

# Kazein Yüzeyine Metil Violetin Biyosorpsiyonu

Özkan DEMİRBAŞ<sup>1,\*</sup>, Adem KARADAĞ<sup>2</sup>, Veli DALKIRAN<sup>1</sup>, Cihan YILDIZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Balıkesir, 10100, Türkiye

<sup>2</sup>Gaziantep Üniversitesi Naci Topçuoğlu Meslek Yüksekokulu, Gaziantep, 27180, Türkiye

## Özet

*Bu çalışmada, sulu çözeltilerden kazein yüzeyine Metil Violet boyar maddesinin adsorpsiyonu için zaman, pH, iyon şiddeti ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi incelendi. Deneysel sonuçlara göre; kazein yüzeyine adsorbe olan boyar madde miktarlarının, artan iyon şiddeti (0,1-0,01) ile azaldığı fakat artan sıcaklık (18-45 °C) ve artan pH (2,2-3,8) ile arttığı bulundu. Deneysel çalışmalar sonucu; adsorpsiyon denge süresinin yaklaşık olarak 3 saat, adsorpsiyon işleminin endotermik ve ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu belirlendi.*

**Anahtar Kelimeler:** Biyosorpsiyon, kazein, metil violet

## Biosorption of Methylene Violet Onto Casein Surface

### Abstract

*In this study, the adsorption of Methylene Violet onto casein surface from aqueous solutions was investigated the effects of various parameters, such as time, pH, ionic strength and temperature. According to experimental results; it was found that the adsorbed amount of the Methylene Violet on casein decreased with increasing ionic strength (0,1-0,01 M NaCl) but increased with increasing temperature (18-45°C) and pH(2,2-3,8). The experimental results indicated that balance time of the adsorption was found 3 hours for Methylene Violet, the adsorption process was endothermic and the best kinetic model was achieved by a second order equation.*

**Keywords:** Biosorption, casein, methylene violet

### 1. Giriş

Bulduğumuz yüzyılda nüfusun hızla artması, teknoloji ve sanayinin gelişmesi beraberinde yaşadığımız çevre için bir takım sorunlar meydana getirmiştir. Özellikle

---

\* Özkan DEMİRBAŞ, ozkan@balikesir.edu.tr, Tel: (266) 612 10 00.

sanayi tesislerinin sıklıkla bulunduğu yerlerde, nüfusun yoğunlaşmasıyla birlikte su, hava ve toprak kirliliği diye adlandırdığımız çevre kirliliklerine çok sık rastlanmakta ve bu kirliliklerin giderimi için maliyeti yüksek, kompleks tesislere ihtiyaç duyulmaktadır [1]. Bundan dolayı çevrenin yaşanılabilir olması ve kirleticilerden arındırılması için yapılan çalışmalar önem kazanmaktadır. Bu çalışmalar içerisinde en önemli yeri ise su kirliliği ile yapılan çalışmalar almaktadır. Çünkü hava ve topraktaki kirleticilerin yıkanarak su kaynaklarına ulaşması ve dünya su kaynaklarının yaklaşık olarak % 3 gibi küçük bir kısmının kullanılabilir olması bu alanda yapılan çalışmaların önemini artırmış ve araştırmacıları bu yöne yönlendirmiştir [2].

Cisimlerin yüzeyinin dış etkenlerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere boya denir. Cisimlerin (kumaş, elyaf, vb.) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise boyar madde denir[3]. Boyalar bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Kristal ve partikül yapılarını bir ölçüde korurlar. Anorganik ya da organik yapıda olabilirler. Uygulandıkları yüzeyde bir değişime neden olmazlar ve kazınarak uygulandıkları yüzeyden uzaklaşabilirler. Ancak boyar maddeler sulu çözelti ya da dispersiyon halinde uygulanırlar. Kristal yapılarını geçici olarak bozarlar ve organik bileşiklerdir. Uygulandıkları materyalin kimyasını büyük ölçüde değiştirirler. Yıkama, sürtme ya da silme gibi işlemlerle uygulandıkları yüzeyden uzaklaştırılmazlar[4].

Su kirliliklerinin büyük bir kısmını genellikle endüstride kullanılan sentetik boyar maddeler oluşturmaktadır. Ülkemizde endüstrinin yaklaşık %20'sine hakim olan tekstil ürünlerinden gelen kirleticilerin giderimi oldukça önemlidir. Günümüzde 100000 den fazla sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda binlerce ton boya tüketilmektedir. Gerek üretim aşamasında gerekse de kullanım sırasında arta kalan boya miktarı düşünüldüğünde tekstil atık sularının çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeğini ortaya çıkmaktadır. Suyu kirleten renkli atık sular, suyun hem görünüşünü hem de ışık geçirgenliğini azaltır. Renk konsantrasyonunun artması çözünmüş oksijen miktarının düşmesine ve canlıların yok olmasına sebep olur[5].

