



Ovalbüminin titanyum dioksit ve zirkonya yüzeylerle etkileşimi ve adsorpsiyonunun araştırılması

Türkan Kopaç*, Erol Kulaç

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 67100, Zonguldak, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Ovalbümin proteininin sulu çözeltilerden TiO₂ ve ZrO₂ üzerine adsorpsiyonu
- pH, sıcaklık, adsorbent miktarı etkileri
- Ovalbümin ile TiO₂/ZrO₂ arasındaki etkileşimler

Makale Bilgileri

Geliş: 31.03.2016

Kabul: 11.12.2016

DOI:

10.17341/gazimmfd.322174

Anahtar Kelimeler:

Ovalbümin,
adsorpsiyon,
adsorpsiyon kinetiği,
titanyum dioksit,
zirkonyum dioksit

ÖZET

Protein molekülleriyle biyomalzeme yüzeyleri arasındaki etkileşimlerin bilinmesi, biyomedikal teknolojiler ve malzeme mühendisliğinin birçok uygulamasında önem taşımaktadır. Protein makromoleküllerinin yapılarının ve adsorpsiyonunun karmaşıklığı nedeniyle bu konudaki bilgi eksikliği, protein-yüzey etkileşimlerinin çözümlenmesine yönelik çalışmalara gereksinim duyulmasına yol açmaktadır. Proteinlerin adsorpsiyonu proteinlerin kendi özellikleri, pH, derişim, iyonik şiddet ve sıcaklık gibi birçok parametreden etkilenmektedir. Bu çalışmada Ovalbümin proteininin sulu çözeltilerden TiO₂ ve ZrO₂ üzerine adsorpsiyonunun incelenmesi, adsorpsiyona çözültü pH'ı, sıcaklığı ve adsorbent miktarının etkilerinin incelenmesi; adsorpsiyon hızı, protein-metal oksit yüzey etkileşimlerinin ve adsorpsiyonu kontrol eden koşulların araştırılması amaçlandı. Ovalbümin proteininin sulu çözültü ortamında TiO₂ ve ZrO₂ tozları ile etkileşimleri ve adsorpsiyonu kesikli sistemde araştırıldı. Adsorpsiyon deneyleri pH 5, 6,4, 8 ortamında 20, 25, 30°C'de yürütüldü. Ayrıca 0,5–1,0 g/L aralığında farklı miktarlarda TiO₂/ZrO₂ eklenerek, adsorbent miktarının etkisi incelendi. Bulgular, adsorplanan Ovalbümin miktarının, sıcaklık ve adsorbent miktarının artmasıyla arttığını, pH ile azaldığını gösterdi. Adsorbent miktarının artmasıyla temas yüzeyinin artması, adsorplanan protein miktarının artmasına yol açmaktadır. Zeta potansiyel ölçümleri, Ovalbümin ile TiO₂ ve ZrO₂ arasındaki etkileşimlerin, proteinin izoelektrik noktasına yakın olan pH 5'de daha fazla olduğunu gösterdi. Ovalbüminin TiO₂ ve ZrO₂ üzerinde farklı sıcaklıklar ve çözültü pH'larındaki adsorpsiyonunun her iki adsorbent için de birinci mertebe kinetiği ile daha uyumlu olarak ilerlediği görüldü.

Investigation of the interactions and adsorption of ovalbumin with titanium dioxide and zirconia surfaces

H I G H L I G H T S

- Adsorption of Ovalbumin protein from aqueous solutions on TiO₂ and ZrO₂
- Effects of pH, temperature, adsorbent dosage
- Interactions between Ovalbumin and TiO₂/ZrO₂

Article Info

Received: 31.03.2016

Accepted: 11.12.2016

DOI:

10.17341/gazimmfd.322174

Keywords:

