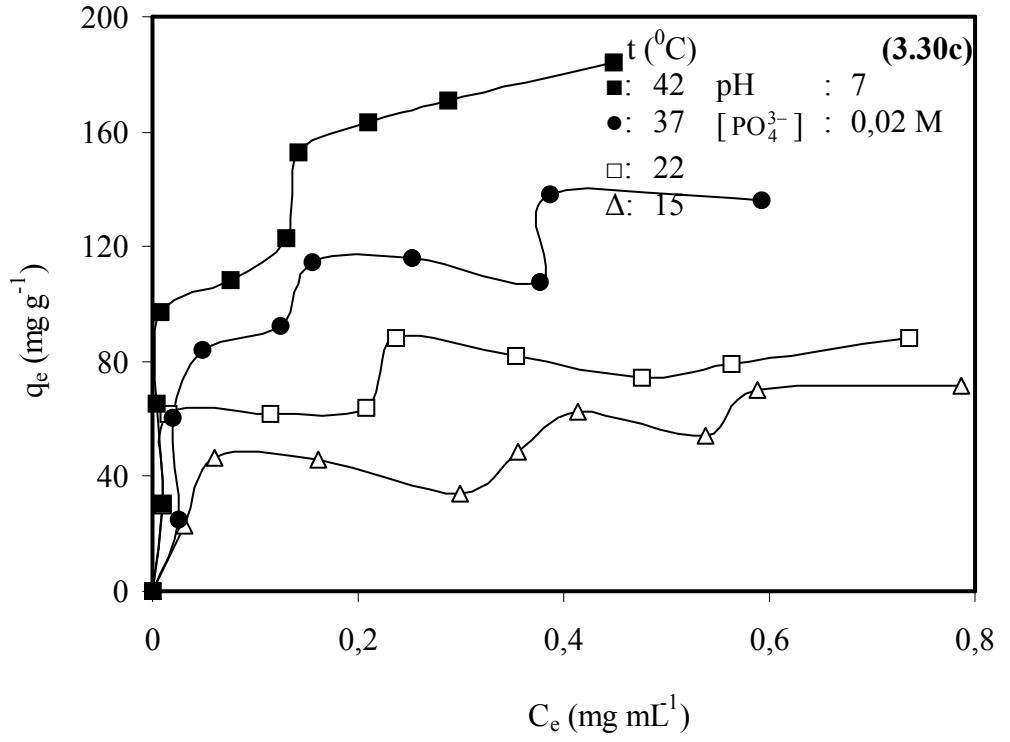
Çizelge 3.30'un devamı

	22	0,6	0,353	82,009
	22	0,7	0,476	74,561
	22	0,8	0,563	78,917
	22	1,0	0,736	87,994
Kaolinit	37	0,1	0,024	25,150
	37	0,2	0,019	60,215
	37	0,3	0,048	83,894
	37	0,4	0,123	92,185
	37	0,5	0,156	114,641
	37	0,6	0,252	115,849
	37	0,7	0,377	107,613
	37	0,8	0,386	137,939
	37	1,0	0,592	135,999
Kaolinit	45	0,1	0,009	30,214
	45	0,2	0,004	65,231
	45	0,3	0,007	97,400
	45	0,4	0,075	108,200
	45	0,5	0,131	123,121
	45	0,6	0,142	152,500
	45	0,7	0,210	163,300
	45	0,8	0,286	171,100
	45	1,0	0,448	183,900
Sepiyolit	15	0,1	0,070	100,100
	15	0,2	0,142	192,000
	15	0,3	0,224	251,052
	15	0,4	0,318	271,000
	15	0,5	0,430	233,000
	15	0,6	0,514	286,000
	15	0,7	0,614	285,000
	15	0,8	0,713	290,000
	15	1,0	0,909	303,000

Çizelge 3.30'un devamı

Sepiyolit	22	0,1	0,062	125,000
	22	0,2	0,144	185,075
	22	0,3	0,220	264,000
	22	0,4	0,299	335,000
	22	0,5	0,404	317,000
	22	0,6	0,488	370,288
	22	0,7	0,579	402,000
	22	0,8	0,680	400,000
	22	1,0	0,882	391,000
Sepiyolit	37	0,1	0,056	145,000
	37	0,2	0,125	250,000
	37	0,3	0,200	331,716
	37	0,4	0,275	416,000
	37	0,5	0,375	415,000
	37	0,6	0,457	474,561
	37	0,7	0,559	467,744
	37	0,8	0,659	466,829
	37	1,0	0,839	536,000
Sepiyolit	45	0,1	0,043	187,000
	45	0,2	0,125	250,000
	45	0,3	0,187	375,000
	45	0,4	0,250	500,000
	45	0,5	0,336	544,000
	45	0,6	0,405	647,000
	45	0,7	0,498	673,000
	45	0,8	0,591	696,000
	45	1,0	0,776	746,000





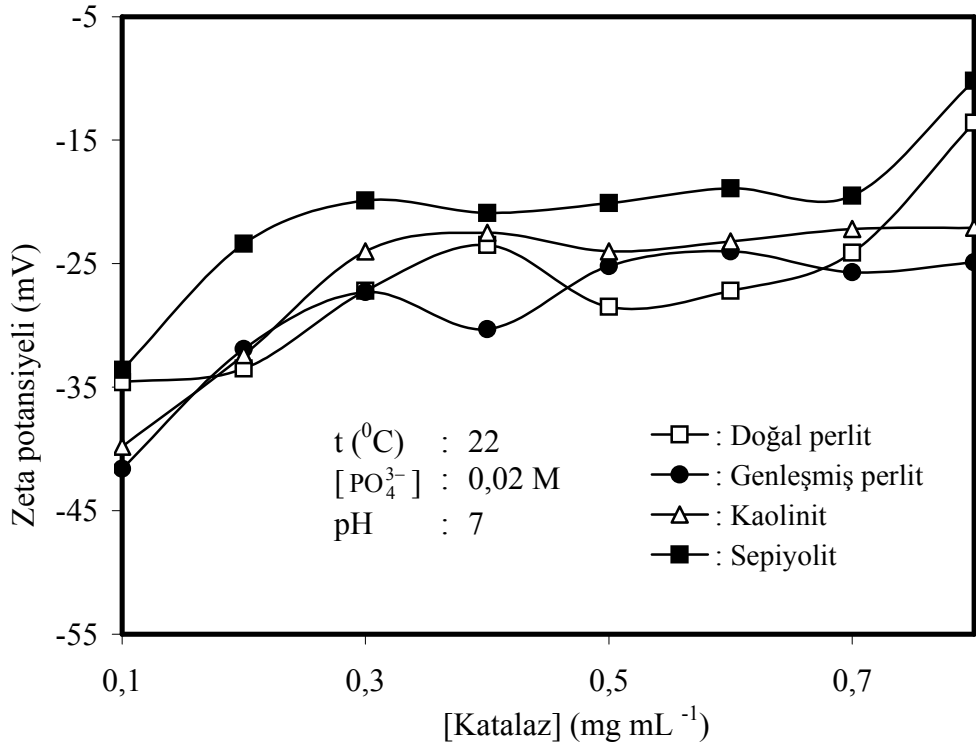
Şekil 3.30 Kil mineralleri yüzeyinde katalazın adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi;  
 (a) Doğal perlit, (b) Genleşmiş perlit, (c) Kaolinit ve (d) Sepiyolit

### 3.3.3.3 Kil Süspansiyonlarının Zeta Potansiyeline Katalaz Derişiminin Etkisi

pH 7’de, 22 C<sup>0</sup>’de ve 0.02 M fosfat çözeltisi içersindeki kil örneklerinin zeta potansiyelinin katalaz konsantrasyonu ile değişimi incelenmiştir. Deneysel veriler Çizelge 3.31’de verilerek Şekil 3.31’de grafik edilmiştir. Deneysel sonuçlar artan katalaz konsantrasyonu ile kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin mutlak değer olarak azaldığını göstermektedir.

Çizelge 3.31 Kil süspansiyonlarının zeta potansiyelinin katalaz konsantrasyonu ile değişimine ait deneysel veriler

Katalaz derişimi (mg mL <sup>-1</sup> )	Zeta potansiyeli (mV)			
	Sepiyolit	Kaolinit	Genleşmiş perlit	Doğal perlit
0,1	-33,6	-39,8	-41,6	-34,6
0,2	-23,4	-32,4	-31,9	-33,5
0,3	-19,9	-24,3	-27,3	-27,2
0,4	-20,9	-22,5	-30,3	-23,5
0,5	-20,1	-24,3	-25,2	-28,5
0,6	-18,9	-23,2	-24,1	-27,2
0,7	-19,5	-22,2	-25,7	-24,1
0,8	-10,2	-22,1	-24,9	-13,6



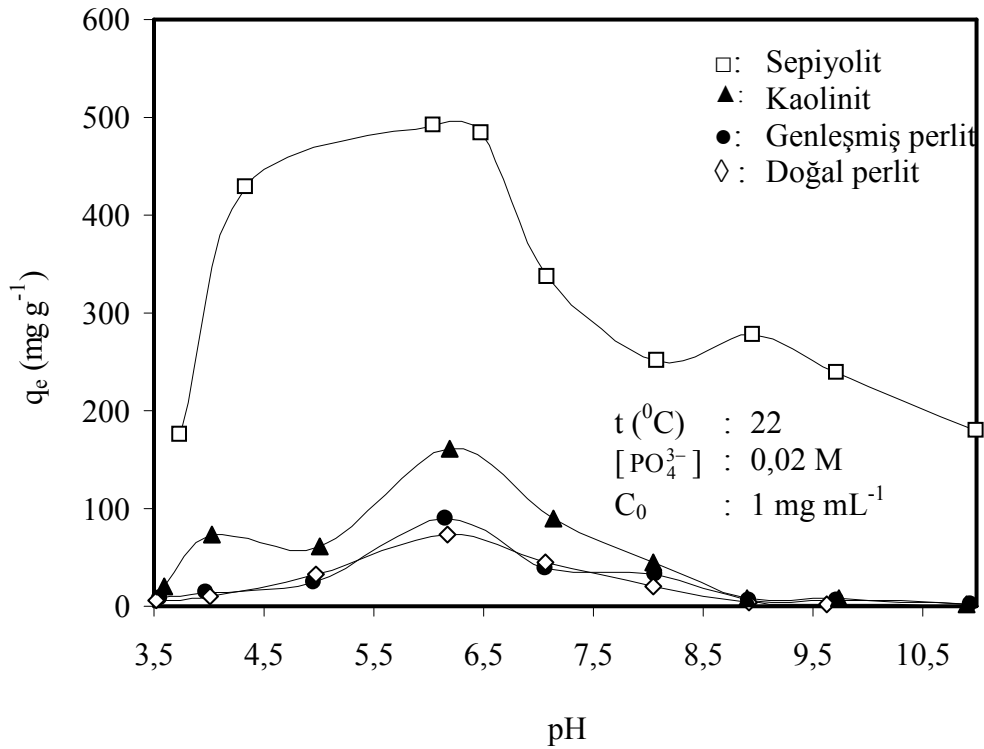
Şekil 3.31 Farklı katalaz derişimindeki çözeltilerde killerin zeta potansiyellerinin değişimi

### 3.3.3.4 Katalaz Adsorpsiyonuna Denge pH'sının Etkisi

1,0 mg mL<sup>-1</sup> konsantrasyonundaki katalazın kil örnekleri yüzeyine adsorpsiyonunda denge pH'sının etkisi 22<sup>0</sup>C , 0,02 M PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> çözeltileri içerisinde incelendi. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.32'de verilerek Şekil 3.32'de grafik edilmiştir. Deneysel veriler ve şekilden de görüldüğü gibi pH 6 civarında tüm kil mineralleri için katalaz biyomolekülünün adsorpsiyonunun maksimum olduğu bulundu.

Çizelge 3.32 Kil örnekleri yüzeyinde katalazın adsorpsiyonuna denge pH'sının etkisine ait deneysel veriler

Kil örneği							
Sepiyolit		Kaolinit		Genleşmiş perlit		Doğal perlit	
pH	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	pH	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	pH	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	pH	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )
3,74	175,375	3,60	20,571	3,55	8,318	3,52	5,563
4,34	428,000	4,02	73,298	3,98	13,433	4,01	10,285
6,05	492,130	5,01	60,706	4,96	25,238	4,97	32,320
6,49	484,260	6,19	161,438	6,15	89,375	6,17	72,456
7,09	336,704	7,14	89,824	7,07	39,009	7,06	44,125
8,08	250,137	8,06	44,967	8,07	32,714	8,05	20,909
8,97	277,681	8,90	8,766	8,93	5,957	8,92	3,989
9,73	238,333	9,74	7,192	9,72	5,563	9,64	1,235
11,00	179,310	10,91	1,684	10,95	1,629	11,02	0,448



Şekil 3.32 Kil örnekleri yüzeyinde katalazın adsorpsiyonuna denge pH'sının etkisi

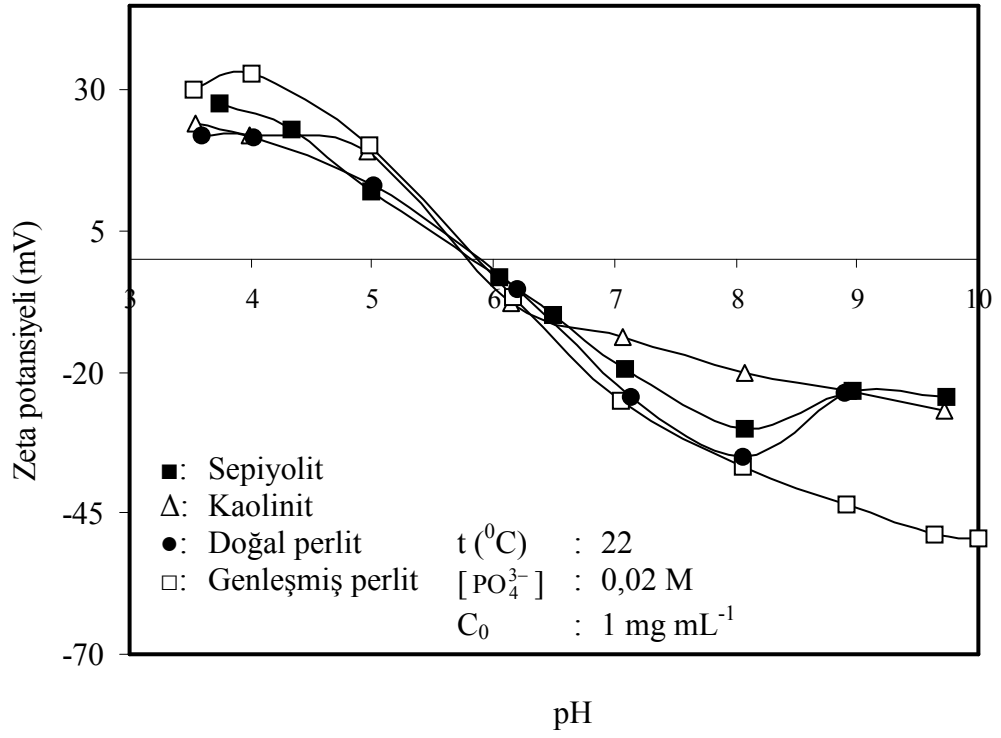
### 3.3.3.5 Katalaz-Kil Süspansiyonlarının Zeta Potansiyeline Denge pH'sının Etkisi

1,0 mg mL<sup>-1</sup> katalaz konsantrasyonundaki kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin denge pH'sı ile değişimi 22 °C'de ve 0,02 M PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> çözeltileri içerisinde incelendi. Deneysel veriler Çizelge 3.33'de verilerek Şekil 3.33'de grafik edilmiştir. Deneysel veriler ve şekilden de görüldüğü gibi katalaz-kil süspansiyonlarının pH 6 civarında izoelektrik noktaya sahip oldukları, bu izoelektrik noktadaki altında ve üzerinde sırasıyla zeta potansiyellerinin pozitif ve negatif olduğu bulundu.

Çizelge 3.33 Katalaz-kil süspansiyonlarının zeta potansiyeline denge pH'sının etkisini gösteren deneysel veriler

Kil örneği							
Sepiyolit		Kaolinit		Genleşmiş perlit		Doğal perlit	
pH	Z.P (mV)	pH	Z.P (mV)	pH	Z.P (mV)	pH	Z.P (mV)
3,6	22,0	3,7	27,6	3,5	30,0	3,5	24,2
4,0	21,8	4,3	23,0	4,0	33,0	3,9	22,1
5,0	13,2	5,0	12,0	4,9	20,2	4,9	19,0
6,1	-5,2	6,0	-3,2	6,1	-6,7	6,1	-7,6
7,1	-24,2	6,4	-10,0	7,0	-25,2	7,1	-13,6
8,0	-35,0	7,1	-19,3	8,0	-36,7	8,1	-20,0
8,9	-23,6	8,1	-30,1	8,9	-43,5	8,9	-23,4
-	-	8,9	-23,3	9,6	-48,6	9,7	-27,3
-	-	9,7	-24,4	10,0	-49,5	-	-





Şekil 3.33 Katalaz-kil süspansiyonlarının zeta potansiyeline denge pH'sının etkisini

### 3.3.4 Lizozim Biyomolekülü İle Yapılan Çalışmalar

#### 3.3.4.1 Zamanın Etkisi

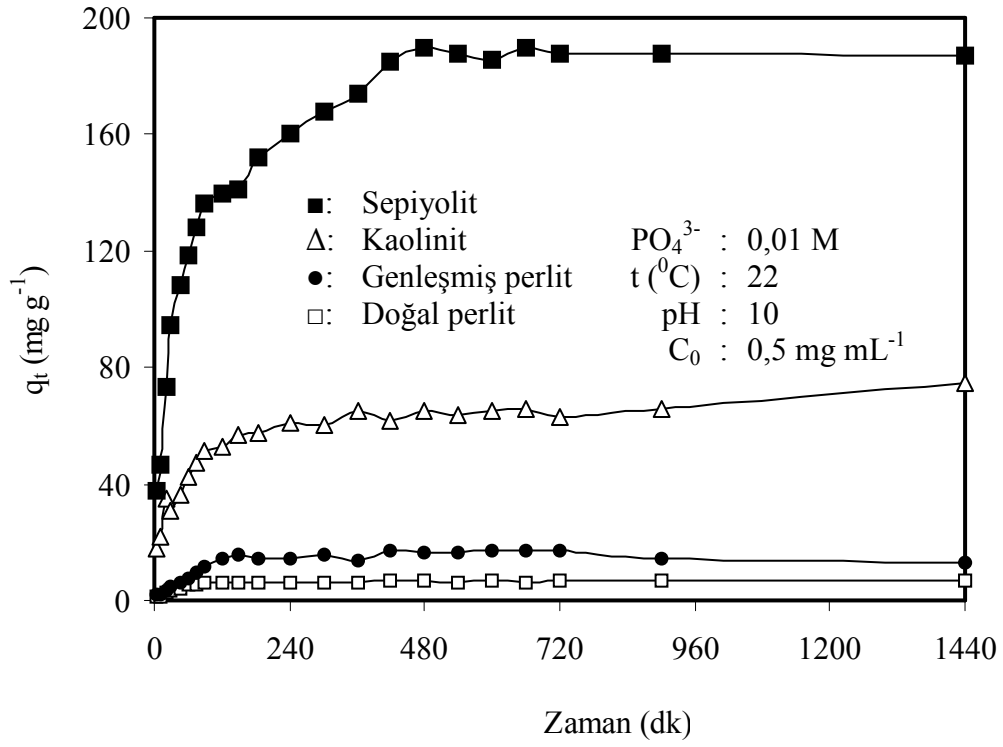
22 °C, pH 10 ve 0,01 M PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> çözeltisi içinde 0,5 mg mL<sup>-1</sup> başlangıç derişiminde hazırlanan lizozim çözeltisinin kil mineralleri yüzeyine adsorpsiyonu, zamanın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.34’de verilerek Şekil 3.34’de grafik edilmiştir. Deneysel veriler ve şekilden de görüldüğü gibi sepiyolit, kaolinit ve her iki perlit örneği yüzeyinde lizozim biyomolekülünün adsorpsiyonu için denge süreleri sırasıyla, 8, 6 ve 2 saat olarak bulundu.

Çizelge 3.34 Kil mineralleri yüzeyinde lizozim adsorpsiyonunun zamanla değişimine ait deneysel veriler

Zaman (dk)	Kil yüzeyine adsorbe edilen lizozim miktarı			
	q <sub>t</sub> (mg lizozim / g adsorbent)			
	Sepiyolit	Kaolinit	Genleşmiş perlit	Doğal perlit
5	37,4	17,8	1,8	1,2
10	46,6	22,2	2,3	1,5
20	73,3	34,9	3,6	2,4
30	94,2	30,7	4,7	3,1
45	108,1	36,2	6,1	4,1
60	118,5	42,5	7,8	5,2
75	128,0	47,2	9,7	5,8
90	136,6	51,1	11,7	6,0
120	140,0	52,7	14,2	6,0
150	141,0	56,6	15,6	6,2
183	152,2	57,4	14,7	6,2
240	160,0	61,3	14,7	6,3
300	167,8	60,0	15,6	6,2
360	173,8	64,9	13,8	6,4
420	185,1	61,4	17,3	6,5

Çizelge 3.34'ün devamı

480	190,0	64,9	16,4	6,5
540	187,7	64,0	16,4	6,3
600	185,9	64,9	17,3	6,8
660	189,4	65,7	17,3	6,2
720	187,7	63,1	17,3	6,8
900	187,7	65,7	14,7	6,8
1440	187,0	75,0	13,0	6,9



Şekil 3.34 Kil mineralleri yüzeyinde lizozim adsorpsiyonunun zamanla değişimi

### 3.3.4.2 Sıcaklığın Etkisi

Kil mineralleri yüzeyine lizozimin adsorpsiyonuna çözelti sıcaklığının etkisi pH 10'da ve 0,01 M  $\text{PO}_4^{3-}$  çözeltileri içerisinde 15, 22, 37 ve 45<sup>0</sup>C'de incelendi. Deneysel veriler Çizelge 3.35'de verilerek Şekil 3.35'de grafik edilmiştir. Deneysel sonuçlardan görüldüğü gibi artan sıcaklıkla kil örnekleri yüzeyinde lizozimin adsorpsiyonunun arttığı bulundu.