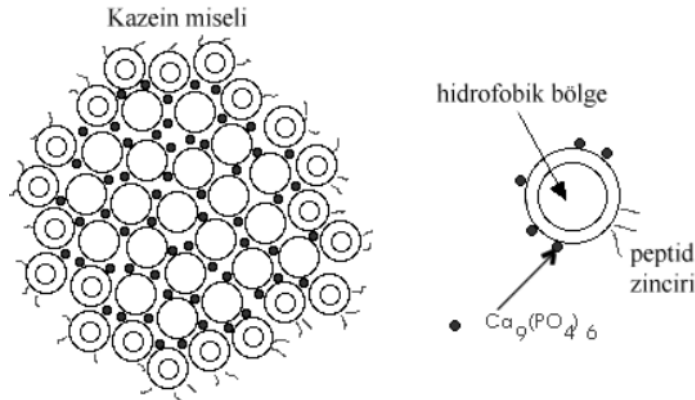
Tekstil boyalarının suyun içerisindeki düşük konsantrasyonda olması bile hiç arzu edilmeyen bir durumdur. Bir çok boyanın doğadaki giderimi, kompleks aromatik yapılarından ve bunun sonucu doğada bulunmaya yatkınlıkları ciddi su kalitesi ve sağlık problemleri yaratmaktadır.

Özellikle son yıllarda sanayi kuruluşlarının hızla artması ile boyar madde kirlilikleri çevre ve insan sağlığı için tehlikeli boyutlara ulaşmış ve boyar madde giderimi için tasarlanan arıtma proseslerinin önemi artmıştır. Atık sulardan boyar madde giderimi için tasarlanan klasik arıtma prosesleri ekonomik olmadıkları için genellikle tercih edilmemektedirler. Ayrıca klasik sistemler yüksek enerji gerektirmekte ve zehirli çamur oluşturmakla birlikte bu çamuru dikkatli uzaklaştırma ve bertaraf problemi meydana getirmektedir [6]. Bunun sonucunda araştırmacılar maliyetinin az, veriminin yüksek, kolay ve kullanışlı olması nedeniyle adsorpsiyon proseslerini ağır metal giderimi için daha çok tercih etmişler buna bağlı olarak da adsorpsiyon proseslerinin vazgeçilmez unsuru olan adsorbent arayışları içerisine girmişlerdir.

Daha çok aktif kömür, silikajel, zeolit ve bazı polimerlerin kullanımı oldukça yaygın olmasına karşın ekonomik yönden çok pahalı malzemeler olmaları nedeni ile araştırmalar daha ucuz adsorbentler bulma üzerine yoğunlaşmıştır[2]. Bu nedenle son

zamanlarda adsorpsiyon işlemlerinde adsorbent olarak ucuz ve kolay elde edilebilir olmaları nedeniyle biyoküteller ve killer tercih edilmektedir. Adsorpsiyon işlemlerinde adsorbent olarak biyokütlenin kullanıldığı durumlarda prosese genel olarak biyosorpsiyon denmektedir.

Bu çalışmada adsorbent olarak kullanılan biyokütle, bir protein olan kazeindir. Kazein sütün en çok bilinen proteindir [7]. Sütte bulunan proteinlerin yaklaşık % 80'ini oluştururlar ve çok büyük koloidal taneciklerdir. Bu tanecikler, yarıçapları yaklaşık 80 nm ve çok düzgün olmayan küresel yapıdadırlar [8]. Süt kazeini dört değişik proteinden oluşur ve alfa-s1- ( $\alpha$ 1-Cn), alfa-s2- ( $\alpha$ 2-Cn), beta- ( $\beta$ -Cn) ve kapa-kazein ( $\kappa$ -Cn) şeklinde sınıflandırılır [9]. Doğal halinde kazein partikülleri yüksek oranda kalsiyum ve fosfor ihtiva ederken daha az oranda magnezyum ve sitrat içerirler ve sıklıkla kazeinatfosfat ve kalsiyumfosfokazeinat partikülleri olarak adlandırılırlar. Bu mineraller hidrofobik etkileşimler ile beraber misellerin bütünlüğünü sağlayan koloidal kalsiyum fosfatlar denilen kümeleşmiş nano yapılarıdır.  $\alpha$ 1,  $\alpha$ 2 ve  $\beta$  kazeinlerin yapısında bulunan triptik fosfopeptid bağlar, kalsiyum ve fosfatın kazeine daha kolay bağlanmasını sağlamaktadır. Yapılan bir çalışmada kalsiyumun,  $\alpha$ 1 kazein ve  $\beta$  kazeinde sık olarak rastlanan fosfoseril yapıdaki peptid bağlarına diğer bağlara oranla daha sıkı bir şekilde bağlandığı bildirilmiştir [10]. Kazein misellerinin şematik gösterimi Şekil 1'de verilmiştir [6].