Ovalbumin,
adsorption,
adsorption kinetics,
titanium dioxide,
zirconium dioxide

ABSTRACT

Knowing the interactions between the protein molecules and the biomaterial surfaces is important in a number of applications in biomedical technologies and materials engineering. The lack of knowledge on this topic due to the complexity of the protein molecular structures and their adsorption necessitates carrying out research work in order to solve the problems related with the protein-surface interactions. Protein adsorption is influenced by many parameters such as the properties of proteins, pH, concentration, ionic strength and temperature. The aim of this study is to investigate the Ovalbumin adsorption from aqueous solutions on TiO₂ and ZrO₂, to study the effects of solution pH, temperature and adsorbent dosage on adsorption; to investigate the adsorption kinetics, protein-metal oxide interactions, and to determine the conditions controlling the adsorption. The interactions and adsorption of Ovalbumin protein with TiO₂ and ZrO₂ powders in solution environment were investigated in a batch adsorption system. Adsorption experiments were carried out in pH 5, 6.4, 8 environment at 20, 25, 30°C. The effect of adsorbent dosage was also investigated by the addition of different amounts of TiO₂/ZrO₂ in the range 0.5–1.0 g/L. Results have shown that the adsorbed amount of Ovalbumin increases with increasing temperature and adsorbent dosage, but decreases with increasing pH. The increase of contact surface with increasing adsorbent dosage increases protein adsorption. The zeta potential measurement results supported that the interactions between Ovalbumin with TiO₂ and ZrO₂ were higher at pH 5, which is close to the isoelectric point of protein. The adsorption of Ovalbumin onto TiO₂ and ZrO₂ at different temperatures and solution pH conditions followed first order kinetics with a better fit for both adsorbents.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: turkan.kopac@beun.edu.tr / Tel: +90 372 291 1383

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Proteinler, molekül ağırlığı binden milyon mertebesine kadar değişen aralıkta olan makromoleküllerdir. Kan veya biyolojik akışkanlar içeriğinde bulunan proteinler, temas halinde oldukları tüm yüzeylere ilk birkaç dakika esnasında adsorplanırlar [1, 2]. Protein molekülleri; benzer proteinler, farklı proteinler veya diğer malzemelerle elektrostatik, van der Waals kuvvetleri veya sıvı sarılımı kuvvetleri gibi farklı mekanizmalarla etkileşirler [3, 4]. Çözünbilir proteinler içeren bir akışkan, katı bir yüzeye temas haline geldiğinde, proteinler hızlı bir şekilde yüzeye adsorplanırlar [5]. Protein molekülleriyle biyomalzeme yüzeyleri arasındaki etkileşimleri incelemek amacıyla çeşitli çalışmalar [6, 7] yapılmış olmasına rağmen, bu makromoleküllerin yapılarının çok karmaşık olması nedeniyle, adsorpsiyonu kontrol eden moleküler seviyedeki spesifik protein-yüzey etkileşimleri halen daha tam anlamıyla anlaşılammıştır. Bunun sonucu olarak da, protein adsorpsiyonu ve adsorplanan konformasyonlarla ilgili modeller yeterince geliştirilememiştir [6, 8]. Proteinler ve yüzey adsorpsiyonu arasındaki etkileşimleri substrat doğası, proteinlerin kendi özellikleri, pH, derişim, iyonik şiddet ve sıcaklık gibi birçok parametre etkileyebilir [5, 6]. Proteinlerin katı yüzeyler üzerine adsorpsiyonu biyosensör üretimi, implantların biyoyumluluğu, genel biyokimya araştırmaları, biyoaktif yüzeylerin tasarımı, rutin klinik laboratuvar çalışmaları [8, 9], ilaç salınım sistemleri, protein saflaştırılması gibi birçok alanda önemlidir [10].