Çizelge 3.35 Kil örnekleri yüzeyinde lizozimin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini gösteren deneysel veriler

Örnek	t (°C)	C <sub>0</sub> (mg mL <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg mL <sup>-1</sup> )	Q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
Doğal perlit	15	0,025	0,013	0,570
	15	0,050	0,028	1,060
	15	0,075	0,048	1,320
	15	0,100	0,073	1,340
	15	0,125	0,096	1,420
	15	0,150	0,122	1,370
	15	0,175	0,145	1,460
	15	0,200	0,170	1,460
	15	0,250	0,220	1,500
Doğal perlit	22	0,025	0,000	1,250
	22	0,050	0,017	1,640
	22	0,075	0,036	1,910
	22	0,100	0,058	2,080
	22	0,125	0,075	2,490
	22	0,150	0,096	2,680
	22	0,175	0,114	3,030
	22	0,200	0,137	3,120
	22	0,250	0,182	3,380
Doğal perlit	37	0,025	0,005	0,100
	37	0,050	0,005	2,216
	37	0,075	0,017	2,880

Çizelge 3.35'in devamı

Doğal perlit	37	0,100	0,040	2,990
	37	0,125	0,061	3,160
	37	0,150	0,084	3,300
	37	0,175	0,102	3,630
	37	0,200	0,125	3,730
	37	0,250	0,165	4,240
Doğal perlit	45	0,025	0,000	1,224
	45	0,050	0,000	2,500
	45	0,075	0,008	3,350
	45	0,100	0,019	4,040
	45	0,125	0,039	4,280
	45	0,150	0,058	4,580
	45	0,175	0,076	4,950
	45	0,200	0,088	5,570
	45	0,250	-	-
Genleşmiş perlit	15	0,025	0,021	0,194
	15	0,050	0,036	0,690
	15	0,075	0,052	1,140
	15	0,100	0,066	1,684
	15	0,125	0,085	1,970
	15	0,150	0,104	2,280
	15	0,175	0,128	2,340
	15	0,200	0,152	2,380
	15	0,250	0,202	2,380
Genleşmiş perlit	22	0,025	0,012	0,650
	22	0,050	0,020	1,500
	22	0,075	0,034	2,030
	22	0,100	0,052	2,400
	22	0,125	0,075	2,500
	22	0,150	0,098	2,570

Çizelge 3.35'in devamı

	22	0,175	0,124	2,550
	22	0,200	0,148	2,560
	22	0,250	0,199	2,540
Genleşmiş perlit	37	0,025	0,002	1,124
	37	0,050	0,009	2,012
	37	0,075	0,026	2,436
	37	0,100	0,043	2,826
	37	0,125	0,064	3,021
	37	0,150	0,085	3,225
	37	0,175	0,110	3,214
	37	0,200	0,133	3,315
	37	0,250	0,179	3,501
Genleşmiş perlit	45	0,025	0,000	1,225
	45	0,050	0,003	2,325
	45	0,075	0,006	3,425
	45	0,100	0,013	4,315
	45	0,125	0,035	4,500
	45	0,150	0,051	4,921
	45	0,175	0,075	5,000
	45	0,200	0,098	5,100
	45	0,250	0,143	5,324
Kaolinit	15	0,025	0,006	12,500
	15	0,050	0,016	21,800
	15	0,075	0,030	29,500
	15	0,100	0,051	35,000
	15	0,125	0,074	37,000
	15	0,150	0,081	38,000
	15	0,175	0,102	46,720
	15	0,200	0,123	48,759
Kaolinit	22	0,025	0,000	8,100
	22	0,050	0,001	16,300

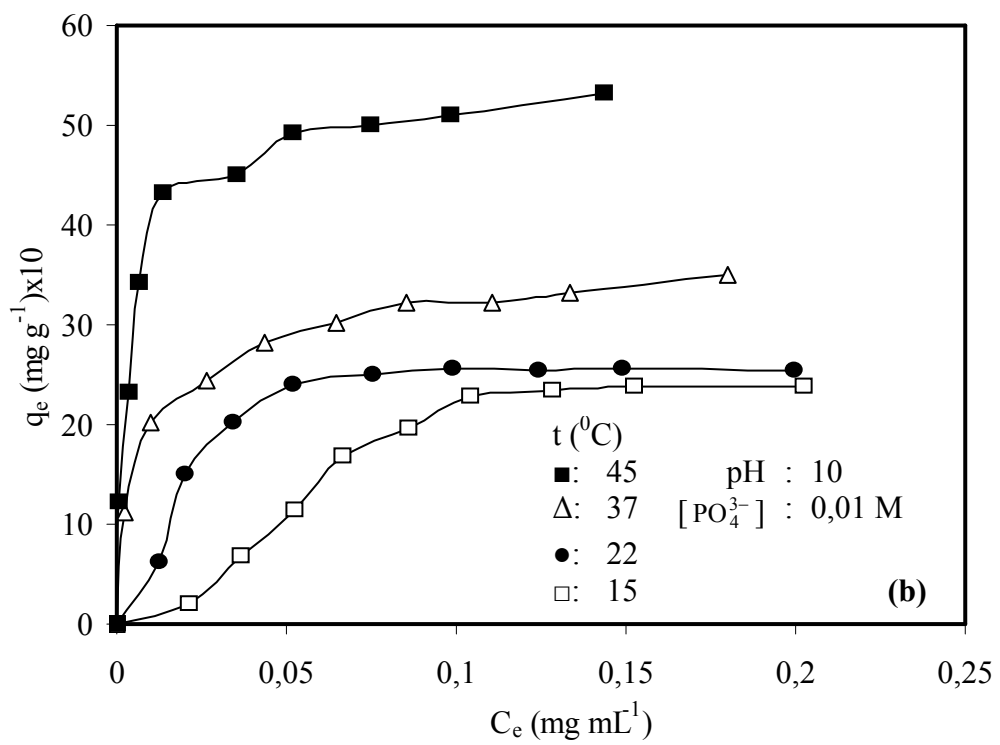
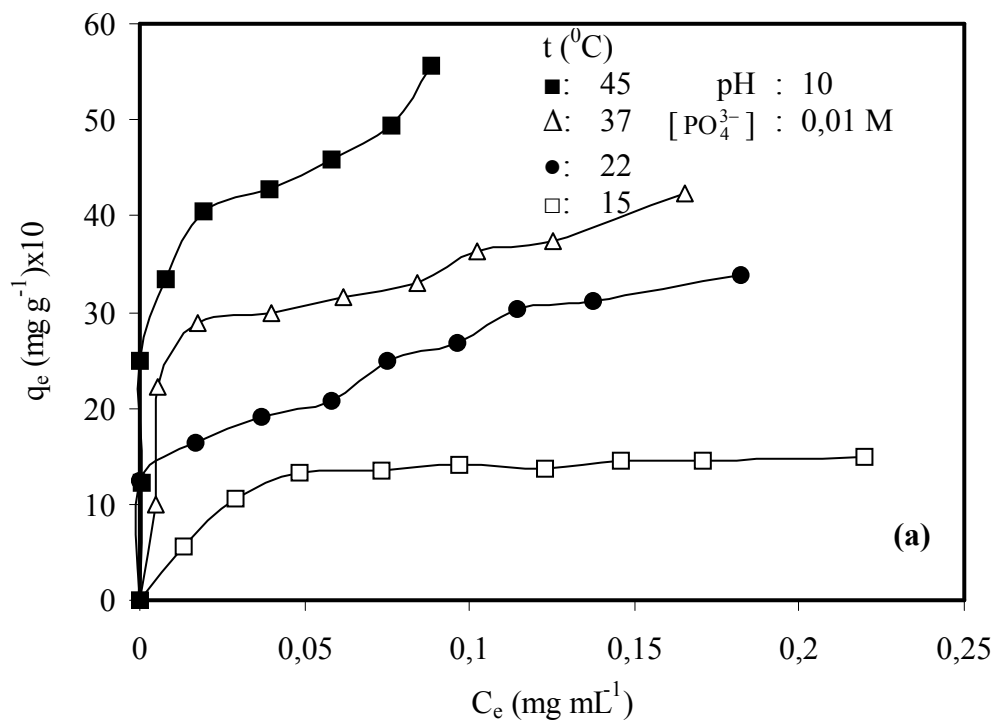
Çizelge 3.35'in devamı

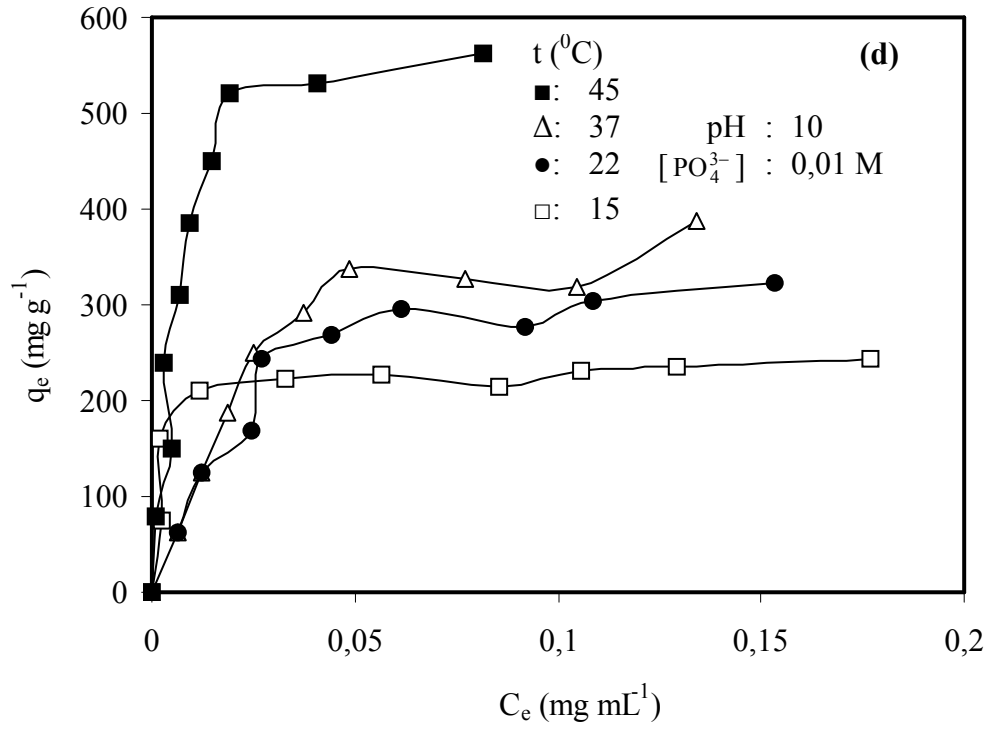
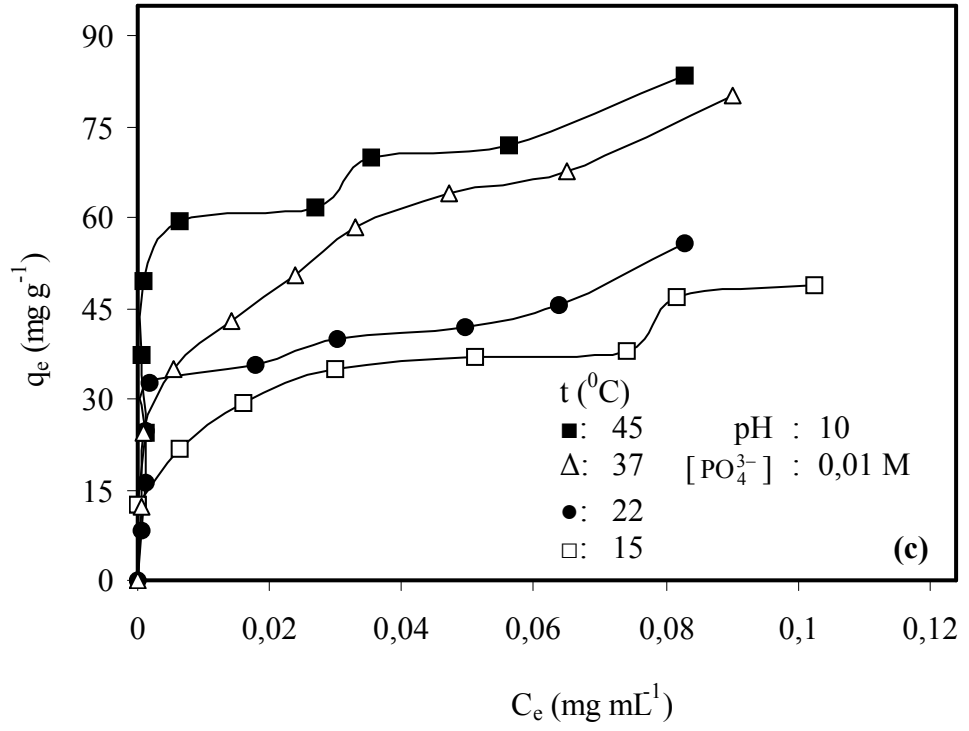
Kaolinit	22	0,075	0,001	24,633
	22	0,100	0,001	32,733
	22	0,125	0,017	35,756
	22	0,150	0,030	39,960
	22	0,175	0,049	41,785
	22	0,200	0,063	45,390
	22	0,250	0,083	55,666
Kaolinit	37	0,025	0,000	12,150
	37	0,050	0,000	24,550
	37	0,075	0,005	34,850
	37	0,100	0,014	42,850
	37	0,125	0,024	50,500
	37	0,150	0,032	58,550
	37	0,175	0,047	63,850
	37	0,200	0,065	67,500
	37	0,250	0,090	80,000
Kaolinit	45	0,025	0,000	12,500
	45	0,050	0,001	24,450
	45	0,075	0,001	37,150
	45	0,100	0,001	49,550
	45	0,125	0,006	59,308
	45	0,150	0,026	61,525
	45	0,175	0,035	69,769
	45	0,200	0,056	71,808
	45	0,250	0,082	83,510
Sepiyolit	15	0,025	0,002	75,214
	15	0,050	0,001	160,214
	15	0,075	0,012	210,000
	15	0,100	0,033	223,000
	15	0,125	0,056	228,000
	15	0,150	0,085	215,000

Çizelge 3.35'in devamı

Sepiyolit	15	0,175	0,105	231,000
	15	0,200	0,129	236,000
	15	0,250	0,176	244,000
Sepiyolit	22	0,025	0,006	62,500
	22	0,050	0,012	125,000
	22	0,075	0,024	167,996
	22	0,100	0,026	243,794
	22	0,125	0,044	269,000
	22	0,150	0,061	295,000
	22	0,175	0,091	277,000
	22	0,200	0,108	305,000
	22	0,250	0,153	323,000
Sepiyolit	37	0,025	0,006	62,500
	37	0,050	0,012	125,000
	37	0,075	0,018	187,500
	37	0,100	0,025	250,000
	37	0,125	0,037	292,109
	37	0,150	0,048	337,766
	37	0,175	0,076	326,684
	37	0,200	0,104	318,262
	37	0,250	0,134	386,524
Sepiyolit	45	0,025	0,001	80,125
	45	0,050	0,004	150,240
	45	0,075	0,002	240,214
	45	0,100	0,006	311,020
	45	0,125	0,009	386,214
	45	0,150	0,014	450,214
	45	0,175	0,018	520,120
	45	0,200	0,040	531,000
	45	0,250	0,081	562,000







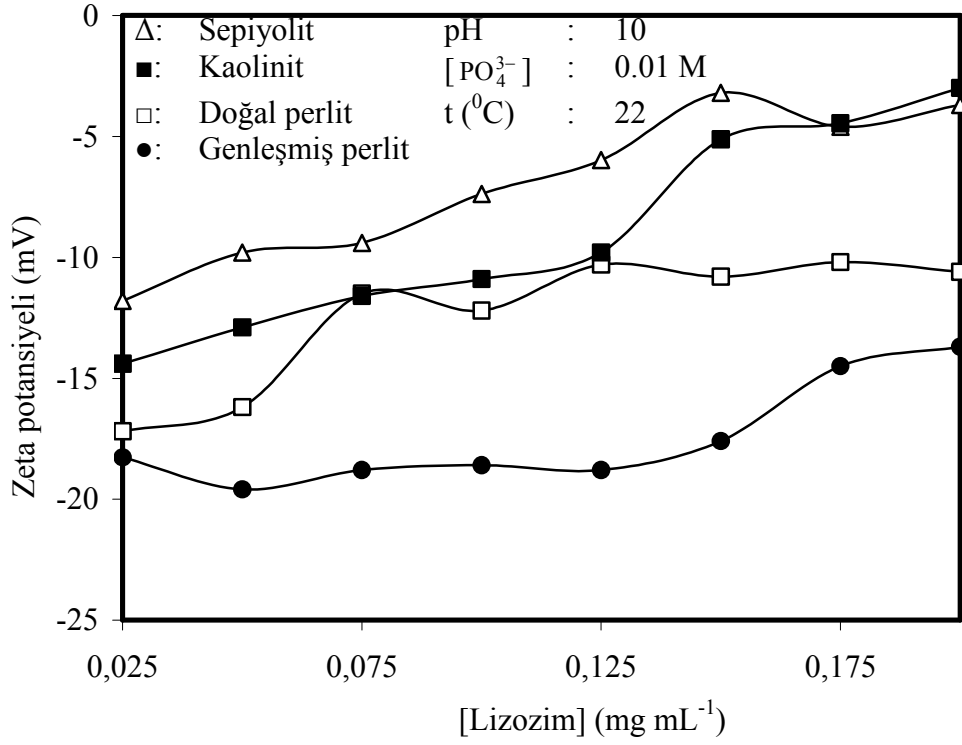
Şekil 3.35 Kil mineralleri yüzeyinde lizozimin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi; (a) Doğal perlit, (b) Genleşmiş perlit, (c) Kaolinit ve (d) Sepiyolit

### 3.3.4.3 Kil Süspansiyonlarının Zeta Potansiyeline Lizozim Derişiminin Etkisi

pH 10'da, 22 C<sup>0</sup>'de ve 0.01 M fosfat çözeltisi içersindeki kil örneklerinin zeta potansiyelinin lizozim konsantrasyonu ile değişimi incelenmiştir. Deneysel veriler Çizelge 3.36'da verilerek Şekil 3.36'da grafik edilmiştir. Deneysel sonuçlar artan lizozim konsantrasyonu ile kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin mutlak değer olarak azaldığını göstermektedir.

Çizelge 3.36 Kil süspansiyonlarının zeta potansiyelinin lizozim konsantrasyonu ile değişimine ait deneysel veriler

Lizozim derişimi (mg mL <sup>-1</sup> )	Zeta potansiyeli (mV)			
	Sepiyolit	Kaolinit	Genleşmiş perlit	Doğal perlit
0,025	-14,4	-11,8	-18,2	-17,2
0,050	-12,9	-9,8	-19,6	-16,2
0,075	-11,6	-9,4	-18,8	-11,5
0,100	-10,9	-7,3	-18,6	-12,2
0,125	-9,8	-5,9	-18,8	-10,3
0,150	-5,1	-3,2	-17,6	-10,8
0,175	-4,4	-4,6	-14,5	-10,2
0,200	-3,0	-3,7	-13,7	-10,6



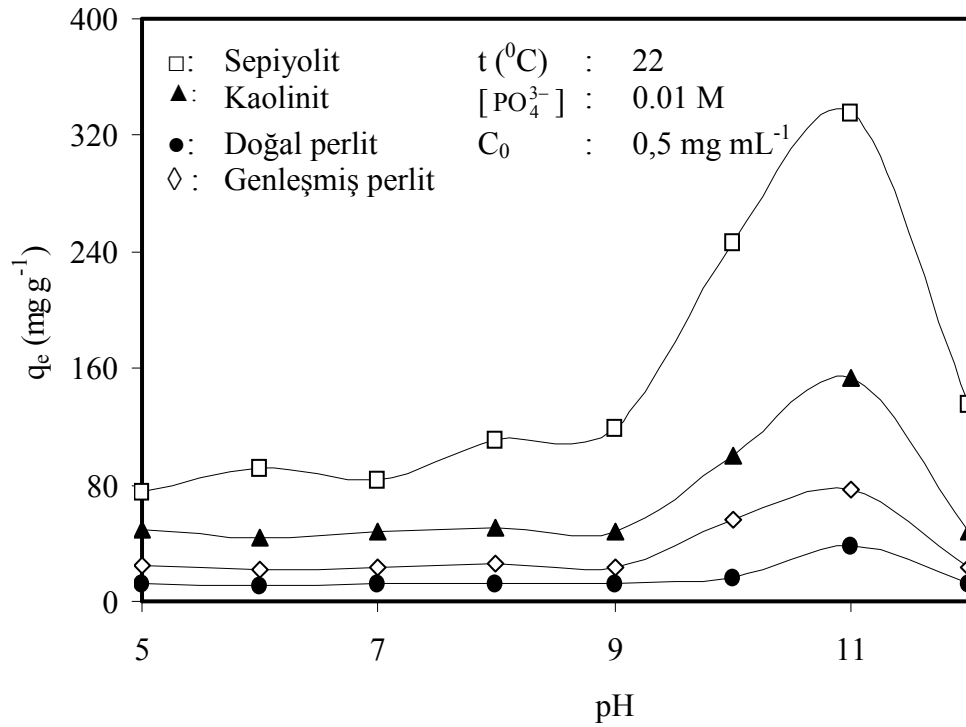
Şekil 3.36 Kil süspansiyonlarının zeta potansiyelinin lizozim derişimi ile değişimi

#### 3.3.4.4 Lizozimin Adsorpsiyonuna Denge pH'sının Etkisi

0,5 mg mL<sup>-1</sup> konsantrasyonundaki lizozimin kil örnekleri yüzeyine adsorpsiyonunda denge pH'sının etkisi 22<sup>0</sup>C , 0,01 M PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> çözeltileri içerisinde incelendi. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.37'de verilerek Şekil 3.37'de grafik edilmiştir. Deneysel veriler ve şekilden de görüldüğü gibi pH 11 civarında tüm kil mineralleri için lizozim biyomolekülünün adsorpsiyonunun maksimum olduğu bulundu.