Şekil 1. Kazein miselinin şematik gösterimi

Bu çalışmada, saflaştırılması ve eldesi kolay, maliyeti düşük kazein ile tekstil endüstrisinde boyar madde olarak kullanılan metil violetin biyosorpsiyonu çalışılmıştır. Çalışmada metil violetin adsorpsiyon kapasiteleri üzerine zamanın, pH'nın, sıcaklığın ve iyon şiddetinin etkileri araştırılmıştır. Deneysel verilerden ilgili izoterm eşitliği belirlenerek izoterm sabitleri ve adsorpsiyon kinetiği ile birinci ve ikinci derece kinetik eşitlikler yardımı ile kinetik sabitler hesaplanmıştır. Ayrıca FT-IR spektrum analizleri yapılmıştır.

## 2. Deneysel Çalışmalar

### 2.1 Materyaller

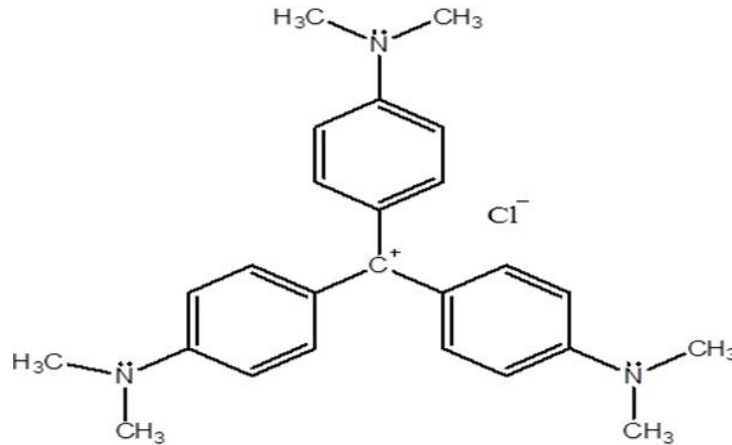
Bu çalışmada kullanılan kazein analitik saflıkta Merck firmasından satın alınmış ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 1'de gösterilmiştir. Kullanılan boyar maddeler ise Setaş Tekstil Fabrikası'ndan temin edilmiş ve maddelerin molekül formülleri Şekil 2.'de

gösterilmiştir. Ayrıca kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Sigma-Aldrich firmalarından satın alınmıştır. Çalışmada ELGA marka saf su cihazından elde edilen ultra saf su kullanılmıştır.

Yapılan çalışmalarda; Ohaus marka elektronik terazi, IKA marka RCT CL model magnetik karıştırıcı, HANNA marka HI 221 model mikro işlemcili pH metre, PGI marka T80 model UV-VIS spektrofotometre, PerkinElmer Marka spektrum 65 FT-IR spektrometre, otomatik pipet, sıcaklık kontrolü yapabilen çalkalayıcı su banyosu ve santrifüj cihazı kullanılmıştır.

Tablo 1. Kazeinin bazı fiziksel özellikleri

İçindekiler ve Özellikleri	Değerleri (%)
Kuru ağırlığındaki Kazein	≥95
Serbest Asitler	≤1.5
Yağlar	≤1.0
Glukoz	≤0.2
Laktöz	≤0.5
Partikül Boyutu (<315µm)	≥95