Albüminlerin organizmada önemli fonksiyonları olup, birçok alanda da kullanımı bulunmaktadır. Ovalbümin (OVA), yumurta akında bulunan ana proteindir ve yumurtadaki toplam proteinin %60-65' ini oluşturur. OVA, kütleli 42,7 kDa olan büyük ve karmaşık yapılı bir glikoproteindir. İzoelektrik noktası 4,43-4,9 aralığındadır [11, 12]. Yapısı nedeniyle serpin sınıfında olmasına karşın, bu grupta olan diğer proteinlerin aksine proteazlara karşı önleyici etki göstermez. OVA, 386 amino asitten oluşmuştur, iki tanesi disülfür köprüsü oluşumunda yer alan altı sistein içerir [12]. OVA "yumuşak" proteinler sınıfında olup, iç kararlılığı düşüktür ve adsorpsiyon esnasında yüzeyde daha çok katı proteinler gibi bozulmaya uğrayarak primer yapılarına dönüşürler. Bol miktarda bulunması nedeniyle, OVA protein yapısı ve özellikleriyle ilgili çalışmalarda, ayrıca immünolojide alerjik reaksiyonları uyarıcı bir faktör olarak kullanılmaktadır [13, 14]. Zirkonya (Zirkonyum Dioksit, ZrO_2) seramik, katalizör, oksijen sensörü ve yakıt hücrelerinde yaygın olarak kullanımı nedeniyle önemli bir teknolojik malzemedir. Oda sıcaklığında, saf ZrO_2 monoklinik yapıya sahipken, yüksek sıcaklıklarda, 1170 K'de önce tetragonal faz kararlı hale gelir ve en nihayet 2300 K'de bir kübik florit faz ortaya çıkar [15]. Titanyum (Ti)-esaslı metaller ortopedik ve dental implant alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Mükemmel mekanik özellikleri, korozyona karşı dirençleri ve üstün biyoyumlulukları nedeniyle, klinik alanlarda yaygın olarak başarıyla kullanılmaktadırlar [16]. Fotokatalitik yapılar ve

yapı malzemeleri alanında Titanya (Titanyum Dioksit, TiO_2) en yaygın kullanılan fotokatalizördür. TiO_2 çok eski zamanlardan beri boyalar, kozmetikler ve yiyeceklerde beyaz pigment olarak yaygın olarak kullanılmakta olan yarı iletken bir malzemedir. Anatas, rutil ve brukit olmak üzere üç kristal yapısı bulunmaktadır. Anatas tipi diğer tiplerinden daha yüksek fotoaktiviteye sahip olması nedeniyle, daha fazla kullanılmaktadır [17]. Protein-yüzey etkileşimlerinin araştırılması birçok alanda önemli olup; biyolojik kirlenme, tıkanma, kontakt lensler üzerinde birikim, suni kalp kapakçıklarının tıkanarak çalışamaz hale gelmesi, elektrod yüzeylerinin istenmeyen protein ve enzimlerle kaplanarak aktifliklerini kaybetmeleri gibi birçok istenmeyen etkilere de yol açmaktadırlar [18, 19]. İzoelektrik noktasından (pI) farklı pH değerinde bulunan çözeltideki proteinler pozitif veya negatif yüklü olabilirler. Elektrostatik