Çizelge 3.37 Kil örnekleri yüzeyinde lizozimin adsorpsiyonuna denge pH'sının etkisi

Kil örneği							
Sepiyolit		Kaolinit		Genleşmiş perlit		Doğal perlit	
pH	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	pH	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	pH	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	pH	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )
5,2	75,2	5,6	50,0	5,3	25,0	5,2	12,5
6,1	92,1	6,6	43,9	6,2	21,9	6,4	10,9
7,7	83,8	7,9	47,5	7,1	23,7	7,2	11,8
8,0	99,2	8,4	51,0	8,2	25,5	8,4	12,7
8,8	118,7	8,9	47,5	9,1	23,7	9,3	11,8
9,5	246,0	9,7	100,0	10,1	56,0	10,2	16,3
10,6	336,3	10,3	153,9	11,1	76,9	11,1	38,4
11,8	135,7	11,7	47,5	12,1	23,7	12	11,8



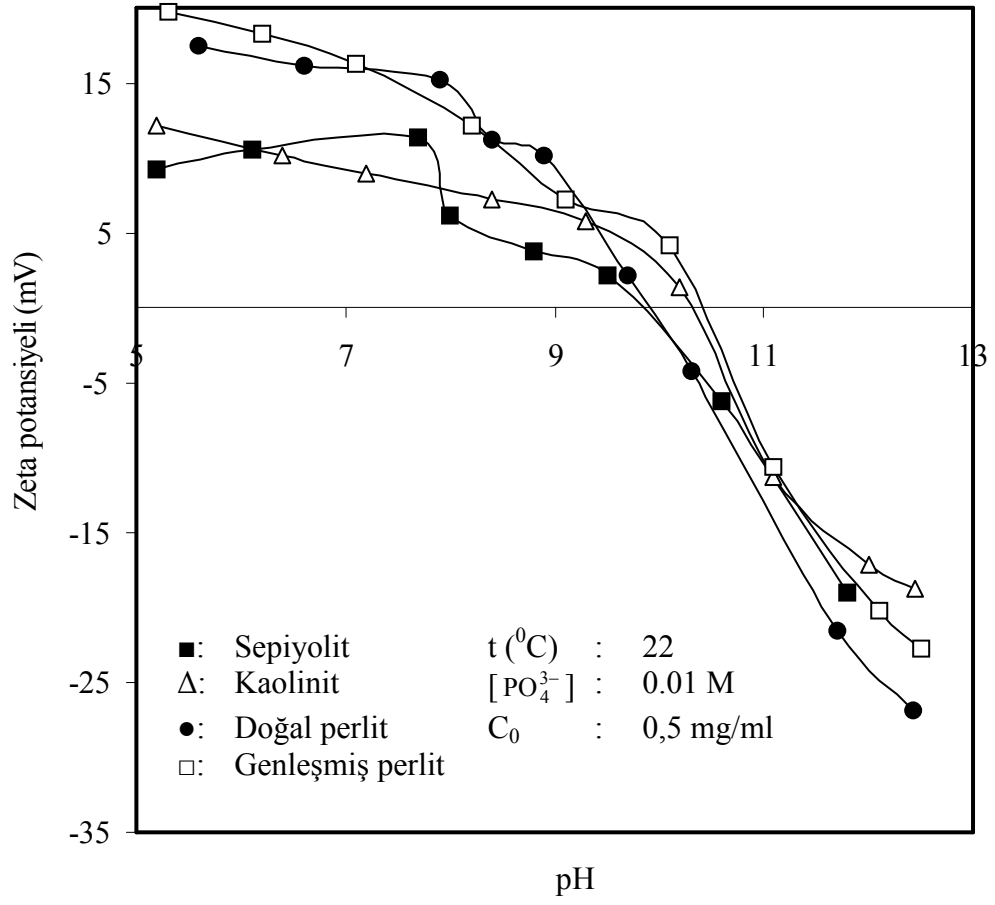
Şekil 3.37 Kil örnekleri yüzeyinde lizozimin adsorpsiyonuna denge pH'sının etkisi

### 3.3.4.5 Lizozim-Kil Süspansiyonlarının Zeta Potansiyeline Denge pH'sının Etkisi

0,5 mg mL<sup>-1</sup> lizozim konsantrasyonundaki kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin denge pH'sı ile değişimi 22 °C'de ve 0,01 M PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> çözeltileri içerisinde incelendi. Deneysel veriler Çizelge 3.38'de verilerek Şekil 3.38'de grafik edilmiştir. Deneysel veriler ve şekilden de görüldüğü gibi lizozim-kil süspansiyonlarının pH 10 civarında izoelektrik noktaya sahip oldukları, bu izoelektrik noktanın altında ve üzerinde sırasıyla zeta potansiyellerinin pozitif ve negatif olduğu bulundu.

Çizelge 3.38 Lizozim-kil süspansiyonlarının zeta potansiyeline denge pH'sının etkisini gösteren deneysel veriler

Kil örneği							
Sepiyolit		Kaolinit		Genleşmiş perlit		Doğal perlit	
pH	Z.P (mV)	pH	Z.P (mV)	pH	Z.P (mV)	pH	Z.P (mV)
5,2	9,2	5,2	17,5	5,2	19,8	5,2	12,2
6,1	10,5	6,1	16,2	6,1	18,3	6,1	10,1
7,7	11,3	7,7	15,2	7,7	16,3	7,7	8,9
8,0	6,2	8,0	11,2	8,0	12,2	8,0	7,2
8,8	3,8	8,8	10,2	8,8	7,2	8,8	5,7
9,5	2,1	9,5	2,1	9,5	6,2	9,5	3,1
10,6	-6,2	10,6	-4,3	10,6	-10,6	10,6	-11,3
11,8	-19,0	11,8	-21,5	11,8	-20,2	11,8	-17,2
-	-	12,4	-26,9	12,5	-22,8	12,4	-26,9



Şekil 3.38 Lizozim-kil süspansiyonlarının zeta potansiyeline denge pH'sının etkisi

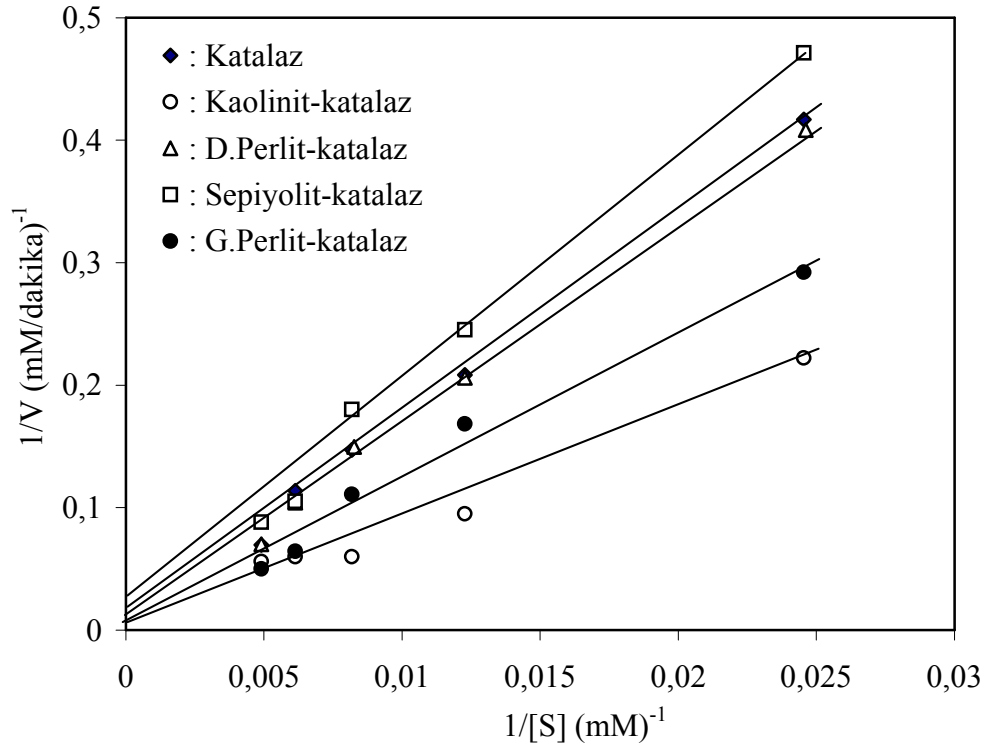
### 3.3.5 Çalışmada kullanılan saf ve immobilize edilen enzimlerin aktiviteleri ve kinetik sabitleri

Doğal ve immobilize enzimlerin aktiviteleri,  $K_m$  ve  $V_{max}$  sabitlerinin belirlenmesi amacıyla lizozim için 22 °C, pH 10 ve 0,01 M  $PO_4^{3-}$  katalaz için 22°C, pH 7 ve 0,02 M  $PO_4^{3-}$  çözeltisi ortamında gerçekleştirilen deneyler substrat konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak 1 dakikadaki absorbanlarındaki azalmaları Çizelge 3.39 ve 3.40'da verilerek Şekil 3.39 ve 3.40'da grafik edilmiştir. Deneysel veriler ve şekilden de görüldüğü gibi sepiyolit, kaolinit ve her iki perlit örneği yüzeyinde enzimlerin aktiviteleri,  $K_m$  ve  $V_{max}$  değerlerinin doğal hallerine göre azaldığı bulundu.

Çizelge 3.39 Saf ve immobilize katalaz enzimi için farklı substrat derişimlerinde absorban değışimlerine ait deneysel veriler

[Substrat] (mM)	Hız (mM / dakika)				
	Saf Enzim	Sepiyolit	Kaolinit	Genleşmiş perlit	Doğal perlit
40,75	0,416	0,471	0,222	0,292	0,408
81,50	0,208	0,245	0,095	0,168	0,206
122,25	0,147	0,180	0,066	0,110	0,149
163,00	0,113	0,105	0,061	0,064	0,104
203,75	0,069	0,088	0,056	0,050	0,070

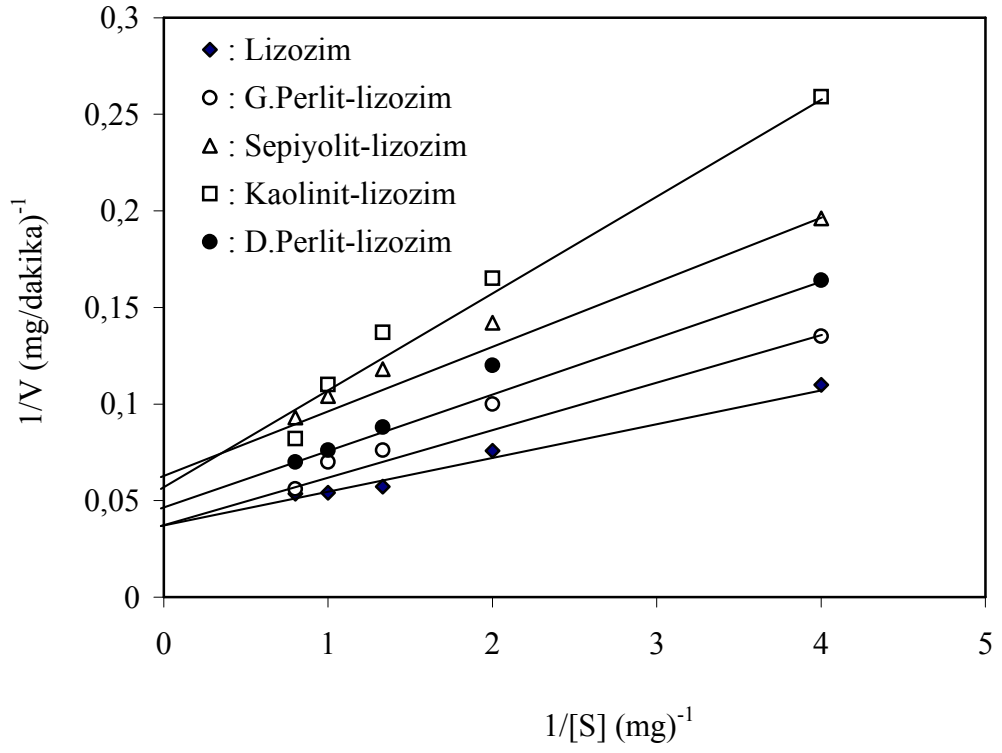




Şekil 3.39 Saf ve immobilize katalaz için Lineweaver-Burk grafiği

Çizelge 3.40 Saf ve immobilize lizozim enzimi için farklı substrat derişimlerinde absorbans değişimlerine ait deneysel veriler

[Substrat] (mg)	Hız (mg / dakika)				
	Saf Enzim	Sepiyolit	Kaolinit	Genleşmiş perlit	Doğal perlit
0,25	0,109	0,196	0,259	0,135	0,164
0,50	0,075	0,142	0,165	0,100	0,120
0,75	0,057	0,118	0,137	0,076	0,088
1,00	0,054	0,104	0,110	0,070	0,076
1,25	0,053	0,093	0,082	0,056	0,070



Şekil 3.40 Saf ve immobilize lizozim için Lineweaver-Burk grafiği

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Elektrokinetik özellikler

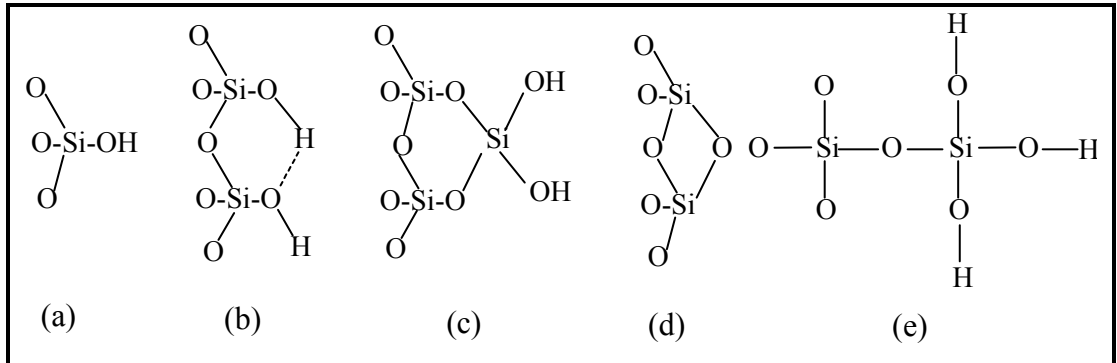
Kil minerallerinin elektrokinetik özellikleri kolloidal sistemlerin bir çok önemli özelliklerinin anlaşılmasını, kontrol edilmesini ve tanecikler üzerindeki elektriksel yükün veya potansiyelin belirlenmesini sağlar. Potansiyel dağılımı tanecikler arasındaki etkileşimin enerjisini tayin eder ve bir çok durumda taneciklerin kararlılığından ve kolloidal sistemlerin akış özelliklerinden sorumludur. Aynı zamanda kolloidal sistemlerin sedimantasyon ve mineral filizlerinin flotasyon davranışlarını zeta potansiyeli ile ilişkilendirmek olasıdır. Zeta potansiyelinin ölçümü dispersiyon ve agregat proseslerinin anlaşılması için de çok önemlidir. Zeta potansiyelinin büyüklüğü agregat oluşumunu önleyerek kolloidal süspansiyonları kararlı kılar [52-56].

Bir kilin yüzeyinde ölçülebilen potansiyel değeri zeta potansiyeli olarak adlandırıldığından [68,88], killerin yüzey yükleri ile zeta potansiyelleri arasında güçlü bir ilişki vardır. Killerin yüzey yüklerinin kaynağı ise aşağıda açıklanmaktadır.

#### 4.1.1 Kil minerallerinin yüzey yüklerinin kaynağı

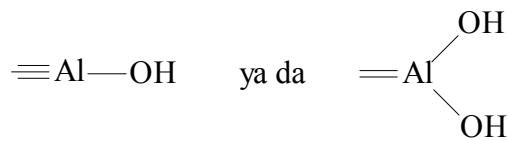
Elektrokinetik özellikler, killerin yüzey yapıları ile oldukça ilişkilidir. Killerin aktif hidroksillerinin bulunduğu bölgeler bu yüzeyler üzerinde yer alırlar. Bir elektrolit çözeltisi içerisinde kolloidal bir taneciğin yüzeyi her zaman elektriksel olarak yüklüdür. Bu yük için temel olarak üç mekanizmadan söz edilebilir: (i) çözeltideki iyonların katı yüzeyine adsorpsiyonu; (ii) yüzey iyonlaşması (yüzeydeki iyonların çözelti fazına geçmesi ile oluşur) ve (iii) çözeltideki farklı yüklerdeki iyonlarla katı fazdaki iyonların izomorfik yer değiştirmesidir [5,7,53,71].

Kil minerallerinin yüzey hidroksil grupları, zeta potansiyelinde ve kil yüzeyine çeşitli maddelerin adsorpsiyonunda önemli bir fonksiyona sahiptir. Bu nedenle öncelikle killerin yüzeyindeki hidroksil gruplarını incelemek faydalı olacaktır. Perlitin bir kil olan kaolinit gibi  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'den meydana gelen bir oksit karışımı olduğu söylenebilir. Bu durumda silika ve alumina yapılarının, perlitin ve kaolinitin iskeletini oluşturduğu düşünülebilir. Sepiyolitinin ise magnezyum hidrosilikat yapılı bir kil olduğu ifade edilebilir. Silisyum atomları oda sıcaklığında koordinasyonlarını, silanol grupları oluşturmak üzere tek değerli hidroksil gruplarına tutunmak suretiyle tamamlarlar. Teorik olarak, bir silisyum atomunun iki ya da üç hidroksil grubuna bağlandığı ve silandiol ve silantriol gruplarının olduğu bir model düşünmek mümkündür. Ancak silantriol gruplarının silisyum yüzeyinde bulunmalarının imkansız olduğu belirtilmektedir. Silanol gruplarının tipleri Şekil 4.1'de görülmektedir [1,2,18,82]:

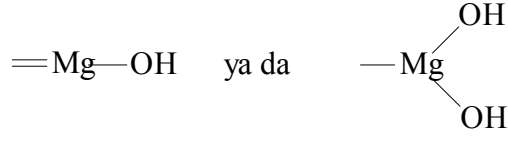


Şekil 4.1 (a) serbest OH grupları; (b) visinal (köprülü) OH grubu; (c) geminal OH grubu; (d) siloksan köprüsü; (e) silantriol grubu.

Alüminadaki hidroksit yüzey grupları şöyle verilmektedir [1,2,5,7]:



Al yerine Mg olduğunda;



olarak gösterilebilir.

#### 4.1.2 Kil süspansiyonlarının pH'sının zamanla değişimi

Nötral, asidik ve bazik ortamlarda, sepiyolit ve kaolinit için  $3 \text{ g L}^{-1}$ , perlit örnekleri için  $5 \text{ g L}^{-1}$  katı/sıvı oranlarındaki süspansiyonların zamana bağlı olarak pH'larının değişimi Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Kil örnekleri, 0.1 M HCl çözeltisi ile pH'sı 5'e ayarlanan saf suyun içerisine atılıp karıştırıldığında süspansiyon pH'sının zamanla yükselip sepiyolit için pH 8.41, kaolinit için 6.78, genişmiş perlit için 6.56 ve doğal perlit için 5.71'de dengeye gelerek sabit kaldığı bulunmuştur. pH'daki bu yükselmenin sebeplerinden biri negatif yüklü bu kil yüzeylerine su içerisindeki  $H^+$  iyonlarının adsorplanmasının sonucu olduğu düşünülebilir. Bir diğer sebep de katı içerisindeki bazı katyonların süspansiyon ortamındaki  $H^+$  iyonlarıyla yer değiştirmesi olabilir [7,11,71,87,88]. 0.1 M NaOH çözeltisi ile başlangıç pH'sı sepiyolit için 10 diğer killer için 9 olarak ayarlanan saf su içerisine kil örnekleri atılıp karıştırıldığında ise süspansiyon denge pH'sı sepiyolit için 9.05, kaolinit için 8.03, genişmiş perlit için 7.35 ve doğal perlit için 7.33 olarak bulunmuştur. pH'daki bu azalmanın nedeni kırılmış kil yüzeylerindeki pozitif bölgelerde  $OH^-$  iyonlarının adsorpsiyonu olabilir. Örnekler saf su içerisine atılıp karıştırıldığında da süspansiyonun denge pH'sının sepiyolit için 8.55, kaolinit için 7.90 genişmiş perlit için 7.07, doğal perlit için 7.09 olduğu bulunmuştur. Burada da kil yüzeylerinden sulu ortama geçen  $OH^-$  iyonları çözeltini denge pH'sını yükseltmiş olabilir [7,11,23,82].