Şekil 2 Metil Violetin molekül yapısı

## 2.2 Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri 100 mL'lik kapaklı polietilen kaplarda, 50 mL sulu çözeltide 0,5 g kazein içeren örneklerin mekanik çalkalayıcıda karıştırılması ile gerçekleştirildi. Adsorpsiyon deneylerinde pH 2.2, 3.0 ve 3.8, sıcaklık 18, 25, 35 ve 45°C ve çözeltilerin NaCl tuz derişimleri 0.01, 0.05, 0.075 ve 0.1 mol L<sup>-1</sup> arasında seçildi. Adsorpsiyon için denge süresi 3 saat olarak bulundu. Çalkalama polietilen saklama kaplarında 150 rpm hızla sabit sıcaklıkta 4°C ile 60°C arasında sıcaklık kontrolü yapabilen inkübatör cihazı ile gerçekleştirildi. Çözeltilerin pH'sı 0.1 N HCl ve 0.1 N NaOH çözeltileri ile pH metre kullanılarak ayarlandı. pH metre her deneysel ölçümden önce NBS tamponları kullanılarak standartize edildi. Boyar maddelerin derişimleri ise spektrofotometre cihazı ile standart boyar madde çözeltilerinden elde edilen doğrusal grafik aracılığı ile belirlendi. Kazein molekülleri tarafından adsorbe edilen boyar madde miktarı aşağıdaki denklem aracılığı ile hesaplandı.

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{W} \quad (1)$$

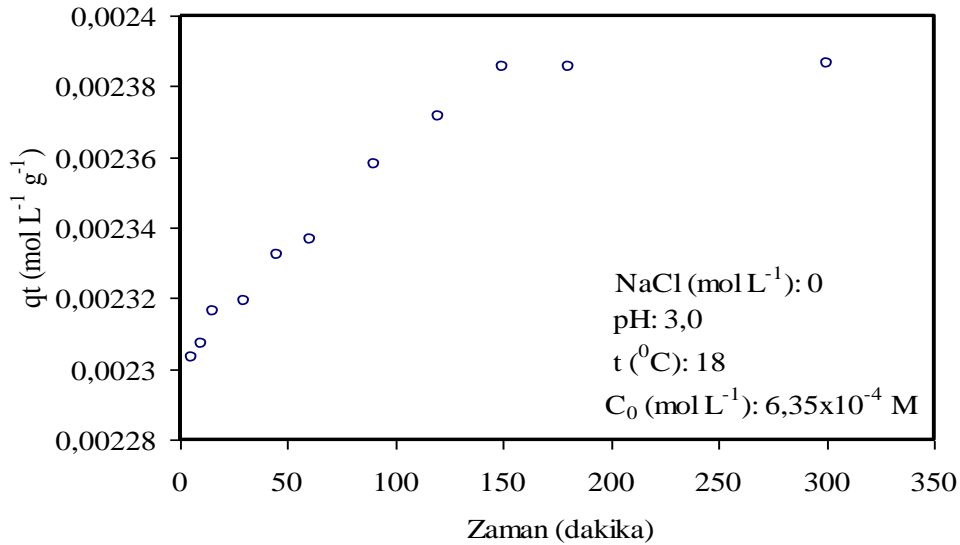
burada  $q_e$ , ( $\text{mol g}^{-1}$ ), kazein moleküllerinin birim kütlesi yüzeyine adsorbe edilen boyar madde miktarı;  $C_0$  ve  $C_e$  boyar maddelerin başlangıç ve çalkalama işlemi sonundaki sulu fazdaki derişimleri, ( $\text{mol L}^{-1}$ );  $V$  çözeltinin hacmi, (L); ve  $W$  ise kazeinin kütlesini (g) göstermektedir.

### 3. Sonuçlar Ve Tartışma

Metil Violetin kazein yüzeyine adsorpsiyonu zamanın bir fonksiyonu olarak ve çözeltilerin farklı pH, sıcaklık ve iyon şiddetlerinde incelendi.

#### 3.1 Zamanın Etkisi

$18^\circ\text{C}$  ve pH 3'de 0,01 M NaCl çözeltisi içinde Metil Violetin  $6,35 \times 10^{-4}$  başlangıç derişimlerinde hazırlanan çözeltilerin kazein yüzeyine adsorpsiyonu, zamanın bir fonksiyonu olarak incelendi. Elde edilen deneysel veriler Şekil 3'de grafik edildi.