çekim kuvvetleri nedeniyle, yüklü yüzeylerdeki protein adsorpsiyonu farklı olacaktır [20]. Proteinler ve kaolinit yüzeylerdeki çekim kuvvetleri Barral vd. [21] tarafından proteinlerin izoelektrik noktasında ve pH 7'de oda sıcaklığında yapılan adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleriyle incelenmiştir. Kaolinitin proteinler için kuvvetli bir adsorbent olduğu, herbir proteinin pI'da maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaştığı belirtilmiştir. Liu vd. [22] Bovin Serum Albümin (BSA) model proteini ve mikroküreler arasındaki adsorpsiyonu araştırmışlardır. Farklı pH koşullarındaki (pH 2,2, 4,3, 7,4) sonuçlar, BSA'nın izoelektrik noktası (pI 4,7) yakınında adsorplanan protein miktarının maksimum seviyeye ulaştığını, daha yüksek veya daha düşük pH değerinde ise adsorplanan miktarın önemli ölçüde düştüğünü göstermiştir. Isıl olarak hassas olan poly (N-izopropilakrilamit) kaplanmış nanomagnetik partiküller üzerinde globular lizozim proteini adsorpsiyonu farklı sıcaklık ve pH koşullarında Shamim vd. [23] tarafından incelenmiştir. Lizozimin en fazla miktarının izoelektrik noktasında (pI= 11) olduğu gözlenmiştir. Alümina, silika, titanya ve zirkonya partikülleri üzerine sulu çözüldüden adsorplanan negatif yüklü BSA ve pozitif yüklü lizozim miktarları Rezwan vd. [24] tarafından ölçülmüştür. Adsorplanan proteinlerin oksit partiküllerinin izoelektrik noktalarını ve zeta potansiyelleri değiştirdiği; zirkonya hariç, alümina, silika, ve titanya partikül yüzeyleri üzerinde adsorplanan protein miktarlarının büyük oranda zeta potansiyellerle bağlantılı olduğu belirtilmiştir. BSA'nın TiO_2 üzerindeki adsorpsiyonunun denge ve kinetiği üzerine pH ve sıcaklık etkileri Kopaç vd. [25] tarafından araştırıldı. Adsorpsiyon hız ve denge deneyleri pH 4, 5, 10 koşullarında 20-40°C sıcaklık aralığında yürütüldü. Adsorpsiyon hızının azalan pH ile arttığı, artan sıcaklıkla ise arttığı gözlemlendi. TiO_2 nin BSA adsorpsiyon kapasitesinin pH 4 ve 40°C'de daha büyük olduğu [25], BSA adsorpsiyonunun TiO_2 yüzey alanının artmasıyla arttığı belirtilmiştir [26]. BSA'nın alümina ve zirkonya üzerindeki adsorpsiyonu Bozgeyik ve Kopaç tarafından araştırıldı [27]. Szewczuk-Karpisz ve Wiśniewska [13, 14] Ovalbüminin krom (III) oksit üzerindeki adsorpsiyonunu ve adsorpsiyona çözelti pH'ı ve iyonik şiddetin etkisini incelediler. En az adsorpsiyonun çözelti pH'ının 3 olduğu koşullarda, çözelti pH'ının protein izoelektrik noktasına yakın olduğu pH'larda ise en fazla