#### 4.1.3 Katı/sıvı oranının zeta potansiyeline etkisi

Zeta potansiyeli genel olarak katı konsantrasyonu ile değişir. Zeta potansiyelinin ölçümlerinin güvenilir ve karşılaştırılabilir olabilmesi için yeterli katı miktarlarında yapılması gerekir. Çünkü artan katı konsantrasyonu ile katı/sıvı ara

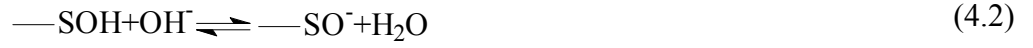
yüzeyindeki iyonik türler de artar. Böylece yeterli miktarda katı konsantrasyonu kullanılmadığında zeta potansiyeli ölçümlerinin yorumlanmasında önemli hatalar yapılabilir [87,88]. Bu amaçla kil minerallerinin artan katı konsantrasyonu ile zeta potansiyellerinin değişimi incelenmiş ve Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Şekil 3.2’den görüldüğü gibi katı konsantrasyonlarının zeta potansiyellerine anlamlı bir etkisi görülmemektedir. Çalışmadaki zeta potansiyeli ölçümlerinde genel olarak katı – sıvı oranı sepiyolit ve kaolinit için 3 g L<sup>-1</sup>, ve perlit örnekleri için 5 g L<sup>-1</sup> olarak alınmıştır.

#### 4.1.4 pH’nın zeta potansiyeline etkisi

Elektrostatik olarak kararlı hale getirilen sistemler için sıfır zeta potansiyeline sahip taneciklerin pH değerinin yani izoelektrik noktalarının bilinmesi çok önemlidir. Bir mineralin izoelektrik noktası mineral/su arayüzeyinde meydana gelen tüm etkileşimlerin toplamını gösterir. Bunlar H<sup>+</sup> ve OH<sup>-</sup> adsorpsiyonu veya suda çözülmüş iyonların dağılımıyla meydana gelen etkileşimler olabilir [7,71,87,88].

İzoelektrik noktada (veya pH) mineral yüzeyinde net bir yük yoktur, bu noktada yüzeydeki toplam pozitif yükler ile toplam negatif yükler birbirine eşittir. Mineral yüzeyinin heterojenliği, bazı safsızlıklar ve mineralin farklı ön işlemlerden geçirilmesi, zeta potansiyeli ve izoelektrik noktanın değişiminin sebebi olabilir [7,71,52, 53, 87,88]. Bu çalışmada incelenen kil minerallerinin izoelektrik noktalarının belirlenmesi amacıyla Şekil 3.3’de elektrolitsiz ve elektrolitli ortamda çeşitli denge pH’larında taneciklerin zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Şekil 3.3’den görüldüğü gibi incelenen pH aralıklarında sepiyolit yaklaşık pH 6,6’da ve kaolinitin 2,35’de bir izoelektrik noktaya sahip oldukları, diğer taraftan perlit örneklerinin ise incelenen pH aralığında izoelektrik noktaya sahip olmadıkları bulunmuştur. Bu durumu oksit-su arayüzeyindeki yüzey yükünün, yüzeydeki hidroksil gruplarının proton alması/proton vermesi şeklinde düşünerek açıklayabiliriz [48,50,71,87,88].





ve izoelektrik noktada

$$[-\text{SOH}_2^+] = [-\text{SO}^-] \quad (4.3)$$

Sepiyolit ve kaolinit örneklerinin izoelektrik noktaya sahip olmaları yüzey yüklerinden esas olarak; izoelektrik noktalarının altında (4.1), üzerinde ise (4.2) reaksiyonun sorumlu olduğunu gösterir. Perlit örneklerinin ise izoelektrik noktasının oluşmaması katının yüzey yükünden esas olarak (4.2) reaksiyonun sorumlu olduğunu göstermektedir. Ayrıca, genişmiş perlit örneği doğal perlit örneğine kıyasla daha negatif zeta potansiyeli değerine sahiptir. Bu duruma muhtemelen genişmiş perlit üretiminde, ısıtma sırasında kırık kenarların artması neden olmaktadır [82]. Şekil 3.3a ve 3.3b'den görüldüğü gibi negatif yüklü farklı elektrolitlerin çözelti ortamında bulunması kil minerallerinin izoelektrik noktalarında herhangi bir değişime sebep olmamaktadır. Sepiyolit ve kaolinit örnekleri için izoelektrik noktanın altındaki pH değerlerinde yüzeyin pozitif zeta potansiyeline, üzerindeki pH'larda ise negatif zeta potansiyeline sahip olduğu söylenebilir. Bu durum kil minerallerinin yüzey yüklerinin  $\text{H}^+$  ve  $\text{OH}^-$  iyonları ile değiştiğini ve bu iyonların potansiyel tayin edici iyonlar olduğunu gösterir [5,7,21,23]. İzoelektrik noktada ise (4.3) denklemi geçerlidir. Burada yüzeydeki negatif ve pozitif yüklerin miktarı birbirine eşittir.

#### 4.1.5 Elektrolit türü ve konsantrasyonunun zeta potansiyeline etkisi

Farklı elektrolit ortamlarındaki kil süspansiyonlarının zeta potansiyelleri, elektrolit türü ve konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak incelendi.

Killerin zeta potansiyeli üzerine elektrolit konsantrasyonunun etkisi  $1 \times 10^{-5}$  ile  $1 \times 10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$  arasında bir-, iki- ve üç değerlikli elektrolit çözeltileri ile hazırlanan süspansiyonlarının zeta potansiyelleri ölçülerek incelenmiştir.

#### 4.1.6 Tek değerlikli iyonların zeta potansiyeline etkisi

Adsorpsiyon, yüzey yükü ve kolloid kararlılığında etkili bir olaydır. Bir oksitin yüzeyine çözültiden bir iyonun adsorpsiyonu, çözültinin ve oksit yüzeyinin bileşimi gibi çeşitli değişkenlere bağlı olarak değişir ve bunlarla ilişkilidir [23,24,72].

Alkali metal katyonları gibi tek değerli katyonların çoğu için adsorpsiyon genellikle spesifik değildir ve bu yüzden seçici farklılıklar oldukça azdır. Mineral yüzeylerine tek değerli iyonlar basit elektrostatik etkileşimlerle adsorplanırlar ve zeta potansiyellerinde önemli değişiklikler oluşturmayan (indifferent) iyonlar olarak adlandırılırlar [7,52,81,82].

Şekil 3.4a, b ve c'de +1 değerlikli iyonların kil minerallerinin zeta potansiyeline etkisini incelemek için LiCl, NaCl ve KCl elektrolitleri seçilmiştir. Şekil 3.4a, b ve c'den görüldüğü gibi kil minerallerinin zeta potansiyel değerleri öncelikle daha negatif bir değer almış daha sonra artan elektrolit konsantrasyonu ile negatiflik azalmıştır. Bu duruma, killer içerisindeki +2 değerlikli ( $\text{Ca}^{+2}$  veya  $\text{Mg}^{+2}$ ) veya +1 değerli ( $\text{Na}^+$  veya  $\text{K}^+$ ) katyonlarla çözelti ortamındaki tek değerlikli katyonların yer değişimi sebep olabilir. İyon değişim işlemi stokiyometrik bir reaksiyondur ve katı-sıvı arayüzeyindeki toplam elektronötralite korunması için katyonların eşdeğer miktarları ile gerçekleştirilir [67,68]. Örneğin  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  veya  $\text{K}^+$  gibi tek değerli katyonlarla  $\text{Ca}^{2+}$  veya  $\text{Mg}^{2+}$  gibi iki değerli katyonların yer değiştirmesinde elektronötralitenin korunması için  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  veya  $\text{K}^+$ 'dan iki tane gereklidir. Şekil 3.4a, b ve c'den görüldüğü gibi kil mineralleri için yaklaşık  $1 \times 10^{-2}$  M derişime kadar zeta potansiyellerinin negatif değeri artmıştır. İndifferent iyon olarak bilinen tek değerlikli katyonların iyon değişim mekanizmaları dikkate alınmazsa bu katyonlar, kil mineralleri yüzeyine hem spesifik olarak adsorplanamazlar hem de yük dönüşümüne neden olamazlar. Bu iyonlar Coulomb etkileşimlerinden dolayı elektriksel çift tabaka içerisinde sadece dengeleyici (counter) iyonlar olarak birikirler. Şekillerden görüldüğü gibi, tek değerli katyonlar zeta potansiyelinin mutlak değerini çok az azaltarak elektriksel çift tabakaya bir baskı yaparlar. Bunun sonucunda elektriksel çift tabakanın kalınlığında bir incelmeye olacağı söylenebilir.



Bu durum literatürdeki diğer çalışmalarla da uyum içerisindedir. Artan elektrolit konsantrasyonu ile elektriksel çift tabakanın kalınlığının ve zeta potansiyelinin azalması aşağıdaki denklem ile de açıklanabilir [53-55]:

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{3}{ZC^{1/2}} \quad (4.4)$$

burada  $\frac{1}{\kappa}$  difüz tabaka kalınlığı (Å), Z yükseltgenme basamağı ve C ise iyon konsantrasyonudur (mol L<sup>-1</sup>). Bu denkleme göre artan elektrolit konsantrasyonu ile elektriksel çift tabakanın kalınlığının azalacağı söylenebilir. Yine aynı denkleme göre sabit elektrolit konsantrasyonunda artan değerlikle elektriksel çift tabaka kalınlığının azalacağı ifade edilebilir.

Şekil 3.5, 0,005 M pH'sı 7 olan fosfat tamponu içerisinde bulunan farklı kil süspansiyonlarının zeta potansiyeline NaCl konsantrasyonunun etkisini göstermektedir. Yukarıdaki duruma benzer olarak artan tuz konsantrasyonu ile zeta potansiyelinin mutlak değerinin azaldığı ve elektriksel çift tabakanın incelendiği söylenebilir.

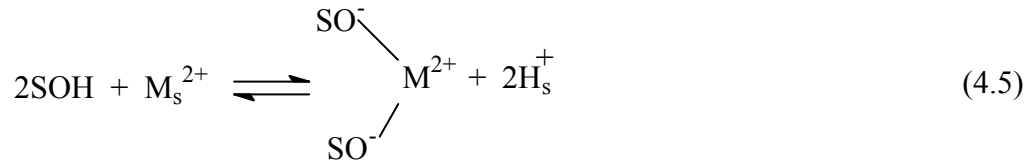
Şekil 3.6 farklı kil süspansiyonlarının zeta potansiyelinin -1 yüklü elektrolitlerin konsantrasyonları ile değişimini göstermektedir. Bu şekillerden de görüldüğü gibi, -1 yüklü elektrolitlerin birer indiferent elektrolitler oldukları ve zeta potansiyelinin değerinde önemli bir değişime meydana getirmedikleri bulunmuştur.

#### 4.1.7 İki değerlikli iyonların zeta potansiyeline etkisi

İki değerlikli katyonlar +1 değerlikli katyonlardan daha güçlü adsorbe edilirler. İki değerlikli katyonların adsorpsiyonunun fiziksel veya daha güçlü kimyasal etkileşimlerle meydana geldiği söylenebilir [74]. Bu güçlü etkileşimlerin sonucu olarak +2 değerlikli katyonların yüzeye *spesifik* olarak adsorplandığı düşünülür [4,7,53,85]. İndiferent iyonlar zeta potansiyellerinin işaretini

değiştirmezlerken mineral yüzeyine spesifik olarak adsorplanan iyonlar zeta potansiyelinin işaretini değiştirirler ve potansiyel tayin edici iyonlardır.

Şekil 3.7 CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> ve Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tuzlarının killerin zeta potansiyellerine etkisini göstermektedir. Şekil 3.7'den +2 değerlikli katyonların artan derişimleri ile killerin negatif zeta potansiyellerinin azaldığı görülmektedir. Doğal perlit bu kısımda incelenen tüm elektrolitler için izoelektrik noktaya sahipken pozitif zeta potansiyeline sahip olmamıştır. Fakat diğer kil mineralleri için BaCl<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> ve CoCl<sub>2</sub> potansiyel tayin edici elektrolitlerdir ve zeta potansiyellerini derişime bağı olarak negatiften pozitifte çevirmektedirler. MgCl<sub>2</sub> ve CaCl<sub>2</sub> elektrolit ortamlarında ise kil süspansiyonlarının izoelektrik noktaya sahip oldukları ancak zeta potansiyellerinin incelenen derişim aralıklarında pozitif değerler almadıkları bulunmuştur. Ayrıca Şekil 3.7 için incelenen katyonların derişimlerinin artması negatif zeta potansiyel değerlerini azaltmakla kalmayıp süspansiyonların denge pH'larını da azaltmaktadır. Bu durum aşağıdaki denklem ile gösterilmiştir:



Burada M : Mg göstermektedir.

Bu çalışma içinde elde edilen sonuçlar H<sup>+</sup>/M<sup>n+</sup> stokiyometrik oranıyla da şöyle açıklanabilir : çok değerlikli katyonların spesifik adsorpsiyonu yukarıdaki reaksiyonlardan görüldüğü gibi her zaman proton derişimini gerektirir. Adsorpsiyon işleminde her bir katyona karşılık birkaç tane proton salıverilir veya hidroksit iyonları adsorbe edilir. Böylece H<sup>+</sup>/M<sup>2+</sup> oranı divalent katyonlar için 2'den daha küçük olur ve yüzeyin yükünün pozitifliği de artar. Benzer durum üç değerlikli katyonlar için de mümkün olmaktadır [87,88].

Şekil 3.8’de ise  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tuzlarının killerin zeta potansiyelerine etkisi görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi -2 değerlikli anyon içeren tuzlar killerin zeta potansiyelerinde herhangi bir işaret değişimine sebep olmazlarken sadece negatif değerlerinde değişmelere sebep olmaktadır. Bu yüzden -2 değerlikli anyon içeren tuzlar +2 değerlikli katyon içeren tuzlar gibi potansiyel tayin edici iyonlar değiller indifferent iyonlardır.

#### 4.1.8 Üç değerlikli iyonların zeta potansiyeline etkisi

Şekil 3.9, kil süspansiyonlarının zeta potansiyelinin +3 değerlikli elektrolitin türü ve derişimine bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Tüm kil mineralleri için  $\text{FeCl}_3$  ve  $\text{AlCl}_3$  potansiyel tayin edici elektrolitlerdir ve kil minerallerinin zeta potansiyellerini derişime bağlı olarak negatiften pozitifte çevirdikleri bulunmuştur. İncelenen derişim aralığının veya sıfır yük noktasının altındaki katyon derişimlerinde veya yüksek pH’larda üç değerlikli katyonlar  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$  ve  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  hidroksil kompleksleri halinde de bulunabilirler [71,82]. Bunun dışında bu katyonların hidroksil formlarında olmadığı düşünülmektedir. +3 değerlikli bu katyonlar da +2 değerlikli olanlardan bazıları gibi yüzeylere elektrostatik etkileşimlerin dışında kimyasal olarak da bağlanmaktadır. Böylece elektriksel çift tabakanın şeklinde görülen Stern tabakasındaki iç Helmholtz düzlemi içerisinde yer alan  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Al}^{3+}$  katyonlarının yüzey potansiyelini değiştirdikleri ve killerin yüzeyine spesifik olarak adsorplandıkları söylenebilir [7,93].

Şekil 3.10a doğal pH’daki kil süspansiyonlarının Şekil 3.10b ise pH 7 ve 0,001 M NaCl tuz konsantrasyonlarındaki kil süspansiyonlarının zeta potansiyeline  $[\text{PO}_4^{3-}]$  konsantrasyonunun etkisini göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi fosfat iyonu çözeltilerin doğal ve sabit pH’ında killer için potansiyel tayin edici iyon değildir ve tüm kil mineralleri için zeta potansiyellerinin işaretini değiştirmez fakat negatif değerde biraz azalmaya sebep olur.

## **4.2 Kil mineralleri yüzeyine biyomoleküllerin adsorpsiyonu ve örneklerin elektrokinetik özellikleri**

### **4.2.1 Zamanın etkisi**

Kil mineralleri yüzeyine serum albümin, kazein, katalaz ve lizozimin adsorpsiyonunun zamanla değişimi sırasıyla Şekil 3.11, 3.20, 3.29 ve 3.34’de gösterilmiştir. Deneysel sonuçlardan serum albüminin adsorpsiyonunda denge süresi sepiyolit için 10, kaolin için 8 ve perlit örnekleri için yaklaşık 3 saat; kazein biyomolekülünün adsorpsiyonunda denge süresi sepiyolit için 8, kaolin için 4 ve perlit örnekleri için yaklaşık 3 saat; katalaz biyomolekülünün adsorpsiyonun da denge süresi tüm kil örnekleri için yaklaşık 3 saat; lizozim biyomolekülünün adsorpsiyonunda denge süresi yaklaşık olarak sepiyolit için 8, kaolinit için 6 ve perlit örnekleri için yaklaşık 2 saat olarak bulundu.

Adsorpsiyon için dengeye gelme süresi yüzey özelliklerinin anlaşılması açısından önemlidir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi biyomoleküllerin adsorpsiyon sürelerinin killerin yüzey alanlarına bağlı olarak değişim gösterdiği söylenebilir. Kil örneklerinin yüzey alanlarının artmasıyla biyomolekül ile etkileşime girecek olan yüzeydeki aktif bölgelerin sayısının artması adsorpsiyon süresini uzatabilir.

### **4.2.2 Killerin türünün ve süspansiyon sıcaklığının biyomolekül adsorpsiyonuna etkisi**

Kil mineralleri yüzeyine biyomoleküllerin adsorpsiyonunda killerin adsorpsiyon kapasitelerinin artan sırasının sepiyolit > kaolinit > genişmiş perlit > doğal perlit olduğu bulunmuştur. Bu durum Çizelge 2.1’de görülen killerin yüzey alanları ile paralellik göstermektedir ve killerin artan yüzey alanına bağlı olarak adsorpsiyon kapasiteleri de artmaktadır.

Şekil 3.21, 3.30 ve 3.35, sırasıyla sulu çözeltilerden kazein, katalaz ve lizozimin kil örnekleri yüzeyindeki adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi artan sıcaklık ile biyomoleküllerin

adsorplanan miktarlarında bir artış olmaktadır. Bu, (i) sıcaklıkla büyük biyomolekül iyonlarının hareketinin artmasının, (ii) artan sıcaklık ile kil mineralindeki mikro gözeneklerin açılarak biyomoleküllerin daha iç kısımlara nüfuz etmelerine imkan vermesinin ve (iii) yüzeydeki aktif noktalar ile adsorbentlerin etkileşime girmesini sağlayacak yeterli enerjinin sağlanmasının sonucu olabilir [6,21,23,24,26,46]. Ayrıca enzimlerin doğası gereğince artan sıcaklıkla (belirli bir sıcaklığa kadar) aktif bölgelerinin daha etkin olması, adsorpsiyon güçlerinin artmasının sebebi olabilir.

### 4.2.3 İzoterm analizleri

Denge adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin dizaynında büyük öneme sahiptir. Birçok izoterm eşitliği mevcut olmakla beraber bu çalışmada, yaygın olarak kullanılan Langmuir ve Freundlich eşitlikleri seçilmiştir.

Langmuir izotermi, belirli sayıda özdeş noktalar içeren bir yüzeydeki tek tabaka adsorpsiyonu için geçerlidir ve izoterm, adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğunu ve yüzey düzleminde adsorplanan moleküllerin hareketsiz kaldığını kabul eder. Langmuir izoterminin deneysel verilerle çok iyi uyum göstermesi, kil yüzeyindeki aktif noktaların homojen dağılımından dolayı olabilir. Çünkü Langmuir eşitliği, yüzeyin homojen olduğunu kabul eder. Diğer bir izoterm tipi olan Freundlich izotermi ise daha çok heterojen sistemlerin tanımlanmasında kullanılabilir. Freundlich denklemindeki “n” sabiti de yüzeyin heterojenliği veya adsorpsiyon yoğunluğunun bir ölçüsüdür. Genel olarak  $1/n$  ; 0 ve 1 arasında değerler alır ve sıfıra yaklaştıkça yüzey heterojenliği veya adsorpsiyon yoğunluğunun arttığı bilinir [6,21,24,26,46].