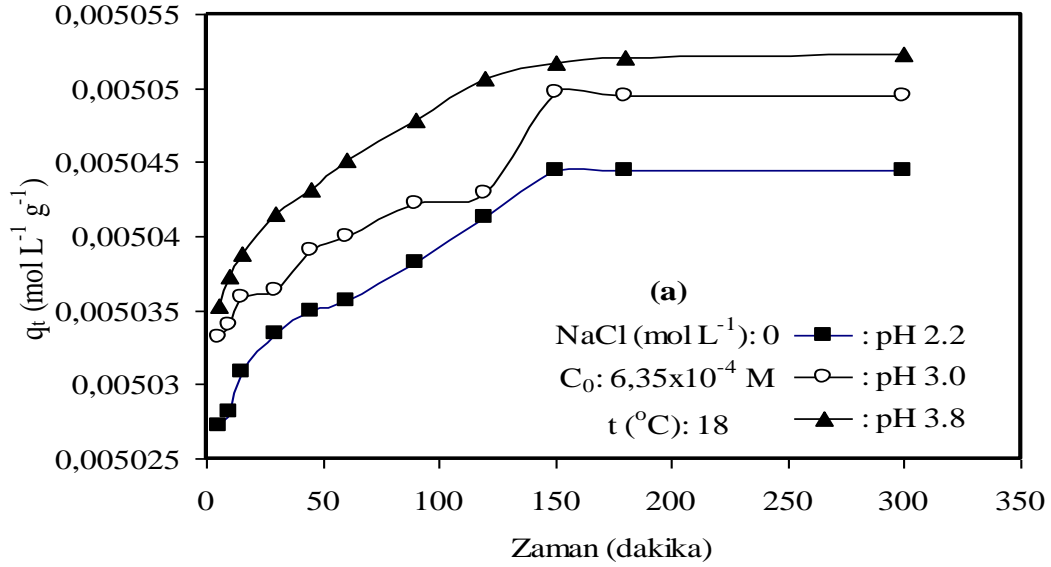


Şekil 3 Kazeinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine zamanın etkisi

Deneysel veriler ve şekilden de görüldüğü gibi adsorpsiyon denge süresinin yaklaşık olarak metil violet için 3 saat olduğu bulundu.

#### 3.2 pH'nın Etkisi

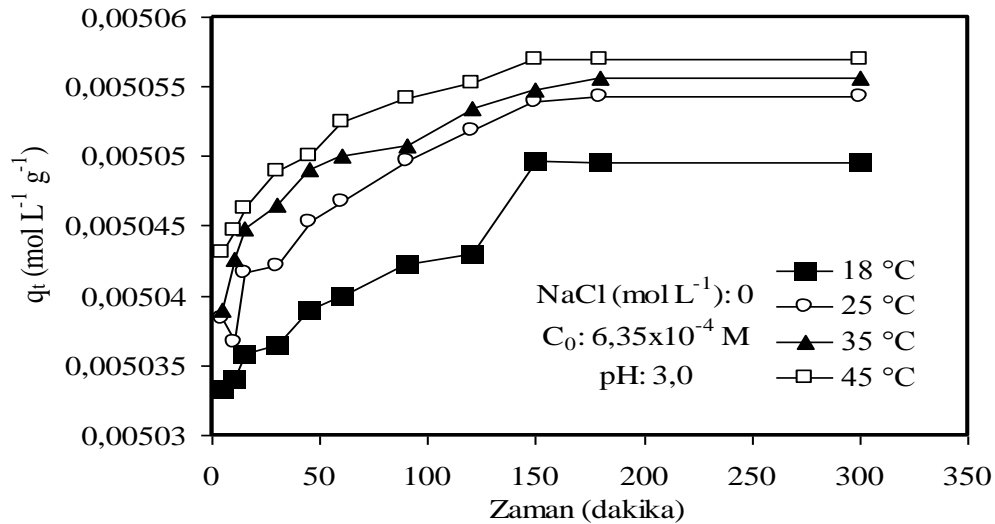
Metil Violet boyar maddesi içeren çözeltilerin kazein yüzeyine adsorpsiyonu, 2.2, 3.0 ve 3.8 başlangıç çözelti pH'larında,  $18^\circ\text{C}$ 'de incelendi. Elde edilen veriler Şekil 4'de grafik edildi. Deneysel verilerden başlangıç çözelti pH'sının artmasıyla adsorbe olan miktarların arttığı gözlemlendi.



Şekil 4. Metil Violetin kazein yüzeyine adsorpsiyonunun pH ile değişimi

### 3.3 Sıcaklığın Etkisi

Kazein yüzeyinde sulu çözeltilerden Metil Violetin adsorpsiyonu pH 3'de 18, 25, 35 ve 45°C'de incelendi. Elde edilen deneysel veriler Şekil 5'de grafik edildi. Şekil 5'te görüldüğü gibi artan sıcaklık ile sulu çözeltilerden kazein yüzeyinde metil violetin adsorpsiyonunun arttığı bulundu.