adsorpsiyonun gözleendiği, bunun makromoleküllerin genişleyen konformasyonu ve pozitif yüklü Cr_2O_3 yüzeyi ile pozitif yüklü polimer segmentleri arasındaki elektrostatik itme nedeniyle ilgili olduğu belirtilmiştir. Literatürde, OVA'nın metal oksit yüzeylerle etkileşimlerinin incelendiği yeterli çalışmalar bulunmamaktadır. Bu çalışmada OVA'nın sulu çözeltilerden TiO_2 ve ZrO_2 üzerine adsorpsiyonunun incelenmesi, adsorpsiyona çözelti pH'ı, sıcaklığı ve adsorbent miktarının etkilerinin incelenmesi; adsorpsiyon hızı, OVA-metal oksit yüzey etkileşimlerinin ve adsorpsiyonu kontrol eden koşulların araştırılması amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL AND METHOD)

Deneysel çalışmalarda her ikisi de minimum % 99 saflıkta TiO_2 (anatase, partikül boyutu 40 μm , Sigma) ve ZrO_2 (partikül boyutu <5 μm , Aldrich) kullanıldı. Her bir adsorbent, adsorpsiyon deneylerinde kullanılmasının öncesinde 100 °C'de 24 saat kurutuldu. TiO_2 ve ZrO_2 örneklerinin Quantachrome Yüzey Alanı Analizörü ile ölçülen BET yüzey alanları sırasıyla, 48,9 ve 5,7 m^2/g 'dir. Deneysel çalışmalarda kullanılan Ovalbümin (Aldrich) herhangi bir ön işleminden geçirilmeksizin alındığı gibi kullanıldı. OVA çözeltisi % 0,9 NaCl çözeltisi içerisinde çözündürülerek hazırlandı. Protein çözeltisi derişimleri Lowry metodu kullanılarak [28] Shimadzu UV-Visible Spectrofotometre (UV-1700) ile 726 nm dalga boyunda ölçüldü. Kesikli sistemdeki adsorpsiyon deneyleri, 600 mg/L sabit derişimde hazırlanan 100 mL hacmindeki protein çözeltisi ile sıcaklık kontrollü bir çalkalamalı su banyosunda yapıldı. Adsorpsiyon deneyleri protein çözeltisine 0,5-1 g/L aralığında farklı miktarlarda (0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0 g/L) $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ adsorbentlerinin eklenmesiyle gerçekleştirildi. Deneysel çalışmalar sıcaklık etkilerinin araştırılması için üç farklı sıcaklık (20, 25, 30 °C) ve pH etkisinin araştırılması için üç farklı çözelti pH ortamında (pH 5, 6,4, 8) yürütüldü. TiO_2 ve ZrO_2 üzerinde adsorplanan Ovalbüminin dengedeki derişimi (q_e), Ovalbüminin sıvı fazdaki başlangıç derişimi (C_0) ile denge derişimi (C_e) değerleri kullanılarak, aşağıda verilen Eş. 1 ile belirlendi.

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

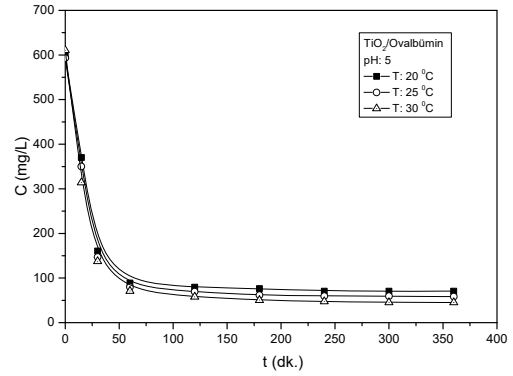
Burada V çözelti hacmini, m ise adsorbent miktarını göstermektedir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

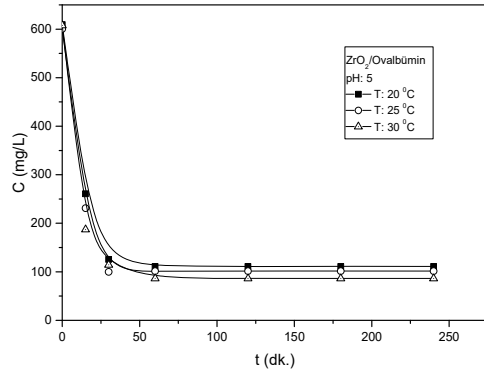
3.1. Sıcaklık Etkisi (Effect of Temperature)

Sıcaklık etkilerinin araştırılması için Ovalbüminin TiO_2 ve ZrO_2 üzerindeki adsorpsiyonu sabit pH'da 20, 25 ve 30 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta, zamana göre çözeltideki kalan protein derişimi değişimlerinin izlenmesiyle incelendi. pH 5'de Ovalbüminin TiO_2 ve ZrO_2 üzerindeki adsorpsiyonunda sıcaklık etkileri, sırasıyla Şekil 1 ve 2'de gösterilmiştir. TiO_2 'de olduğu gibi ZrO_2 için de sıcaklıkla

adsorplanan protein miktarının arttığı görülmektedir. Bu sonuç, sıcaklıkla OVA difüzyon hızının artarak metal oksitlerin iç yüzeylerinde daha fazla OVA moleküllerinin adsorplandığını göstermektedir. Sıcaklığın artmasıyla, aktif merkezlerin genişlediği ve arttığı, yüzeylerin daha fazla OVA molekülleriyle kaplandığı ve adsorpsiyonun endotermik olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon kapasitesinin artan sıcaklıkla birlikte artmasının adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunun göstergesi olduğu literatürde yer alan birçok yayımla desteklenmektedir. Sadler [29], Abdelwahab ve Amin [30], Patel ve Vash [31] tarafından yapılan çalışmalar, literatürde yer alan çalışmalar arasında gösterilebilecek örnekler arasında sayılabilir.