Çizelge 4.1 Kil mineralleri yüzeyine serum albumin adsorpsiyonu için izoterm sabitleri

Örnek	Freundlich izoterm parametreleri			Langmuir izoterm parametreleri		
	$K_F$	n	$R^2$	$q_m$ ( $mg\ g^{-1}$ )	K ( $L\ mg^{-1}$ )	$R^2$
Sepiyolit	1.55	1.87	0.99	200.55	3.16	0.97
Kaolinit	0.91	1.27	0.98	33.02	2.38	0.94
G. Perlit	0.16	1.12	0.97	4.27	11.62	0.75
D. Perlit	0.07	1.09	0.99	0.98	9.09	0.95

(Deneysel şartlar: 25<sup>0</sup>C, pH 7, [PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>]: 0.005 M, [NaCl]: 0.001 M)

Çizelge 4.2 Kil mineralleri yüzeyine kazein adsorpsiyonu için izoterm sabitleri

Örnek	Freundlich izoterm parametreleri			Langmuir izoterm parametreleri		
	$K_F$	n	$R^2$	$q_m$ ( $mg\ g^{-1}$ )	K ( $L\ mg^{-1}$ )	$R^2$
Sepiyolit	2.55	2.87	0.99	595,15	5.16	0.79
Kaolinit	1.87	2.52	0.98	42,50	1.38	0.74
G. Perlit	1.17	2.12	0.97	2,58	1.25	0.87
D. Perlit	0.19	1.99	0.98	1,10	8.94	0.95

(Deneysel şartlar: 22<sup>0</sup>C, pH 7, [PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>]: 0.02 M, [NaCl]: 0.001 M)

Çizelge 4.3 Kil mineralleri yüzeyine katalaz adsorpsiyonu için izoterm sabitleri

Örnek	Freundlich izoterm parametreleri			Langmuir izoterm parametreleri		
	$K_F$	n	$R^2$	$q_m$ ( $mg\ g^{-1}$ )	K ( $L\ mg^{-1}$ )	$R^2$
Sepiyolit	2.43	2.16	0.98	386.15	9.55	0.87
Kaolinit	0.91	1.55	0.98	85.99	12.22	0.73
G. Perlit	1.16	1.78	0.97	3,92	3.52	0.79
D. Perlit	1.07	1.44	0.99	3,14	6.09	0.85

(Deneysel şartlar: 22<sup>0</sup>C, pH 7, [PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>]: 0.02 M)

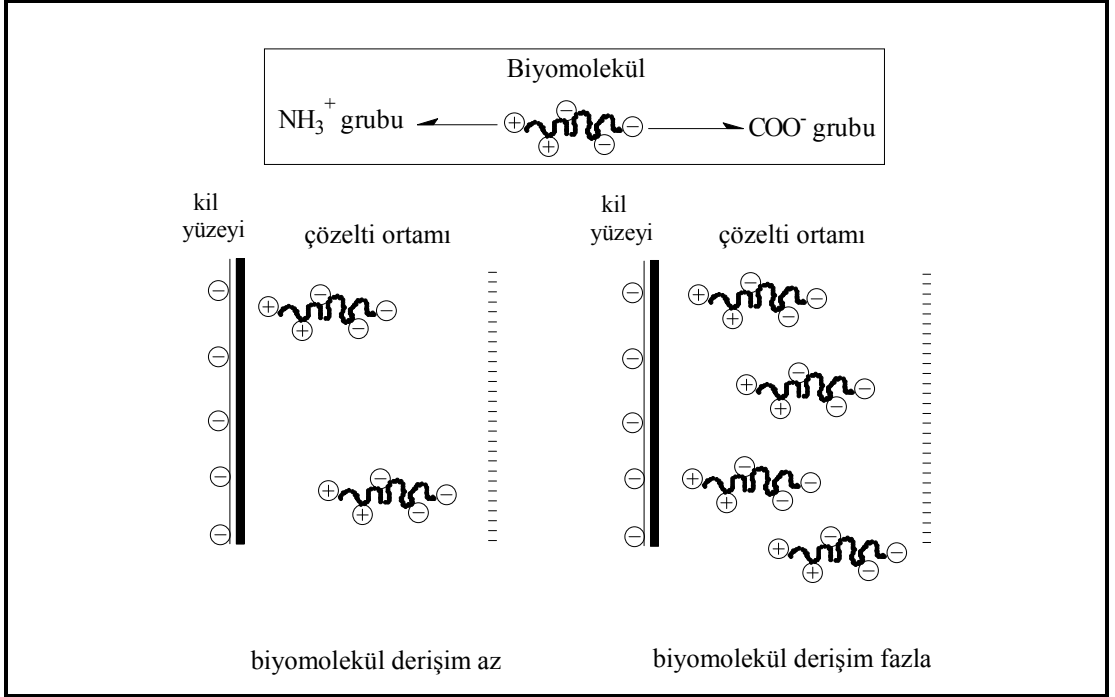
Çizelge 4.4 Kil mineralleri yüzeyine lizozim adsorpsiyonu için izoterm sabitleri

Örnek	Freundlich izoterm parametreleri			Langmuir izoterm parametreleri		
	$K_F$	n	$R^2$	$q_m$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$K$ ( $L\ mg^{-1}$ )	$R^2$
Sepiyolit	1.55	2.67	0.98	327.46	1.16	0.98
Kaolinit	0.91	2.11	0.97	56,66	1.45	0.95
G. Perlit	0.16	1.71	0.98	2,49	4.62	0.97
D. Perlit	0.07	1.66	0.98	3.38	6.09	0.94

(Deneysel şartlar: 25<sup>0</sup>C, pH 10, [PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>]: 0.01 M)

#### 4.2.4 Kil süspansiyonlarının zeta potansiyeline biyomolekül derişiminin etkisi

Şekil 3.13, 3.22, 3.31 ve 3.36'de, serum albümin, kazein ve katalaz için pH 7'de lizozim için pH 10'da killerin zeta potansiyellerinin artan biyomolekül konsantrasyonu ile mutlak değer olarak azaldığı ve belirli bir derişimden sonra fazla bir değişimin olmadığı bulundu. Bu durum adsorpsiyonun artan biyomolekül miktarı ile arttığını göstermektedir. Adsorpsiyon sırasında negatif yüklü kil yüzeyi biyomoleküller tarafından kaplandığından dolayı kil yüzeyi başlangıç durumuna göre daha az negatif yüklü hale gelir. Bu durum Şekil 4.2'de şematik olarak gösterilmektedir. Şekil 4.2'den görüldüğü gibi killerin yüzeyi biyomoleküller ile kaplanırken yüzeyindeki negatif yükleri azalmaktadır. Fakat serum albümin, kazein ve katalaz için pH 7'de ve lizozim için pH 10'da yapılan bu çalışmada kil süspansiyonlarının zeta potansiyel değerleri sıfır ya da pozitif olmamıştır.

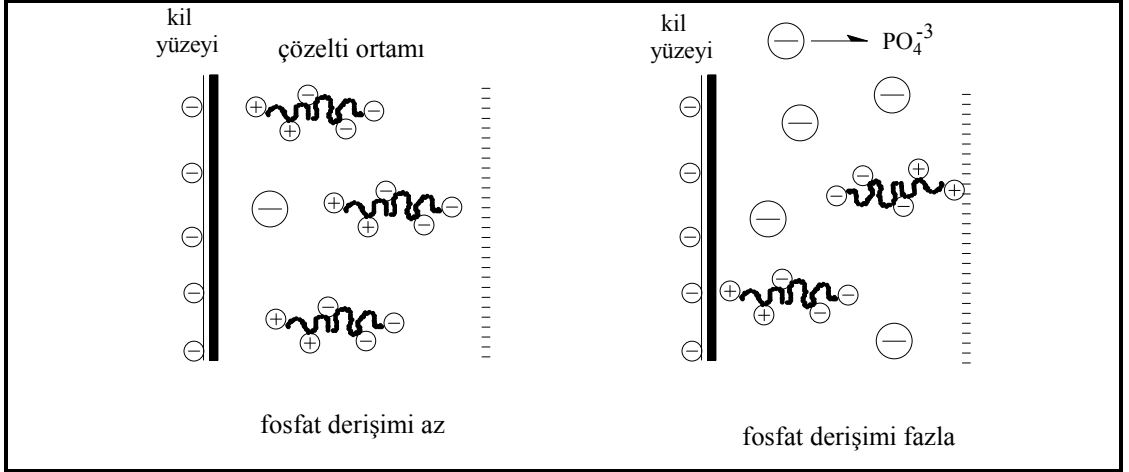


Şekil 4.2 Biyomolekül derişiminin kil süspansiyonların zeta potansiyeline etkisinin şematik olarak gösterimi

#### 4.2.5 Kil yüzeylerinde biyomoleküllerin adsorpsiyonuna PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> iyon derişiminin etkisi

Şekil 3.14 ve Şekil 3.23'de proteinlerin adsorpsiyonunun artan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> iyonu derişimi ile azaldığı bulundu. Fosfat iyonlarının çözelti içerisinde artması kil minerallerinin elektriksel çift tabakası içerisinde daha fazla iyonun difüzyonunu sağlar [7,23]. Elektriksel çift tabakadaki fosfat iyonları, kil mineralleri ile biyomoleküller arasındaki elektrostatik itme kuvvetlerini artırırlar. Bunun sonucu olarak da biyomoleküllerin adsorplanan miktarlarında azalmaya sebep olurlar. Bu durum şematik olarak Şekil 4.3'de de gösterilmektedir. Şekil 4.3'den görüldüğü gibi çözelti ortamında fosfat iyonlarının derişiminin artmasıyla protein moleküllerine uygulanan elektrostatik itmenin artması adsorplanan miktarlarda azalmalara sebep olacaktır.





Şekil 4.3  $PO_4^{3-}$  iyon derişiminin biyomoleküllerin adsorpsiyonuna etkisinin şematik gösterimi

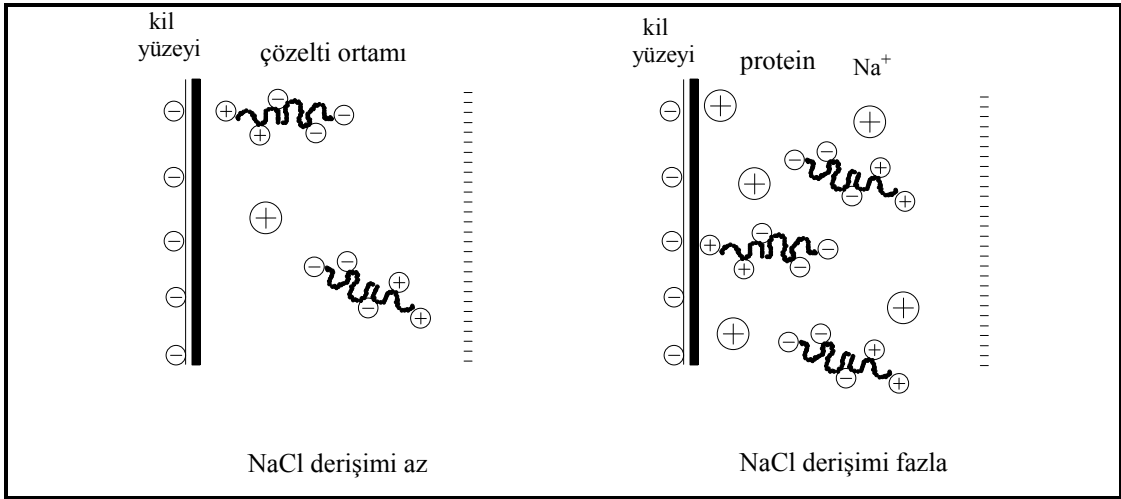
#### 4.2.6 Biyomolekül-kil süspansiyonlarının zeta potansiyeline $PO_4^{3-}$ iyon derişiminin etkisi

Farklı  $PO_4^{3-}$  iyonu derişimindeki çözeltilerde serum albümin ve kazein adsorbe edilen killerin zeta potansiyelleri , Şekil 3.15 ve Şekil 3.24’de gösterilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi killerin zeta potansiyellerinin artan  $PO_4^{3-}$  iyonu derişimi ile azaldığı bulunmuştur. Bu durum Şekil 4.3’de anlatılanlar ile benzerlikler göstermektedir. Şekil 4.3’e göre elektriksel çift tabakadaki artan fosfat iyonları adsorbe olan proteinlerin miktarlarında azalmaya sebep olacak ve killerin zeta potansiyellerinin de mutlak değer olarak artmasına neden olacaktır [7,23].

#### 4.2.7 Kil yüzeylerinde biyomoleküllerin adsorpsiyonuna NaCl derişiminin etkisi

Farklı NaCl derişimindeki çözeltilerde serum albümin ve kazeinin adsorpsiyonu ait deneysel veriler Şekil 3.16 ve Şekil 3.25’de gösterilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi farklı NaCl derişiminde, seçilen bu proteinlerin adsorpsiyonu için killerin adsorpsiyon kapasitelerinin artan NaCl iyonu derişimi ile arttığı bulundu.

Bu durum fosfat iyonlarının etkisinin aksine kil ile protein arasındaki elektrostatik etkileşimlerin artması ile açıklanabilir. İncelenen pH'da negatif yüklü olan protein moleküllerinin, çözelti ortamındaki  $\text{Na}^+$  iyonlarının etkisiyle elektriksel çift tabakaya difüzyonları artacaktır [7,52,81,82]. Bu durumda etkileşimlerin miktarı ve kil yüzeyindeki biyomolekülün derişimi de artacaktır. Şekil 4.4'de bu durum şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.4 NaCl derişiminin biyomoleküllerin adsorpsiyona etkisinin şematik olarak gösterimi

#### 4.2.8 Biyomolekül-kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerine NaCl derişiminin etkisi

Farklı NaCl derişimindeki çözeltilerde serum albümin ve kazein adsorbe edilen killerin zeta potansiyelleri, Şekil 3.17 ve Şekil 3.26'da gösterilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi protein adsorbe edilen kilerin zeta potansiyellerinin artan NaCl derişimi ile arttığı (daha az negatif) bulunmuştur. Bu durum Şekil 4.4'de anlatılanlar ile benzerlikler göstermektedir. Şekil 4.4'e göre elektriksel çift tabakadaki artan  $\text{Na}^+$  iyonları kil yüzeyine adsorbe olan proteinlerin miktarlarında artmaya sebep olacak ve killerin zeta potansiyellerinin de Şekil 4.2'dekine benzer bir şekilde mutlak değer olarak azalmasına neden olacaktır.

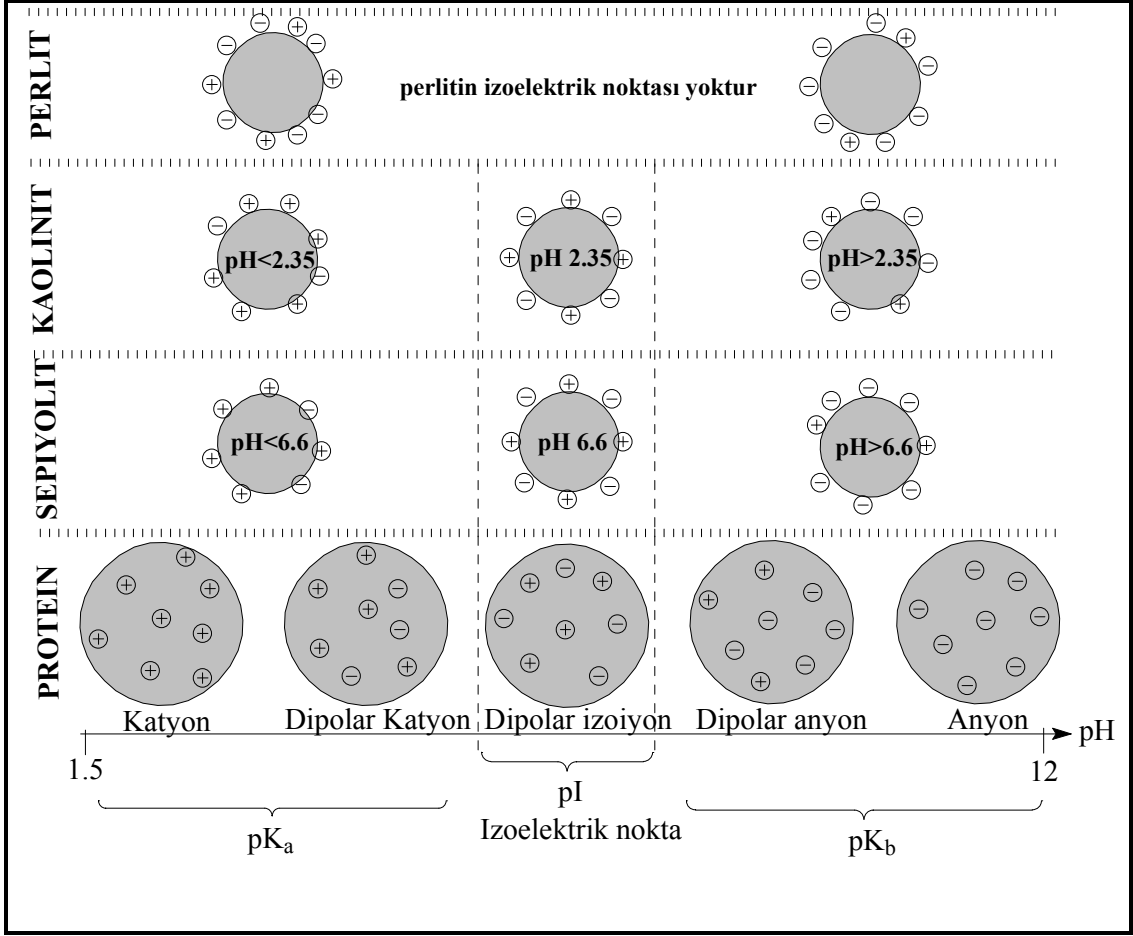
#### 4.2.9 Kil yüzeylerinde biyomoleküllerin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

Sıvı fazın pH'sı, bir adsorbent yüzeyinde biyomoleküllerin adsorpsiyonu için çok önemli bir etkiye sahiptir. Farklı denge pH'larındaki çözeltilerde biyomoleküllerin adsorpsiyonu ait deneysel veriler Şekil 3.18, 3.27, 3.33 ve 3.37'de gösterilmiştir. Deneysel veriler ve şekillerden de görüldüğü gibi farklı denge pH'larında biyomoleküllerin adsorpsiyonun en yüksek değere ulaştığı pH değerleri sırasıyla serum albümin için pH 5,5 civarında, kazein için pH 7, katalaz için pH 6 ve lizozim içinde pH 11 olarak bulunmuştur. Tüm kil mineralleri için, maksimum adsorpsiyon gözlenen bu pH'ların altında ve üzerindeki pH'larda biyomoleküllerin adsorplanan miktarlarının azaldığı bulundu. Maksimum adsorpsiyonun gözlendiği bu pH değerleri biyomoleküllerin izoelektrik noktalarına yakın değerler olmuştur. Bu durum Şekil 4.5 yardımı ile şöyle açıklanabilir :

Şekil 4.5'den görüldüğü gibi biyomoleküllerin izoelektrik noktalarının üzerindeki pH değerlerinde molekül içerisindeki negatif yük miktarları pozitif yük miktarlarından daha fazladır. Dolayısıyla bir biyomolekülün izoelektrik noktasının üzerindeki pH değerinde negatif yüklü, altındaki pH değerlerinde de pozitif yüklü olduğunu söyleyebiliriz. Örneğin kil mineralleri yüzeyine serum albüminin adsorpsiyonunda denge pH'sı 5,5 civarındayken diğer pH'lara göre adsorplanan serum albümin miktarı en fazla olmuştur.

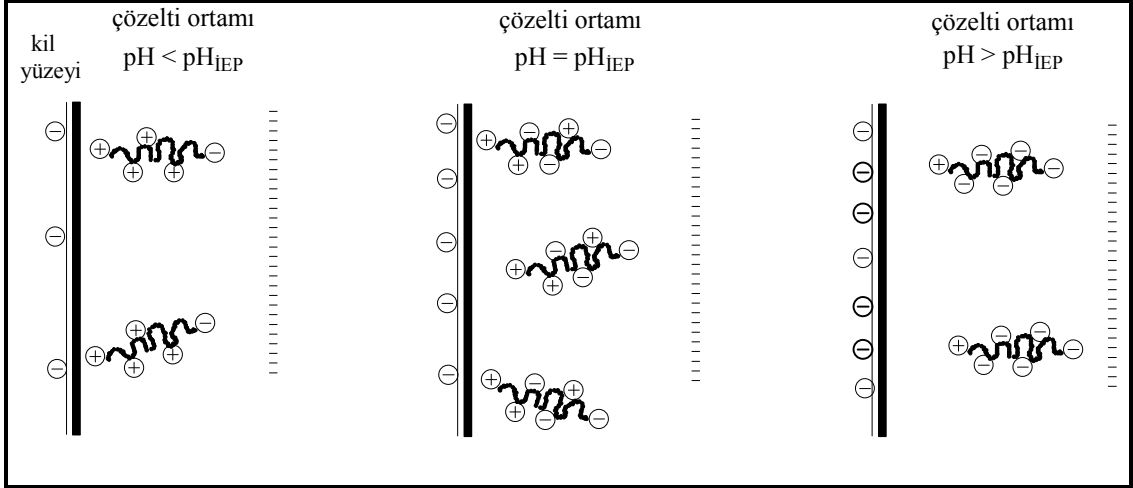


Denklemlerinden anlaşılacağı gibi asidik ortamlarda veya düşük pH değerlerinde killerin negatif yüklerinin azaldığı hatta sepiyolit için pozitif olduğu söylenebilir [46,47,87].