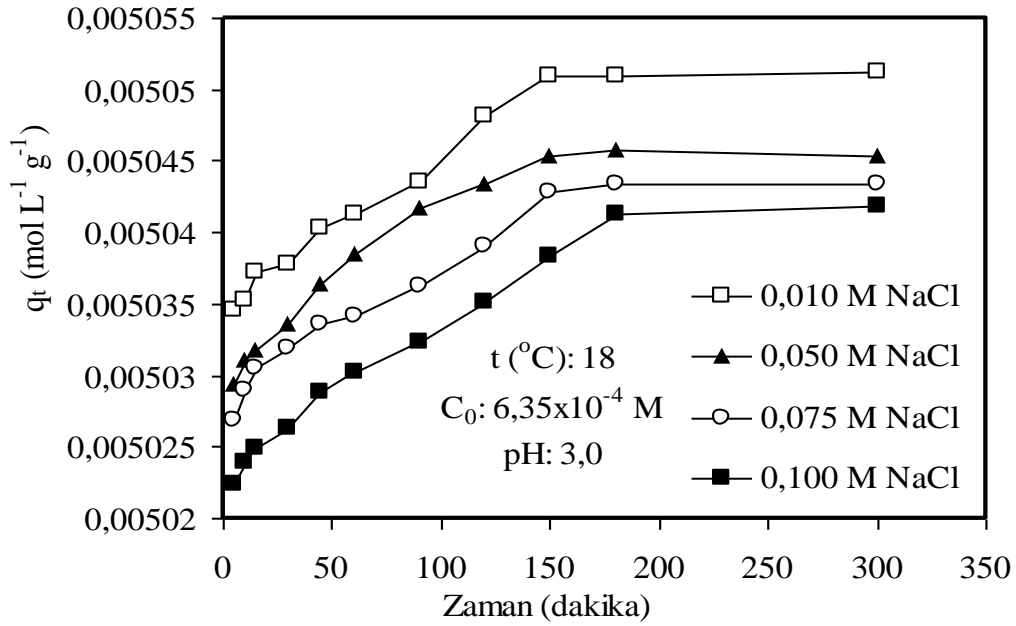


Şekil 5. Metil Violetin kazein yüzeyine adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi

### 3.4 İyon Şiddetinin Etkisi

Sulu çözeltilerden kazein yüzeyine Metil Violetin adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi 18°C ve pH 3'de incelendi. Deneylerde 0.01, 0.05, 0.075 ve 0.1 molL<sup>-1</sup> NaCl çözeltileri

kullanıldı. Elde edilen veriler Şekil 6'da grafik edildi. Şekil 6'dan görüldüğü gibi artan iyon şiddeti ile kazein yüzeyinde metil violet adsorpsiyonunun azaldığı bulundu.



Şekil 6. Metil Violetin kazein yüzeyine adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimi

### 3.5 FT-IR Analizleri

FT-IR analizleri için kazein, boyar madde örnekleri ve kazeine adsorbe edilen boyar maddelerin karakteristik pikleri karşılaştırılmıştır. Şekil 7'de kazein, metil violet ve metil violet adsorbe edilmiş kazein moleküllerinin en karakteristik pikleri gösterilmektedir.

Şekil 7'de gösterilen Metil Violetin kazein yüzeyine adsorpsiyonuna ilişkin karakteristik pikler 1585.27 cm<sup>-1</sup> noktasında aromatik —C=C— gerilmesine, 1364.36 cm<sup>-1</sup> noktasında CH<sub>3</sub>—N gerilmesine ve 1171.69 cm<sup>-1</sup> noktasında aromatik halka C—H düzlem içi eğilmesine ait piklerdir