Şekil 1. TiO_2 /Ovalbümin adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi (m: 1 g/L) (Effect of temperature on TiO_2 /Ovalbumin adsorption)

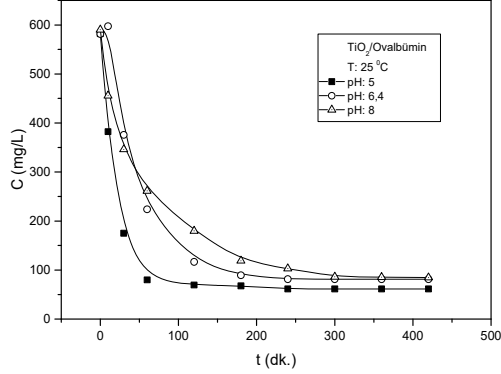


Şekil 2. ZrO_2 /Ovalbümin adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi (m: 1 g/L) (Effect of temperature on ZrO_2 /Ovalbumin adsorption)

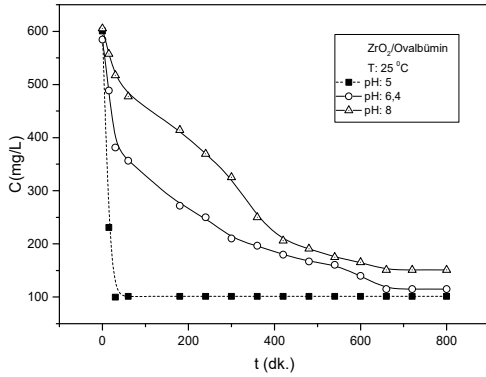
3.2. pH Etkisi (Effect of pH)

TiO_2 ve ZrO_2 üzerinde Ovalbümin adsorpsiyonunda pH etkilerinin araştırılması amacıyla sabit sıcaklıkta farklı pH ortamlarında zamana göre çözeltide kalan protein derişim değişimleri izlenmiş ve grafikleri çizilmiştir. Şekil 3 ve Şekil 4'de, sırasıyla TiO_2 ve ZrO_2 üzerindeki adsorpsiyonda sabit sıcaklık ve sabit adsorbent miktarında adsorpsiyona pH etkileri görülmektedir. Ovalbüminin izoelektrik noktası (4, 6) civarında olan pH 5'de en fazla adsorpsiyonun gerçekleştiği, pH'ın artmasıyla birlikte adsorpsiyon miktarında önemli bir düşüş olduğu gözlenmektedir. Bu durum, Şekil 5 ve Şekil 6'da verilen zeta potansiyel ölçüm sonuçlarından da görüldüğü gibi, negatif yükü artan TiO_2 ve

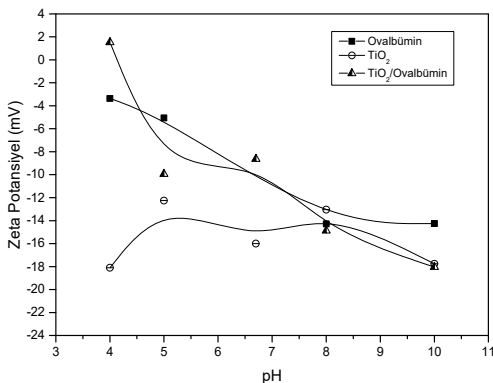
ZrO₂ yüzeyleriyle, negatif yüklü protein molekülleri arasındaki itmeden kaynaklanan elektostatik kuvvetlerin artan pH'la birlikte artmasıyla açıklanabilir. Literatürde de belirtildiği gibi, artan pH ile birlikte yüzeydeki protein yapısında meydana gelen muhtemel değişimler ve protein yapısının bozulması [13, 14], metal oksit ve protein molekülleri arasındaki etkileşimler üzerinde etkili olmaktadır. Bu nedenlerle, TiO₂ ve ZrO₂ üzerinde Ovalbümin adsorpsiyonunun pH'ın artmasıyla birlikte azaldığı görülmektedir.