Şekil 4.5 Kil ve biyomolekül örneklerinin pH ile yüzey yüklerindeki değişimin şematik olarak gösterimi.

Bu durum biyomoleküller ile paralellik göstermektedir. Buna göre serum albüminin izoelektrik noktasına yakın olan pH değerinin altında kil minerallerinin yüzeylerinin negatifliği azalmakta pozitif bölgelerin sayısı artmaktadır. Böylece pozitif yük fazlalığı olan biyomolekülün daha pozitif olma eğilimi gösteren kil yüzeyine yaklaşması elektrostatik açıdan da zor olmaktadır ve düşük pH değerlerinde serum albüminin adsorpsiyonu zorlaşmaktadır. Benzer şekilde serum albüminin izoelektrik noktasının üzerindeki pH değerlerinde biyomoleküldeki negatif bölgeler artmaktadır. Bu pH'larda denklem 4.2'den de anlaşılacağı gibi kil yüzeyindeki negatif yüklü bölgeler de artacaktır. Bu durumda serum albüminin izoelektrik noktasının üzerindeki pH'larda hem biyomolekülün hem de kilin negatif yük miktarlarının artması yine elektrostatik açıdan zorlaşacaktır. Bu durum Şekil 4.6'da şematik olarak anlatılmaya çalışılmıştır.



Şekil 4.6 Kıl örnekleri yüzeyinde biyomoleküllerin adsorpsiyonuna pH'nın etkisinin şematik olarak gösterimi.

Şekil 4.6'dan biyomolekülün izoelektrik noktasına yakın pH değerlerinde, biyomolekül ile kil mineralinin yüzeyleri arasında elektrostatik itmenin en az olduğu ve burada maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği görülmektedir.

#### 4.2.10 Biyomolekül-kil süspansiyonlarının zeta potansiyeline pH'nın etkisi

Süspansiyon ortamına biyomoleküllerin ilavesi katı taneciklerin elektrokinetik özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Süspansiyon ortamında biyomoleküller olmadığı zaman sepiyolit pH 6,6'da ve kaolinit pH 2,35'de bir iep'ye sahipken perlit örnekleri herhangi bir izoelektrik noktaya sahip değildir. Ortama biyomoleküllerin ilavesi sonucunda killerin bu izoelektrik noktalarında değişimler olmaktadır.

Farklı denge pH'larındaki çözeltilerde serum albümin adsorbe edilen killerin zeta potansiyelleri Şekil 3.19, 3.28, 3.34 ve 3.38'de gösterilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi serum albümin için incelenen tüm killerin pH 5,5, katalaz için pH 6 ve lizozim için pH 10 civarında izoelektrik noktalara sahip oldukları, bu izoelektrik noktadaki pH'nın altında zeta potansiyellerinin pozitif üzerinde ise negatif olduğu bulunmuştur.

Farklı denge pH'larındaki çözeltilerde kazein adsorbe edilen killerin zeta potansiyellerinin değişimi Şekil 3.28'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi kazein adsorbe edilen killerin zeta potansiyelinin denge pH'sı ile değişiminde, incelenen pH aralığında (7-11) tüm killerin izoelektrik noktaya sahip olmadıkları ve artan pH ile zeta potansiyellerinin negatif değerlerinin de arttığı bulundu. Şekil 4.6'dan bu durum şöyle açıklanabilir :

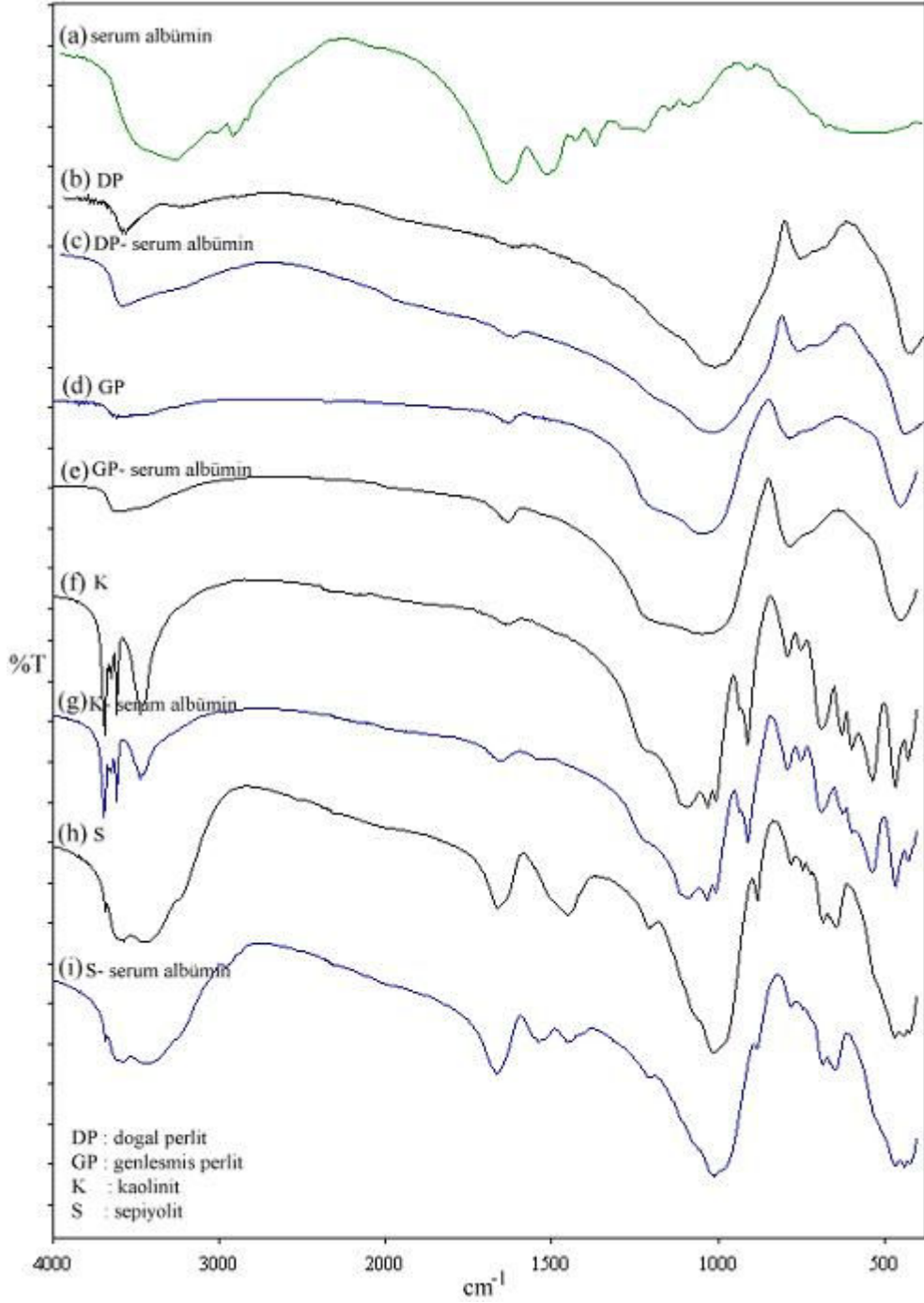
İzoelektrik noktanın altındaki pH değerlerinde adsorbe olan biyomoleküllerin net yükleri pozitif olmaktadır ve bu durumda biyomolekül adsorbe edilen kil minerallerinin zeta potansiyelleri de pozitif değerler almaktadır. Biyomolekülün izoelektrik noktasındaki pH değerinde ise biyomolekül adsorbe edilmiş killerin de izoelektrik noktaya sahip olduğu bulunmuştur. Biyomolekülün izoelektrik noktasının üzerindeki pH değerlerinde ise biyomolekül adsorbe edilen killerin zeta potansiyelleri negatif değerler almaktadır. Buradan kil minerallerinin yüzeyinin biyomoleküller ile kaplandığı ve biyomolekül adsorbe edilmiş killer ile çözeltideki biyomoleküllerin yüklerinin benzerlikler gösterdiği söylenebilir.

Benzer sonuçlar literatürde farklı araştırmacılar tarafından bulunmuştur. Örneğin; Giacomelli ve arkadaşları [167] serum albümin kaplanmış TiO<sub>2</sub> taneciklerinin izoelektrik noktasını pH 4,5; Shi ve arkadaşları çitosan kaplanmış silika yüzeyine serum albüminin adsorpsiyonunun pH 5,0'de en yüksek değerde olduğunu bulmuşlardır [168]. Zhao ve arkadaşları ise karboksimetil çitosan/PES kompozitleri üzerine serum albüminin adsorpsiyonunun 4,7'de [169], Sakiyama ve arkadaşları paslanmaz çelik yüzeyine pH 4,0'da en yüksek adsorpsiyonu gözlemişlerdir [159]. Böylece biyomoleküllerin adsorpsiyonunda elektrostatik etkileşmenin önemli bir rol oynadığı söylenebilir.

### 4.3 FTIR analizleri

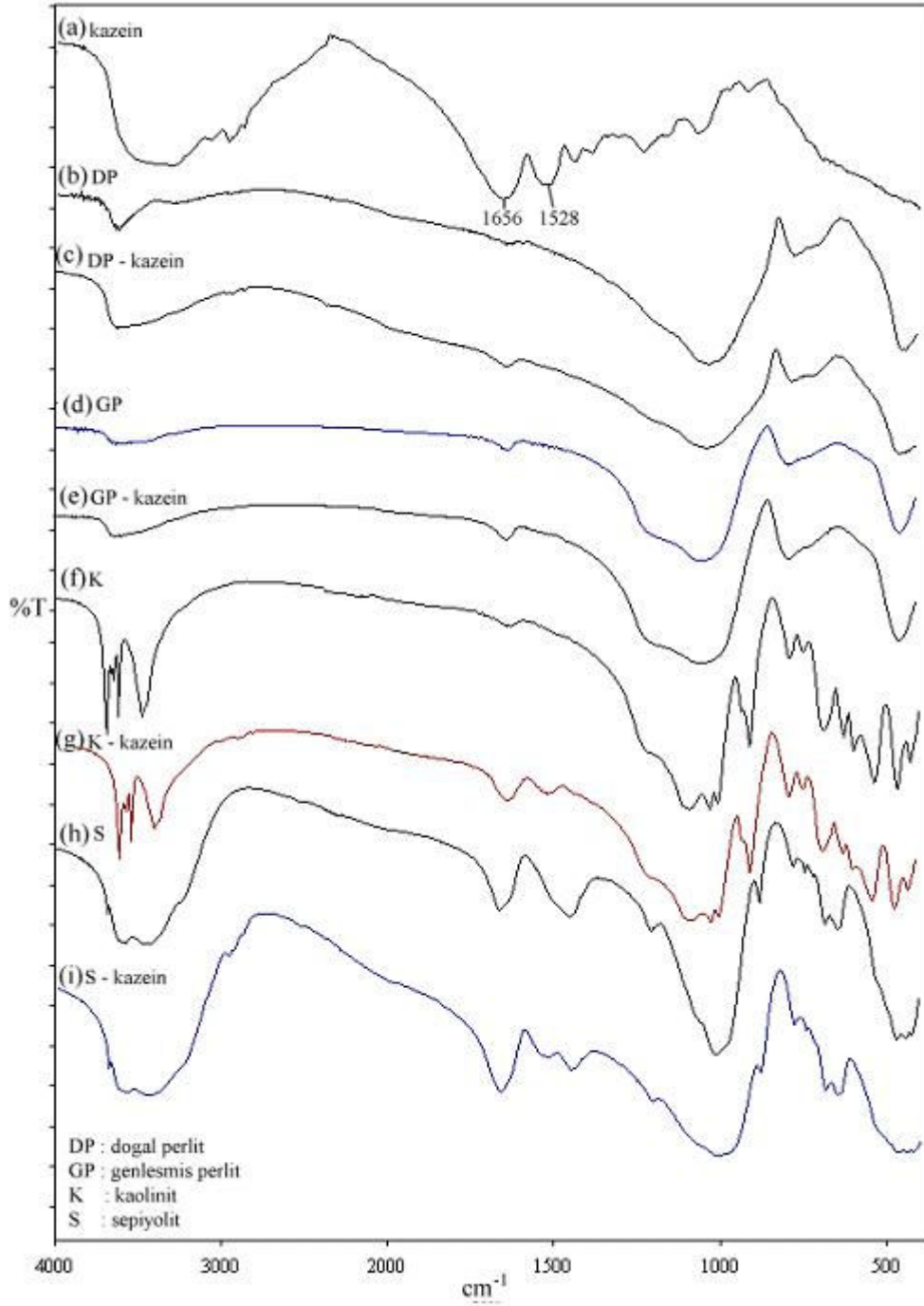
FTIR analizleri için biyomolekül, kil örnekleri ve biyomolekül adsorbe edilen killerin karakteristik pikleri karşılaştırılmıştır. Biyomoleküllerin Şekil 4.7 ve 4.10'da görülen en karakteristik pikleri 1660 ve 1540  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki amid pikleri ve 1450  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-C gerilimlerinden kaynaklanan piklerdir [124,152,170].

Şekil 4.7 ve 4.10'daki biyomoleküllerin karakteristik pikleri kil mineralleri ile karşılaştırıldığında 1650  $\text{cm}^{-1}$  de kil minerallerinin de bu pike sahip olduğu görülmektedir. Dolayısıyla bu pikler adsorpsiyonun olup olmadığı hakkında çok fazla fikir vermemektedir. Fakat 1540  $\text{cm}^{-1}$ 'deki biyomoleküle ait olan pik biyomolekül adsorbe edilen killerin bazılarında net bir şekilde görülmektedir. Örneğin biyomolekül adsorbe edilmiş kaolinit ve sepiyolit'in FTIR grafiklerinde 1540  $\text{cm}^{-1}$  civarında net bir pik oluşumu gözlenirken doğal perlit ve genişmiş perlit örneklerinde bu pikler çok net değildir. Bunun sebeplerinden biri perlit örneklerinin adsorpsiyon kapasitelerinin sepiyolit ve kaolinite göre çok düşük olmasıdır. Sepiyolit ve kaolinite göre çok az miktardaki adsorbe olan biyomolekülün karakteristik piki kilin karakterisik bazı pikleri tarafından perdelenmiş olabilir. Biyomoleküllerin 1650  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki pikinin perlit örneklerinin de karakteristik piklerinden olması bu bölgedeki biyomolekülün adsorpsiyonun açıklamayı zorlaştırmıştır. 1450  $\text{cm}^{-1}$  deki C-C pikleri kil minerallerinde bulunmamakta bu pikte biyomolekül immobilize edilmiş kaolinit ve sepiyolit örneklerinde net bir şekilde görülmektedir.

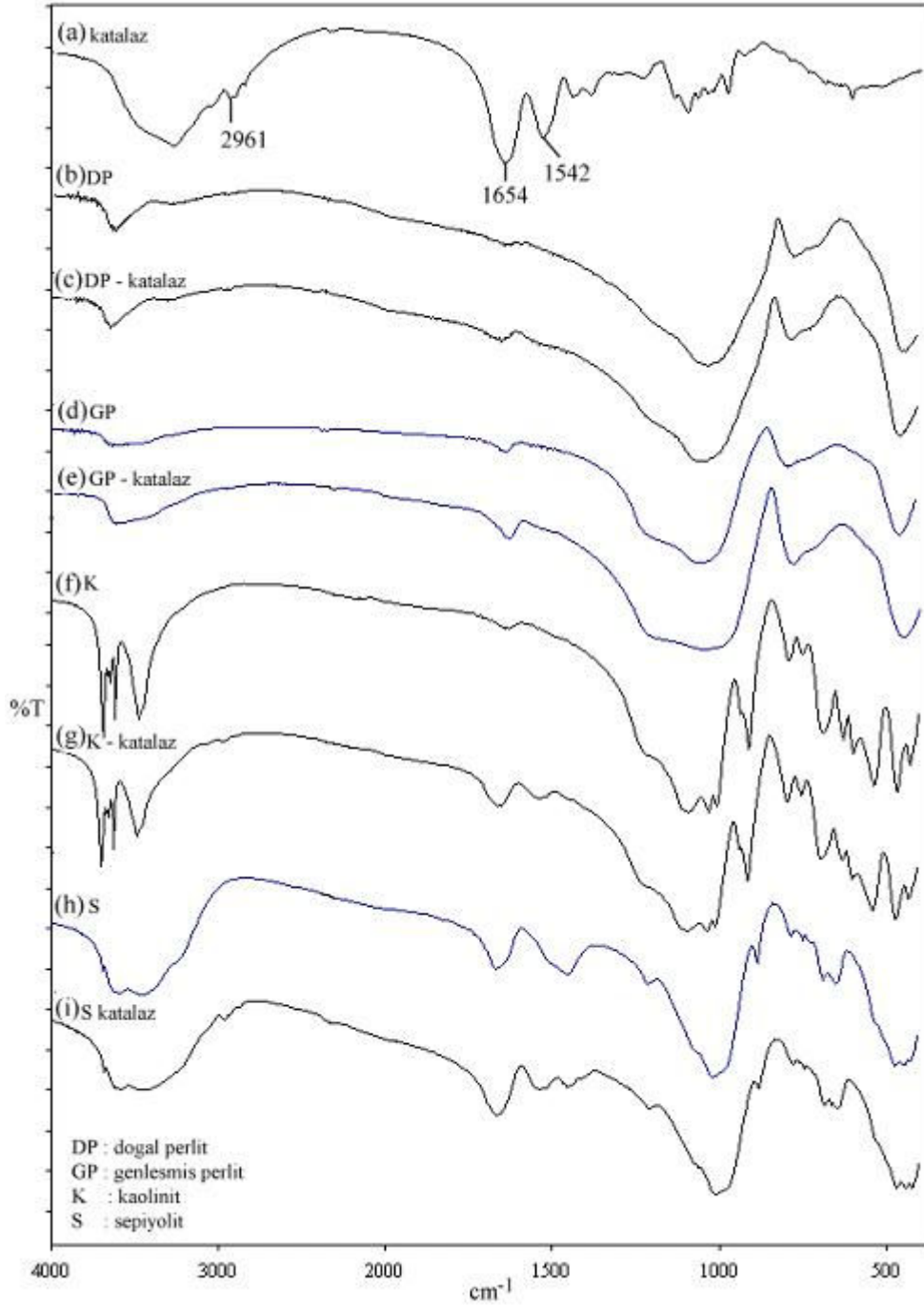


Şekil 4.7 FTIR spektrumları (a) serum albümin, (b) doğal perlit, (c) serum albümin adsorbe edilmiş doğal perlit, (d) genleşmiş perlit (e) serum albümin adsorbe edilmiş genleşmiş perlit, (f) kaolinit, (g) serum albümin adsorbe edilmiş kaolinit (h) sepiyolit (i) serum albümin adsorbe edilmiş sepiyolit.

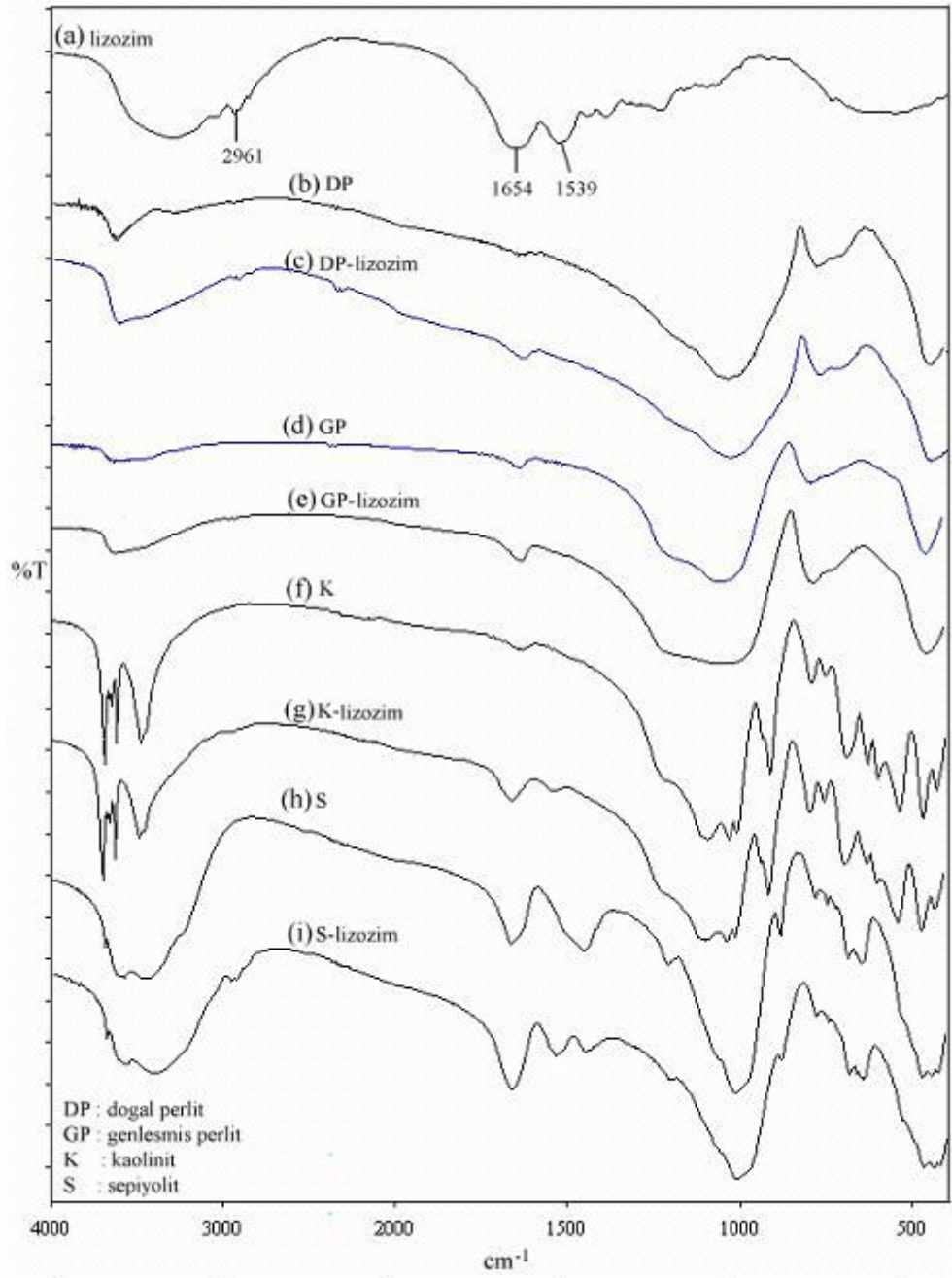




Şekil 4.8 FTIR spektrumları (a) kazein, (b) doğal perlit, (c) kazein adsorbe edilmiş doğal perlit, (d) genleşmiş perlit (e) kazein adsorbe edilmiş genleşmiş perlit, (f) kaolinit, (g) kazein adsorbe edilmiş kaolinit (h) sepiyolit (i) kazein adsorbe edilmiş sepiyolit.