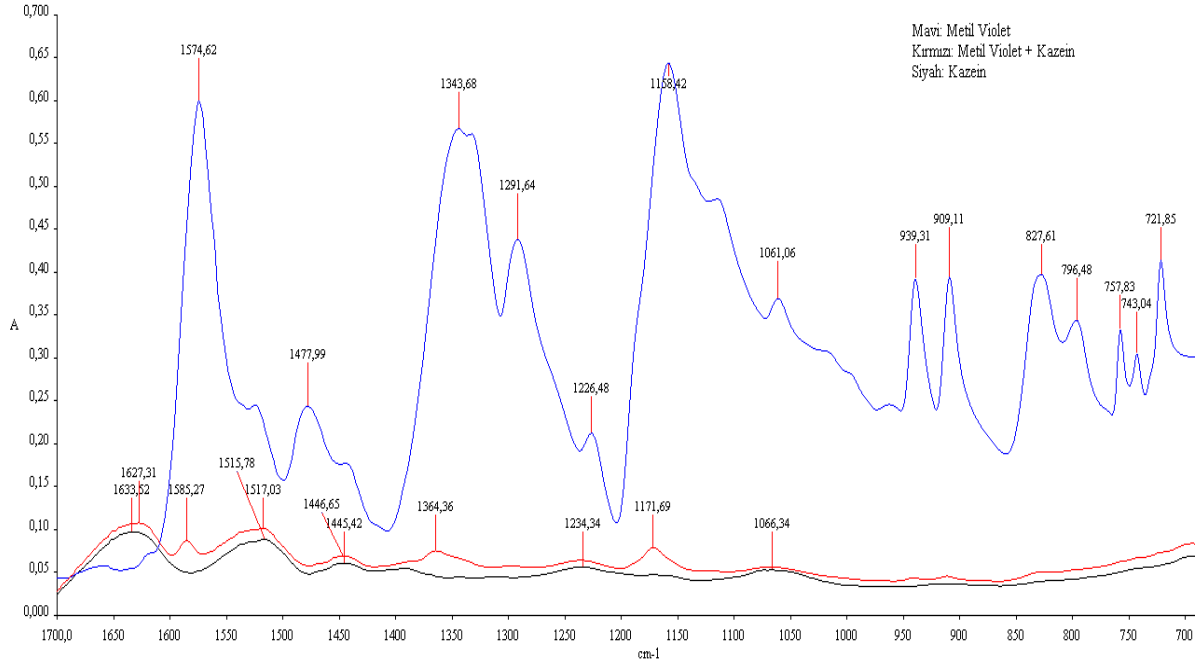
### 3.6 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır:

Birinci derece Lagergren eşitliği [11]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

Burada  $k_1$ , Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dak<sup>-1</sup>);  $q_t$  herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mol g<sup>-1</sup>); ve t zamandır (dakika).



**Şekil 7.** Kazein, metil violet ve metil violet adsorbe edilmiş kazein moleküllerinin FTIR analizleri.

$k_1$  değerleri, başlangıç metil violet konsantrasyonları, başlangıç pH değerleri ve sıcaklıkları için  $\ln(q_e - q_t)$ 'nin  $t$ 'ye karşı grafik edilmiş eğrilerinden hesaplandı. Tablo 2'den görüldüğü gibi korelasyon katsayılarının 0.770-0,985 aralığında yani 1'den oldukça küçük olması kazein yüzeyinde metil violet adsorpsiyonunun birinci derece bir reaksiyon olmadığını göstermektedir. Ayrıca deneysel  $q_e$  ve hesaplanan  $q_e$  değerlerine baktığımızda bu değerlerin birbirlerine uzaklığı modele uygunluğu desteklememektedir.

İkinci dereceden adsorpsiyon hız eşitliği [12]:

$$\frac{t}{q_t} = \left[ \frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

Burada  $k_2$ , ikinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitidir ( $\text{g mol}^{-1} \text{dak}^{-1}$ ). İkinci derece kinetik denklem geçerli ise,  $\frac{t}{q_t}$ 'nin  $t$ 'ye karşı eğrisi düz bir doğru vermelidir. Bu

kinetik denklem için daha önceden herhangi bir parametrenin bilinmesine gerek yoktur ve denge adsorpsiyon kapasitesi (3) nolu eşitlikten hesaplanabilir. Tablo 2'de görülen  $k_2$  ve  $q_e$  değerleri  $\frac{t}{q_t}$ 'nin  $t$ 'ye karşı çizilen doğruların eğimlerinden ve

ekstrapolasyonlarından hesaplandı. İkinci derece kinetik model için korelasyon katsayısının 1'e oldukça yakın olması kazein yüzeyinde boyar maddelerin adsorpsiyon prosesi için bu kinetik eşitliğin uygulanabilirliğini göstermektedir. Ayrıca Tablo 3'te görüldüğü gibi deneysel  $q_e$  ve hesaplanan  $q_e$  değerlerin birbirlerine çok yakın olması ikinci dereceden kinetik modele uygunluğu desteklemektedir.

Kazein ile başlangıç metil violet konsantrasyonlarının yarısını gidermek için gerekli olan yarılanma süresi ( $t_{1/2}$ ), çoğu zaman adsorpsiyon hızının bir ölçüsü olarak düşünülür



ve ikinci derece bir adsorpsiyon prosesi için yarılanma süresi aşağıdaki gibi verilebilir [13]:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad (4)$$

İncelenen şartlarda hesaplanan  $t_{1/2}$  değerleri Tablo 2 ve 3'te verilmektedir.

Tablo 2. Kazein yüzeyine metil violetin adsorpsiyonuna ait birinci dereceden kinetik sabitler

Örnek	T (K)	Teorik $q_e$ ( $\text{mol g}^{-1}$ )x10 <sup>5</sup>	DeneySEL $q_e$ ( $\text{mol g}^{-1}$ )x10 <sup>5</sup>	$t_{1/2}$ (dakika)	$k_1$ ( $\text{dakika}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>
MV	291	2,16	505,0	40,066	0,0173	0,851
	298	1,85	505,4	39,608	0,0175	0,979
	308	1,61	505,6	39,836	0,0174	0,961
	318	1,45	505,7	38,085	0,0182	0,985

Tablo 3. Kazein yüzeyine metil violetin adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden kinetik sabitler

Örnek	T (K)	Teorik $q_e$ ( $\text{mol g}^{-1}$ )x10 <sup>5</sup>	DeneySEL $q_e$ ( $\text{mol g}^{-1}$ )x10 <sup>5</sup>	$t_{1/2}$ (dakika)	$k_2$ ( $\text{g mol}^{-1}\text{dak}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>
MV	291	505,0	504,9	0,076	2580,569	0,999
	298	505,4	505,5	0,060	3248,609	0,999
	308	505,6	505,6	0,050	3908,171	0,999
	318	505,8	505,7	0,042	4646,761	0,999

#### 4. Sonuçlar

Yapılan bu çalışmada;

- \* Adsorpsiyon denge süresinin yaklaşık olarak tüm boyar maddeler için 3 saat olduğu bulunmuştur.
- \* Kazein yüzeyinde metil violetin adsorplanmış miktarının artan pH arttığını,
- \* Kazein yüzeyinde metil violetin adsorplanmış miktarının artan sıcaklık ile arttığını,
- \* Adsorpsiyon prosesinde endotermik olduğu,
- \* Kazein yüzeyinde metil violetin adsorplanmış miktarının artan iyon şiddeti ile azaldığını
- \* Kazein ile metil violet arasındaki etkileşimlerin ikinci derece kinetik eşitliğe uyduğu belirlenmiştir.

Ayrıca kazeinin bol miktarda bulunabilmesinden dolayı, bir adsorbent olarak ticari sistemlerde boyar maddelerin gideriminde önemli bir potansiyele sahip olabileceği bulundu.

#### Kaynaklar

- [1] Karadağ, A., Endüstriyel atık sulardan bazı metal iyonlarının biyoadsorbent kullanarak giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Balıkesir, (2008).
- [2] Demirbaş, Ö., Viktorya mavisinin perlit yüzeyine adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2001).

- [3] Ekinci, İ., Bir tekstil boyası olan poly R-478'in streptomisetler ile renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Ana Bilim Dalı, Mersin, (2007).
- [4] Özdemir, F., A., Atıksulardan boya giderimi için yeni bir yöntem, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul, (2008).
- [5] Özdemir, F., A., Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Gebze, (2006).
- [6] İleri R, Endüstriyel atıksuların önarıtılmasında biyosorpsiyon metodunun kullanılabilirliğinin araştırılması. In: I. **Atık Su Sempozyumu**, 24-24 Haziran 1998, Kayseri, 367-370.
- [7] Akgöl, S., Bereli, N., Denizli, A., "Magnetic Dye Affinity Beads for the Adsorption of b-Casein", **Macromol. Biosci.**, (2005), 786,794.
- [8] Demirbaş, Ö., Kil Mineralleri Yüzeyine Bazı Biyomoleküllerin İmmobilizasyonu ve Elektrokinetik Özellikleri, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Balıkesir, (2006).
- [9] Home, D., S., Casein structure, self-assembly and gelation, **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, (2002), 456,461.
- [10] Avşar, A., Ulusoy, A., T., Çetin, B., Kazein içerikli besinler ve dental ürünler, **Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi**, Erzurum, (2011), 24-31.
- [11] Lagergren, S., and Svenska, B.K., *Veternskapsakad Handlingar*, 24(4), 1-39 (1898).
- [12] Ho, Y.S., McKay, Chem. Eng. J., 70, 115-124, (1998).
- [13] Mathews, A.P., Weber, W.J. *AIChE symp. Ser.* **73**, 91-98 (1976).