Şekil 4.9 FTIR spektrumları (a) katalaz, (b) doğal perlit, (c) katalaz adsorbe edilmiş doğal perlit, (d) genişmiş perlit (e) katalaz adsorbe edilmiş genişmiş perlit, (f) kaolinit, (g) katalaz adsorbe edilmiş kaolinit (h) sepiyolit (i) katalaz adsorbe edilmiş sepiyolit.



Şekil 4.10 FTIR spektrumları (a) lizozim, (b) doğal perlit, (c) lizozim adsorbe edilmiş doğal perlit, (d) genişmiş perlit (e) lizozim adsorbe edilmiş genişmiş perlit, (f) kaolinit, (g) lizozim adsorbe edilmiş kaolinit (h) sepiyolit (i) lizozim adsorbe edilmiş sepiyolit.

#### 4.4 Çalışmada kullanılan saf ve immobilize edilen enzimlerin aktiviteleri ve kinetik sabitleri

Enzim ünitesi, dakikada bir µmol substratın harcanmasını sağlayan enzim miktarıdır. Genel olarak enzimin biyolojik aktivitesi EÜ/mL olarak şu denklemle hesaplanabilir:

$$\frac{E\ddot{U}}{mL(\ddot{ornek})} = \frac{\left( \frac{\Delta A_{nm}(\ddot{ornek})}{dk} - \frac{\Delta A_{nm}(\ddot{kor})}{dk} \right) (f)}{0,001x(V)}$$

denklemde  $f$ , seyrelme faktörü;  $V$  (mL) ise kullanılan örnek hacmidir. Enzim ünitesi aynı zamanda hızı ifade eder.

Katalaz ve lizozim için yapılan aktivite çalışmalarında Şekil 3.39 ve 3.40'da görülen Lineweaver-Burk grafiklerinden hesaplanan saf ve immobilize enzimlerin kinetik sabitleri Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5 Saf ve immobilize enzimlerin kinetik sabitleri

		Enzim immobilize edilen kil örneği				
		Saf enzim	Sepiyolit	Kaolinit	G. Perlit	D. Perlit
Katalaz	$K_m$ (mM)	172,09	24,21	29,22	61,08	75,77
	$V_{max}$ (mM dakika <sup>-1</sup> )	10,10	1,25	3,33	5,00	4,54
Lizozim	$K_m$ (mg)x10 <sup>2</sup>	50,68	42,64	45,41	52,46	59,67
	$V_{max}$ (mg dakika <sup>-1</sup> )	27,48	13,62	17,85	22,42	20,16

Çizelge 4.5'den görüldüğü gibi immobilize edilen enzimlerin  $K_m$  ve  $V_{max}$  değerleri saf enzimden daha düşüktür. Bu azalma; (i) immobilizasyon ile enzimin uygun konformasyonunu kaybetmiş olmasından, (ii) hidrofobik etkileşimler

sonucunda katı yüzeyinde birden fazla tabaka oluşarak agregat oluşumuna bağlı olarak enzimlerin aktif bölgelerinin örtülebilmesinden, (iii) biyomoleküllerin kil süspansiyonları içerisindeki çalkalama periyodu sonucunda deformasyonlarından, (iv) enzimin kilin iç kısımlarına difüzyonu nedeniyle substrat ile sterik engelin oluşmasından dolayı olabilir.

#### 4.5 SONUÇ

Kil minerallerinin elektrokinetik özellikleri kolloidal sistemlerin bir çok önemli özelliklerinin anlaşılmasını, kontrol edilmesini ve tanecikler üzerindeki elektriksel yükün ya da potansiyelin belirlenmesini sağlar. Bu amaçla çalışmanın ilk kısmında; genleşmiş, genleşmemiş perlit, kaolinit ve sepiyolit minerallerinin çeşitli pH ve elektrolit ortamlarında zeta potansiyellerinin değişimleri incelenmiştir. İkinci kısımda ise farklı parametrelerde biyomoleküllerin immobilizasyonu ve bu örneklerin zeta potansiyellerinin değişimi son bölümde ise FTIR spektrumları ve enzim immobilize edilen örneklerin aktiviteleri incelenerek aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur:

1. Farklı katı/sıvı oranlarında kil minerallerinin zeta potansiyellerinin çok fazla değişmediği,
2. Kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin ortamın pH'sına göre zamanla değiştiği,
3. İncelenen çeşitli pH'larda kaolinitin pH 2.35, sepiyolit pH 6.6'da izoelektrik noktaya sahip olduğu perlit örneklerinin ise herhangi bir izoelektrik noktaya sahip olmadıkları,
4. Tek değerlikli anyon ve katyonlar ile iki ve üç değerlikli anyonların, kil minerallerinin zeta potansiyellerini çok fazla değiştirmedikleri ve indifferent iyon gibi davrandıkları,
5. İki değerlikli katyonların süspansiyon içerisindeki artan derişimi ile zeta potansiyel değerlerinin azaldığı ve  $Ba^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  ve  $Co^{+2}$  katyonlarının genleşmemiş perlit hariç diğer mineraller için potansiyel tayin edici iyonlar olduğu,

6. Üç değerlikli  $Al^{+3}$  ve  $Fe^{+3}$  kationlarının incelenen tüm mineraller için potansiyel tayin edici iyonlar olduğu ve zeta potansiyellerini negatiften pozitifte çevirdikleri bulundu.
7. Kil mineralleri yüzeyine serum albümin, kazein, katalaz ve lizozim biyomoleküllerinin immobilizasyonunda; artan sıcaklık ile kil yüzeyine tutunan biyomolekül miktarının arttığı,
8. İmmobilize edilen biyomolekül miktarının artan NaCl derişimi ile arttığı  $PO_4^{-3}$  iyon derişimi ile azaldığı,
9. İmmobilize edilen biyomolekül miktarının biyomolekülün izoelektrik noktasına yakın pH değerlerinde en fazla olduğu,
10. Killerin adsorpsiyon kapasitelerinin azalan sırasının: sepiyolit > kaolinit > genişmiş perlit > doğal perlit olduğu,
11. Biyomolekül immobilizasyonu için izoterm verilerinin Freundlich denkleminde daha çok uyduğu,
12. Süspansiyon içerisinde artan biyomolekül derişimi ile killerin zeta potansiyellerinin azaldığı ve incelenen pH'da sıfır yük noktasına sahip olmadıkları,
13. Biyomolekül-kil süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin artan  $PO_4^{3-}$  iyon derişimi ile azaldığı, artan NaCl derişimi ile arttığı,
14. Biyomolekül-kil süspansiyonlarının biyomolekülün izoelektrik noktalarına yakın pH değerlerinde sıfır yük noktalarına sahip oldukları,
15. Biyomolekül-kil örneklerinin FTIR spektrumlarında yaklaşık  $1540\text{ cm}^{-1}$  de biyomoleküllerin karakteristik piklerinin gözlemlendiği,
16. Killere immobilize edilen enzimlerin aktivitelerinin saf enzimlere göre daha az olduğu bulundu.

## 5. KAYNAKÇA

- [1] Nesse, W.D., Introduction of Mineralogy, Oxford University Press, (2000), ss.3-69.
- [2] Salam, Ç., Fiziksel ve Kimyasal İşlemlerin Kaolinin Yapısına Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2004).
- [3] Lefond, S.J., Industrial Minerals and Rocks, Vol.1, Society of Mining Engineers, New York, s.585, (1983).
- [4] Sondi, I., Provdic, V., Electrokinetics of clay mineral surface. in Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Marcel Dekker, New York, ss. 1887-1893, (2002).
- [5] Alkan, M. and Doğan, M., Perlite Surfaces, Encyclopedia of surface and colloid science, Marcel Dekker, Inc., New York, 3945-3958 (2002).
- [6] Demirbaş, Ö., Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2001).
- [7] Alkan., M., Demirbaş, Ö., Doğan, M., Zeta potential of unexpanded and expanded perlite samples of various electrolyte media, *Microporous and Mesoporous Materials*, 84, 192-200, (2005).
- [8] Khodabandeh, S. and Davis, M.E., Alteration of perlite to calcium zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 9, 161-172, (1997).
- [9] Hurlbut, C.S.Jr., Dana's Manual of Mineralogy, 18th ed.: John Wiley & Sons, New York, s. 426 , (1971).
- [10] Williams, D.J.A., Williams, K.P., Electrophoresis and zeta potential of kaolinite, *J. Colloid Interface Sci.* 65, 79–87, (1978).
- [11] Wierer, K.A., Dobias, B., Exchange enthalpies of H<sup>+</sup> and OH<sup>-</sup> adsorption on minerals with different characters of potential – determining ions, *J. Colloid Interface Sci.* 122, 171–177, (1988).
- [12] Yılmaz, Z., Hidrotermal Yöntemlerle Kaolinin Dekompozisyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2004).

- [13] Uz, B., Mineraller, Kristalografi–Mineraloji, III. Baskı, Birsen Yayınevi, İstanbul, ss. 249-434, (2003).
- [14] Frost, R.L., Klopogge, J.T., Kristof, J., Raman and Infrared Spectroscopic Study of the Modification of Kaolinite Surfaces by Intercalation with Organic Molecules. in Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Marcel Dekker, New York, ss. 4438 – 4452, (2002).
- [15] Brauner, K. and Preisinger, A. Struktur und Entstehung des Sepioliths. *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* 6, 120–140, (1956).
- [16] Rytwo, G., Tropp, D. and Serban, C. Adsorption of diquat, paraquat and methyl green on sepiolite: experimental results and model calculations. *Applied Clay Science.* 20, 273-282, (2002).
- [17] Ahlrichs, J.L., Serna, J.C. and Serratosa, J.M. *Clays Clay Miner.* 23, 119–124, (1975).
- [18] Kara, M., Toksik ağır metal iyonlarının sepiyolit üzerine adsorpsiyon mekanizması, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimler Enstitüsü, (1999).
- [19] Çınar, M., Anyonik reaktiflerin sepiyolit tarafından adsorplanma mekanizması, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, (1998).
- [20] Chesterman, C.W. Perlite. Industrial Minerals and Rocks, Fourth Edition; AIME and Pet.: New York, ss. 927-934, (1975).
- [21] Doğan, M., Alkan, M. and Onganer, Y., Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite. *Water, Air and Soil Pollution*, 120, 229-248, (2000).
- [22] Conti, F., Goretti, G., Lagana, A. and Petronio, B.M., Extraction of organic compounds from water by means of modified perlite-active charcoal mixture. *Annali di Chimica*, 68, 783 (1978).
- [23] Demirbaş, O., Alkan, M. and Dogan, M., The removal of victoria blue from aqueous solution by adsorption on a low-cost material. *Adsorption*, 8, 341-349 (2002).
- [24] Doğan, M. and Alkan, M., Removal of methyl violet from aqueous solutions by perlite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 267, 32-41, (2003).
- [25] Doğan, M. and Alkan M., Some physicochemical properties of perlite as an adsorbent. *Fresenius Environmental Bulletin*, 13(3b), 251-257, (2004).



- [26] Doğan, M. and Alkan, M., Adsorption of copper(II) onto perlite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 243, 280-291, (2001).
- [27] Alkan, M. and Doğan, M., Adsorption kinetics of victoria blue onto perlite. *Fresenius Environmental Bulletin*, 12(5), 418-425, (2003).
- [28] Doğan, M. and Alkan, M., Surface titrations of perlite suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 207, 90-96, (1998).
- [29] Koumanova, B. and Peeva-Antova, P., Adsorption of *p*-chlorophenol from aqueous solutions on bentonite and perlite. *Journal of Hazardous Materials A*, 90, 229-234, (2002).
- [30] Chakir, A., Bessiere, J., Kacemi, K.E.L. and Marouf, B., A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. *Journal of Hazardous Materials B*, 95, 29-46, (2002).
- [31] Mathialagan, T. and Viraraghavan, T., Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite. *Journal of Hazardous Materials B*, 94, 291-303, (2002).
- [32] Alkan, M., Tekin, G., Namlı, H., Zeta potentials of perlite modified with dimethyl-dichlorosilane, 3-aminopropyltriethoxysilane and dimethyloctadecylchlorosilane. *FEB* 14, 795-801, (2005).
- [33] Ghosh, D., Bhattacharyya, K.G., Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Applied Clay Science* 20, 295– 300, (2002).
- [34] Hu, Y., Liu, X., Chemical composition and surface property of kaolins, *Minerals Engineering*, 16, 1279–1284, (2003).
- [35] Yavuz, O., Altunkaynak, Y., Guzel, F., Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Research*, 37, 948–952, (2003).
- [36] Vizcayno, C., Castell’o, R., Ranz, I., Calvo, B., Some physico-chemical alterations caused by mechanochemical treatments in kaolinites of different structural order, *Thermochimica Acta* 428, 173–183, (2005).
- [37] Shahwan, T., Akar, T., Eroglu, A.E., Physicochemical characterization of the retardation of aqueous Cs<sup>+</sup> ions by natural kaolinite and clinoptilolite minerals, *Journal of Colloid and Interface Science* 285, 9–17, (2005).
- [38] Miranda-Trevino, J.C., Coles, C.A., Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH, *Applied Clay Science* 23, 133– 139, (2003).

- [39] Hild, A., Sdquaris, J-M., Narres, H-D., Schwuger, M., Adsorption of polyvinylpyrrolidone on kaolinite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 123-124, 515-522, (1997).
- [40] Tekin, N., Demirbaş, Ö., Alkan, M., Adsorption of cationic polyacrylamide onto kaolinite, *Microporous and Mesoporous Materials* 85, 340-350, (2004).
- [41] Ünal, H.İ., Erdoğan, B., The use of sepiolite for decolorization of sugar juice, *Applied Clay Science*, 12, 419-29, (1998).
- [42] Akyuz, S. and Akyuz, T., Study on the interaction of nicotinamide with sepiolite, loughlinitite and palygorskite by IR spectroscopy, *Journal of Molecular Structure*, 74, 47–52, (2005).
- [43] Goktas, A.A., Misirli, Z., Baykara, T., Sintering Behaviour of Sepiolite, *Ceramics International*, 23, 305-311, (1997).
- [44] Sabah, E., Turan, M., Celik, M.S., Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid- and heat-activated sepiolites, *Water Research*, 36, 3957–3964, (2002).
- [45] Bektas, N., Ağım, B.A., Kara, S., Kinetic and equilibrium studies in removing lead ions from aqueous solutions by natural sepiolite, *Journal of Hazardous Materials*, B112 115–122, (2004).
- [46] Alkan, M., Demirbaş, Ö., Çelikçapa, S., Doğan, M., Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite, *Journal of Hazardous Materials*, B116, 135–145, (2004).
- [47] Alkan, M., Çelikçapa, S., Demirbaş, Ö., Doğan, M., Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite, *Dyes and Pigments*, 65, 251-259, (2005).
- [48] Alkan, M., Demirbaş, Ö. and Doğan, M., Removal of acid yellow 49 from aqueous solution by adsorption, *Fresenius Environmental Bulletin*, 13 (11a), 1112 – 1121, (2004).
- [49] Sabah, E., Celik, M.S., Interaction of pyridine derivatives with sepiolite *Journal of Colloid and Interface Science*, 251, 33–38, (2002).
- [50] Alkan, M., Tekin, G. and Namli, H., FTIR and zeta potential measurements of sepiolite treated with some organosilanes , *Microporous and Mesoporous Materials*, 84, 75-83, (2005).

- [51] Brigatti, M.F., Lugli, C., Poppi, L., Kinetics of heavy-metal removal and recovery in sepiolite, *Applied Clay Science*, 16, 45–57, (2000).
- [52] Atak, S., Flotasyon İlkeleri ve Uygulamaları, İTÜ Yayınları, İstanbul, ss. 28-43, (1974).
- [53] Hunter, R.S., *Zeta Potential In Colloid Science: Principles and applications*, Academic Press, London, (1981).
- [54] Kelly, E.G., Spottiswood, D.J., in *Introduction to Mineral Processing*. Wiley, New York, ss. 95-99, (1982).
- [55] Hunter, J.R., *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford Science Publications Oxford University Press Inc., New York, (1993).
- [56] Anonymous., Everything you want to know about coagulation and flocculation, ss. 1-37, Zeta-Meter, Inc., USA, (1993)
- [57] Churaev, N.V., Sobolev, V.D., Ermakova, T.B. and Sergeeva, I.P., Adsorption of cationic polyelectrolyte on quartz from aqueous Background Electrolyte Solution at pH 3, *Colloid Journal*, 66(3), 378–380, (2004).
- [58] Kim, S-O., Kim, J-J., Yun, S-T. and Kim, K-W., Numerical and experimental studies on cadmium(II) transport in kaolinite clay under electrical fields, *Water, Air, and Soil Pollution* 150, 135–162, (2003).
- [59] Dobrydnev, S.V., Bogach, V.V. and Beskov, V.S., Influence of surfactants on the rate of decomposition of apatites by mineral acids, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 37, 412–415, (2003).
- [60] Tazhibaeva, S.M., Musabekov, K.B., Orazymbetova, A.B. and Zhubanova, A.A., Surface Properties of Yeast Cells, *Colloid Journal*, 65, 122–124, (2003).
- [61] Bogdanova, N.F., Ermakova, L.E. and Sidorova, M.P., Influence of synthesis conditions on the electrokinetic characteristics of titanium–oxygen nanostructures, *Colloid Journal*, 65, 414–419, (2003).
- [62] Ryu, D.H., Kim, S.C. and Koo, S.M., Deposition of titania nanoparticles on spherical silica, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26, 489–493, (2003).
- [63] Zhukov A.N. and Fedorova, I.L., Acid–Base Zeta-metric titration of quartz dispersions in ethanol solutions of electrolytes, *Colloid Journal*, 65, 575–578, (2003).

- [64] Ermakova, L.E., Bogdanova, N.F. and Sidorova, M.P., Effect of the surface pretreatment on the electrokinetic properties of silicon and silicon oxide, *Colloid Journal*, 65, 428–433, (2003).
- [65] Bogdanova, N.F., Klebanov, A.V., Ermakova, L.E. and Sidorova, M. P., Electrosurface characteristics of (hydr)oxides and oxide nanostructures in 1:1 electrolyte solutions. 3. Calculation of the Electrical Double Layer Parameters For Boehmite, Goethite, and Silicon Oxide According To Adsorption and Electrokinetic Data, *Colloid Journal*, 64, 389–395, (2002).
- [66] Sergeeva, I.P., Ermakova, T.B., Churaev, N.V., Grundke, K. and Yudin, O., Modification of the quartz surface by the adsorption of a cationic polyelectrolyte, *Colloid Journal*, 64(4), 478–481, (2002).
- [67] Sidorova, M.P., Ermakova, L.E., Kotelnikova, N.E. and Kudina, N.P., Electrosurface properties of microcrystalline cellulose of different origin in 1 : 1 electrolyte solutions, *Colloid Journal*, 63(1), 100–107, (2001).
- [68] Çelik M.S. and Yaşar, E., Elektrokinetic properties of some hydrated boron minerals, *J. Coll. Int. Sci.*, 173, 181-185, (1995)
- [69] Kosmulski, M., Positive electrokinetic charge of silica in the presence of chlorides, *J. Coll. Int. Sci.*, 208, 543–545, (1998)
- [70] Ariza, M.J., Can A., As, J. Benavente electrokinetic and electrochemical characterizations of Porous Membranes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 189, 247–256, (2001)
- [71] Ersoy, B. and Celik, M.S., Electrokinetic properties of clinoptilolite with mono- and multivalent electrolytes, *Microporous and Mesoporous Materials* 55, 305–312, (2002).
- [72] Fernandez-Nieves, A., De Las Nieves, F.J., The role of zeta potential in the colloidal stability of different TiO<sub>2</sub>:electrolyte solution interfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 148, 231–243, (1999).
- [73] Spanos N. and Koutsoukos, P.G., Calculation of zeta potential from electrokinetic measurements on titania plugs, *Journal of Colloid and Interface Science*, 214, 85–90, (1999).
- [74] Kosmulski, M., Eriksson, P., Gustafsson, J. and Rosenholm, J.B., Specific adsorption of nickel and zeta potential of silica at various solid-to-liquid ratios, *Journal of Colloid and Interface Science*, 220, 128–132, (1999).

- [75] Kosmulski, M., Eriksson, P., Brancewicz, C., Rosenholm, J.B.: Zeta Potentials of Monodispersed, Spherical silica particles in mixed solvents as a function of cesium chloride concentration, *Colloids and Surfaces A*, 162, 37–48, (2000).
- [76] Viallis-Terrisse, H., Nonat, A. and Petit, J.C., Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations, *Journal of Colloid and Interface Science*, 244, 58–65, (2001).
- [77] Kosmulski, M. and Rosenholm, J.B., The specific adsorption of sodium cations on less common metal oxides at high ionic strengths, *Journal of Colloid and Interface Science*, 248, 30–32, (2002).
- [78] Yin, G., Liu, Z., Zhan, J., Ding, F., Yuan, N., Impacts of the surface charge property on protein adsorption on hydroxyapatite, *Chemical Engineering Journal* 87, 181–186, (2002).
- [79] Moulin P.A. and Roques, H., Zeta potential measurement of calcium carbonate, *J. of Colloid and Interface Science*, 261, 115–126, (2003).
- [80] Yu, J.C., Jiang, Z-T., Liu, H-Y. and Yu, J., Influence of solvation interactions on the zeta potential of titania powders, *Journal of Colloid and Interface Science*, 262, 97–100, (2003).
- [81] Franks, J.V., Zeta potentials and yield stresses of silica suspensions in concentrated, monovalent electrolytes: Isoelectric point shift and additional attraction, *Journal of Colloid and Interface Science*, 249, 44–51, (2002).
- [82] Alkan, M., Karadas, M., Doğan, M., Demirbaş, Ö., Zeta potentials of perlite samples in various electrolyte and surfactant media, *Colloids and Surfaces A*, 259, 155–166, (2005).
- [83] Xu, R., Li, C. and Ji, G., Effect of low-molecular-weight organic anions on electrokinetic properties of variable charge soils, *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 243–247, (2004).
- [84] Tsuchida H., Ooib, S., Nakaishi K., Adachi Y., Effects of pH and ionic strength on electrokinetic properties of imogolite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 265, 131-134, (2005).
- [85] Kaya, A. and Yukselen, Y., Zeta potential of soils with surfactants and its relevance to electrokinetic remediation, *Journal of Hazardous Materials*, B120, 119–126, (2005).

- [86] Ermolina, I. and Morgan, H., The electrokinetic properties of latex particles: comparison of electrophoresis and dielectrophoresis, *Journal of Colloid and Interface Science*, 285, 419–428, (2005).
- [87] Alkan, M., Demirbaş, Ö. and Doğan, M., Electrokinetic properties of sepiolite suspensions in different electrolyte media, *Journal of Colloid and Interface Science*, 281, 240–248, (2005).
- [88] Alkan, M., Demirbaş, Ö. and Doğan, M., Electrokinetic properties of kaolinite in mono- and multivalent electrolyte solutions, *Microporous and Mesoporous Materials*, 83, 51–59, (2005).
- [89] Zhaoa, Y.B., Xingb, W., Xub, N. and Wongc, F-S., Effects of inorganic electrolytes on zeta potentials of ceramic microfiltration membranes, *Separation and Purification Technology*, 42, 117–121, (2005).
- [90] Yukselen, Y. and Kaya, A., Zeta potential of kaolinite in the presence of alkali, alkaline earth and hydrolyzable metal ions, *Water, Air, and Soil Pollution* 145, 155–168, (2003).
- [91] Sergeeva, I.P., Sobolev, V.D. and Churaev, N.V., Electrokinetic properties of the methylated surface of quartz capillaries, *Colloid Journal*, 63(4), 464–470, (2001).
- [92] Sandlin, M.S., Butt, D.P., Taylor, T.N. and Petrovic, J.J., Aqueous zeta potentials of molybdenum disilicide, *Journal of Materials Science Letters* 16, 1336–1338, (1997).
- [93] Pierre, A.C., Ma, K., Sedimentation behaviour of kaolinite and montmorillonite mixed with iron additives, as a function of their zeta potential, *Journal of Materials Science*, 32, 2937–2947, (1997).
- [94] Arslan, O., *Biyomoleküller: Teori ve Uygulamalarıyla*, Onur Ltd., Balıkesir, (2003)
- [95] Champe, P.C. and Harvey, R.A., *Biyokimya*, Çeviri Ed. Tokullugil, A., Dirican, M., Ulukaya, E., Nobel Tıp Kitapevleri, 2. Baskı, ss. 47-55, (1997).
- [96] Keha E.E., Küfrevioğlu, Ö.İ., *Biyokimya*, II. Baskı, Aktif Yayınevi, Erzurum, s.67, (2000).
- [97] Carter, D. C. and Ho, J. X., Structure of serum albumin. *Adv. Protein Chem.* 45, 153-203, (1994).

- [98] Katchalski, E., Benjamin, G. S. and Gross, V., The Availability of the disulfide bonds of human and bovine serum albumin and of bovine gamma-globulin to reduction by thioglycolic acid. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 4096-4099, (1957).
- [99] He, X. M. and Carter, D. C., Atomic structure and chemistry of human serum albumin. *Nature*, 358, 209-214, (1992).
- [100] Peters, T., Jr., Serum Albumin. *Adv. Protein Chem.*, 37; 161-245, (1985).
- [101] Waugh, D. and Talbot, B., Equilibrium casein micelle systems, *Biochem* 10, 4153, (1971).
- [102] Waugh, D. and von Hippel, P.,  $\kappa$ -casein and the stabilization of casein micelles, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 4576, (1956).
- [103] Horne, D.S., Casein structure, self-assembly and gelation. *Current Opinion in Colloid and Interface Sci.* 7, 456-461, (2002).
- [104] Panouillé, M., Durand, D., Nicolai, T., Larquet E. and Boisset, N., Aggregation and gelation of micellar casein particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, 85-93, (2005).
- [105] Holler, E., Rupley, J. and Hess, G., Productive and unproductive lysozyme-chitosaccharide complexes. equilibrium measurements, *Biochem* 14, 1088, (1975).
- [106] Holler, E., Rupley, J. and Hess, G., Productive and unproductive lysozyme-chitosaccharide complexes. kinetic investigations, *Biochem* 14, 2377, (1975).
- [107] Katiyar, A., Ji, L., Smirniotis, P.G. and Pinto, N.G., Adsorption of bovine serum albumin and lysozyme on siliceous MCM-41, *Microporous and Mesoporous Materials*, 80, 311-320, (2005).
- [108] Arica, M.Y. and Bayramoğlu, G., Purification of lysozyme from egg white by Reactive Blue 4 and Reactive Red 120 dye-ligands immobilised composite membranes, *Process Biochemistry*, 40, 1433-1442, (2005).
- [109] Switala, J. and Loewen, P.C, Diversity of properties among catalases, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 401, 145–154, (2002).
- [110] Akgöl, S., Kaçar, Y., Özkara, S., Yavuz, H., Denizli, A. and Arica, M.Y., Immobilization of catalase via adsorption onto histidine grafted functional pHEMA based membrane, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 15, 197-206, (2001).

- [111] Shentu, J., Wu, J., Song, W. and Jia, Z., Chitosan microspheres as immobilized dye affinity support for catalase adsorption, *International Journal of Biological Macromolecules*, 37, 42-46, (2005).
- [112] Telefoncu, A. Ed., Enzimoloji, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi, 1997.
- [113] Sarıkaya, Y., Fizikokimya, ss. 633-653, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, (1997).
- [114] Douglas, M.R., Principles of adsorption and adsorption processes. A-Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, USA, (1984)
- [115] Ross, S. and Oliver, J.P., On Physical Adsorption, New York, ss.35-40 (1964).
- [116] Laidler, J., Meiser, J.H., "Physical Chemistry", ss. 847-849, Houghton Mifflin Company, New York, USA (1999).
- [117] Yörükoğulları, E., Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Yayınları, ss.1-30, Eskişehir, (1997).
- [118] Allen, S.J., McKay, G. and Khader, K.Y.H., *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 45, 291, (1989).
- [119] Hiemenz, P.C. and Rajagopalan, R., Principles of Colloid and Surface Chemistry, ss. 405-456, Marcel Dekker, USA., New York, (1997).
- [120] Langmuir, I., *J. American Chemical Society*, 38, 2221-2295, (1916).
- [121] Rubin, A.J. and Mercer, D.L., in "Adsorption of Inorganic Solid-Liquid Interfaces" (M.A. anderson and A.J. Rubin, Eds.), ss. 295-348, Ann Arbor, MI, (1981).
- [122] House, J.E., Principles of Chemical Kinetics, Wm. C. Brown Publishers, Dubuque, USA., ss. 117-118, (1997).
- [123] Doğan, M., Sulu Ortamda Perlit'in Yüzey Yükünün ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, ss. 1-30, (2001).
- [124] Baron, M.H., Revanlt, M., Moinville, S.S., Abadie, J. and Quiquampoix, H., Chymotrypsin adsorption on montmorillonite: enzymatic activity and kinetic FTIR structural analysis. *J. Colloid Interface Sci.*, 214, 319-332 (1999).
- [125] de Fuentes, I.E., Viseras, C.A., Ubiali, D., Terreni, M. and Alcántara, A.R., Different phyllosilicates as supports for lipase immobilisation, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 11(4-6), 657-663, (2001).



- [126] Kalra, S., Pant, C.K., Pathak, H.D. and Mehata, M.S., Studies on the adsorption of peptides of glycine/alanine on montmorillonite clay with or without coordinated divalent cations, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 212(1) 43-50, (2003).
- [127] Morris, R.J., Williams, D.E., Luu, H.A., Holmes, C.F.B., Andersen, R.J. and Calvert, S.E., The adsorption of microcystin-LR by natural clay particles, *Toxicol*, 38, 303-308, (2000).
- [128] Gering, J.P., Quaroni, L. and Chumanov, G., Immobilization of antibodies on glass surfaces through sugar residues, *Journal of Colloid and Interface Science*, 252, 50-56, (2002).
- [129] Houseman, B.T and Mrksich, M., Carbohydrate arrays for the evaluation of protein binding and enzymatic modification, *Chemistry & Biology* 9 (4), 443-454, (2002).
- [130] Mateo, C., Abian, O., Fernandez-Lafuente, R. and Guisan, J.M., Reversible enzyme immobilization via a very strong and nondistorting ionic adsorption on support-polyethylenimine composites, *Biotechnology and Bioengineering* 68 (1), 98-105, (2000).
- [131] Dong, M., Ladavière, L., Penin, F., Deléage G. and Baggetto, L.G., Secondary structure of p-glycoprotein investigated by circular dichroism and amino acid sequence analysis, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, 1371, 317-334, (1998).
- [132] Finette, G.M.S., Mao, Q-M. and Hearn, M.T.W., Comparative studies on the isothermal characteristics of proteins adsorbed under batch equilibrium conditions to ion-exchange, immobilised metal ion affinity and dye affinity matrices with different ionic strength and temperature conditions, *J. Chromatography A*, 763, 71-90, (1997).
- [133] Marron-Brignone, L., Morélis, R.M., Blum L.J. and Coulet, P.R., Behaviour of firefly luciferase associated with Langmuir-Blodgett films, *Thin Solid Films*, 284, 784-788, (1996).
- [134] Jiang W. and Hearn, M.T.W., Protein interaction with immobilized metal ion affinity ligands under high ionic strength conditions, *Analytical Biochemistry*, 242, 45-54, (1996).

- [135] Oscarsson, S., Protein Adsorption onto protein-covered silica-gels, *Journal of Colloid and Interface Science* 165 (2), 402-410, (1994).
- [136] Sabuquillo, P., Reina, J., Fernandez-Lorente, G., Guisan, J.M. and Fernandez-Lafuente, R., 'Interfacial affinity chromatography' of lipases: separation of different fractions by selective adsorption on supports activated with hydrophobic groups, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)*, 1388(2), 337-348, (1998).
- [137] Veliz, R.V., Garcia, J., Reyes, B., Munoz, L., Alvarez, T., Padilla, S., Abrahantes, M.D., Zubiaurrez, J., Agraz, A., Marrero, A., A very sensitive enzyme-linked immunoabsorbent assay to Staphylococcal Protein A in the presence of immunoglobulins, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 303 (3), 863-867, (2003).
- [138] Gregorius, K., Theisen, M., In situ deprotection: A method for covalent immobilization of peptides with well-defined orientation for use in solid phase immunoassays such as enzyme-linked immunosorbent assay, *Analytical Biochemistry*, 299 (1), 84-91, (2001).
- [139] Bora, U., Chugh, L., Nahar, P., Covalent immobilization of proteins onto photoactivated polystyrene microtiter plates for enzyme-linked immunosorbent assay procedures, *Journal of Immunological Methods*, 268 (2), 171-177, (2002).
- [140] Nylander, T. and Tiberg, F., Wetting of layers adsorbed at the solid-aqueous interface, *Colloid and Surface B: Biointerfaces*, 15, 253-261, (1999).
- [141] Nylander, T., Tiberg, F. and Wahlgren, N.M., Evaluation of the structure of adsorbed layers of  $\beta$ -casein from ellipsometry and surface force measurements, *International Dairy Journal*, 9, 313-317, (1999).
- [142] Cosman, P.N., Fatih, K. and Roscoe, S.G., Electrochemical impedance spectroscopy study of the adsorption behaviour of  $\alpha$ -lactalbumin and  $\beta$ -casein at stainless steel, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 574, 261-271, (2005).
- [143] Guo, C., Campbell, B.E., Chen, K., Lenhoff, A.M. and Velev, O.D., Casein precipitation equilibria in the presence of calcium ions and phosphates, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 29, 297-307, (2003).

- [144] Wüstneck, R., Kragel, J., Miller, R., Wilde, P.J. and Clark, D.C., The adsorption of surface-active complexes between  $\beta$ -casein,  $\beta$ -lactoglobulin and ionic surfactants and their shear rheological behaviour, *Colloids and Surfaces A*, 114, 255-265, (1996).
- [145] Wahlgren, M., Araebrant, T. and Lundstrom, I., The adsorption of lysozyme to hydrophilic silicon oxide surfaces: comparison between experimental data and models for adsorption kinetics. *J. Colloid Interface Sci.*, 175, 506-514, (1995).
- [146] Norde, W. and Anusiem, C.I., Adsorption, desorption, and re-adsorption of proteins on solid surfaces. *Colloids Surfaces*, 66, 73-80, (1992).
- [147] Malmsten, M., Ellipsometry studies of the effects of surface hydrophobicity on protein adsorption. *Colloids Surfaces B*, 3, 297-308, (1995).
- [148] Rezwan, K., Meier, L.P. and Gauckler, L.J., Lysozyme and bovine serum albumin adsorption on uncoated silica and AlOOH-coated silica particles: the influence of positively and negatively charged oxide surface coatings, *Biomaterials*, 26, 4351-4357, (2005).
- [149] Peng, Z.G., Hidajat, K. and Uddin, M.S., Adsorption and desorption of lysozyme on nano-sized magnetic particles and its conformational changes, *Colloids and Surfaces B*, 35(3-4), 169-174, (2004).
- [150] Tong, X-D., Dong, X-Y. and Sun, Y., Lysozyme adsorption and purification by expanded bed chromatography with a small-sized dense adsorbent, *Biochemical Engineering Journal*, 12, 117-124, (2002).
- [151] Haynes, C.A. and Nurde, W.: Structures and stabilities of adsorbed proteins. *J. Colloid Interface Sci.*, 169, 313-328, (1995).
- [152] Giacomelli, C.E., Bremer, M.G. and Nurde, W., ATR-FTIR study of IgG adsorbed on different silica surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 220, 13-23, (1999).
- [153] van Enkevort, H.J., Dass, D.V. and Langdon, A.G., The adsorption of bovine serum albumin at the stainless-steel/aqueous solution interface. *J. Colloid Interface Sci.*, 98, 138-143, (1984).
- [154] Kandori, K., Mukai, M., Fujiwara, A., Yasukawa, A. and Ishikawa, T., Adsorption of Bovine Serum Albumin and Lysozyme on Hydrophobic Calcium Hydroxyapatites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 212, 600-603, (1999).

- [155] Zeng, H., Chittur, K.K. and Lacefield, W.R., Analysis of bovine serum albumin adsorption on calcium phosphate and titanium surfaces, *Biomaterials*, 20, 377-384, (1999).
- [156] Barrough, A., Lernoux, E., Lemaitre, J. and Rouxhet, P.G., Adsorption of catalase on hydroxyapatite. *J. Colloid Interface Sci.*, 208, 147-152 (1999).
- [157] Kondn, A. and Fukuda, H., Effects of adsorption conditions on kinetics of protein adsorption and conformational changes at ultrafine silica particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 198, 34-41, (1998).
- [158] Arnebrant, T., Barton, K. and Nylander, T., Adsorption of a-lactoalbumin and b-lactoglobulin on metal surfaces versus temperature. *J. Colloid Interface Sci.*, 119, 383-390, (1986).
- [159] Itoh, H., Nagai, T., Saeki, T., Sakiyama, T. and Nnkanishi, K., Adsorption of protein onto stainless steel particle surface and its desorption behavior. Proc. of the 8th International Congress on engineering and food, ss. 811-813. *In* Yano, T. *et al.*(ed.), Developments in food technology. Blackie Academic & Professional, London (1994).
- [160] Itoh, H., Nagata, A., Toyomasu, T., Sakiyama, T., Nagai, T., Saeki, T. and Nakanishi, K., Adsorption of lactoglobulin onto the surface of stainless steel particles. *Biosci. Biotech. Biochem.*, 59, 1648-1651, (1995).
- [161] Wahlgren, M., Arnebrant, T. and Paulsson, M.A., The adsorption from solutions of lactoglobulin mixed with lactoferrin or lysozyme onto silica and methylated silica surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 158, 46-53, (1993).
- [162] Peng, Z.G., Hidajat, K., Udin, M.S., Selective and sequential adsorption of bovine serum albumin and lysozyme from a binary mixture on nanosized magnetic particles, *J. Coll. Interface Sci.* 281, 11-17, (2005)
- [163] Kang, F.R., Jiang, G., Hinderliter, A., DeLuca, P.P., Singh, Stability of a model protein, lysozyme, during emulsification for preparation of lysozyme-loaded PLGA microspheres, *Pharmaceutical Research*, 19, 629-33, (2002).
- [164] Liao, M.H., Chen, D.H., Fast and efficient adsorption/desorption of protein by a novel magnetic nano-adsorbent, *Biotechnol. Lett.* 24, 1913-17, (2002).
- [165] Sosa, R.C., Masy, D. and Rouxhet, P.G., Influence of surface properties of carbon black on the activity of adsorbed catalase, *Carbon*, 32, 1369-1375, (1994).

- [166] Calamai, L., Lozzi, I., Stotzky, G., Fusi, P. and Ristori, G.G., Interaction of catalase with montmorillonite homoionic to cations with different hydrophobicity: effect on enzymatic activity and microbial utilization, *Soil Biology and Biochemistry*, 32, 815-823, (2000).
- [167] Giacomelli, C.E., Avena, M.J. and De Pauli, C.P., Adsorption of bovine serum albumin onto TiO<sub>2</sub> particles, *J. Colloid and Interface Sci.* 188, 387-395, (1997).
- [168] Shi, Q-H., Tian, Y., Dong, X.-Y., Bai, S., Sun, Y., Chitosan-coated silica beads as immobilized metal affinity support for protein adsorption, *Biochemical Engineering J.* 16, 317-322, (2003).
- [169] Zhao, Z.-P., Wang, Z., Wang, S.-C., Formation, charged characteristic and BSA adsorption behavior of carboxymethyl chitosan/PES composite MF membrane, *J. Membrane Sci.* 217, 151-158, (2003).
- [170] Ding, H-M., Shao, L., Liu, R-J., Xiao, Q-C., Chen, J-F., Silica nanotubes for lysozyme immobilization, *J. Colloid and Interface Sci.* 290, 102–106, (2005).
- [171] Calamai, L., Lozzi, I., Stotzky, G., Fusi, P. and Ristori, G.G., Interaction of catalase with montmorillonite homoionic to cations with different hydrophobicity: effect on enzymatic activity and microbial utilization, *Soil Biology & Biochemistry*, 32, 815-823, (2000).
- [172] Pamua, E. and Rouxhet, P.G., Influence of surface properties of carbon fibres on the adsorption of catalase, *Carbon*, 43, 1432-1438, (2005).
- [173] Akgöl, S. and Denizli, A., Novel metal-chelate affinity sorbents for reversible use in catalase adsorption, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 28, 7–14, (2004).
- [174] Krishnan, C.A., Maheshwari, R., Dhathathreyan, A., Solid/liquid interfacial tension as a tool to study stability of lysozyme on adsorption to solid surfaces, *Chemical Physics Letters*, 417, 128–131, (2005).
- [175] Shentu, J., Wu, J., Song, W., Jia, Z., Chitosan microspheres as immobilized dye affinity support for catalase adsorption, *International Journal of Biological Macromolecules*, 37, 42–46, (2005).