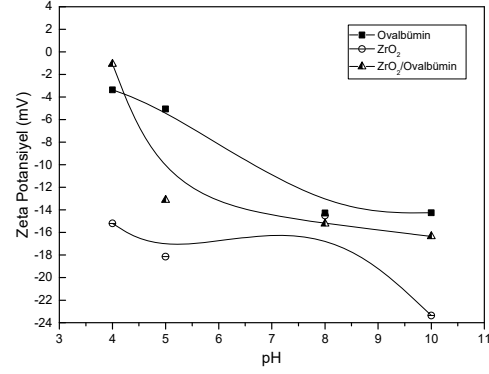
Şekil 3. TiO₂/Ovalbümin adsorpsiyonunda pH etkisi (m: 1g/L) (Effect of pH on TiO₂/Ovalbumin adsorption)



Şekil 4. ZrO₂/Ovalbümin adsorpsiyonunda pH etkisi (m: 1g/L) (Effect of pH on ZrO₂/Ovalbumin adsorption)



Şekil 5. Zeta Potansiyel (mV) - pH eğrileri (Ovalbümin, TiO₂, TiO₂/Ovalbümin) (Zeta Potential (mV) - pH curves (Ovalbumin, TiO₂, TiO₂/Ovalbumin))



Şekil 6. Zeta Potansiyel (mV) - pH eğrileri (Ovalbümin, ZrO₂, ZrO₂/Ovalbümin) (Zeta Potential (mV) - pH curves (Ovalbumin, ZrO₂, ZrO₂/Ovalbumin))

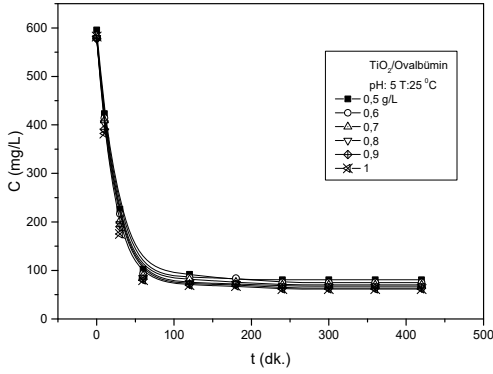
3.3. Adsorbent Miktarının Etkisi (Effect of Adsorbent Dosage)

Sıcaklık, pH ve OVA başlangıç derişimi sabit tutularak (25°C, pH 5, 600 mg/L) protein çözeltileri üzerine, 0.5–1,0 g/L aralığında farklı miktarlarda TiO₂/ZrO₂ adsorbentlerinin eklenmesiyle yürütülen adsorpsiyon deneylerinde çözeltide kalan protein derişiminin zamana göre derişimleri izlenmiştir. Bu derişimler Şekil 7 ve Şekil 8'de gösterilmiştir. 25 °C ve pH 5 ortamında adsorbent miktarının artmasıyla temas yüzeyinin artması dolayısıyla adsorplanan protein miktarının da arttığı görülmektedir. ZrO₂ adsorbenti üzerinde Ovalbüminin adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon kapasitesinin ilk 30 dakikada daha hızlı olduğu görülmektedir. Adsorbent miktarının artmasıyla birlikte, adsorpsiyonun arttığı literatürde yer alan birçok çalışmada rapor edilmektedir. Kopaç vd. [25], Kopaç ve Bozgeyik [26], Bozgeyik ve Kopaç [27], Mondal vd. [32], Mehdizadeh vd. [33] tarafından yapılan çalışmalar, bu örneklerden bazılarıdır. Adsorplanan protein miktarı, metal oksit yüzeylerin özellikleri ve ortam koşullarının yanında proteinin yapısıyla da önemli ölçüde ilişkilidir. Proteinin elektriksel yükü, molekül boyutu, sert veya yumuşak protein oluşu, amino asit bileşimi ve yüzeyde uğradığı konformasyonel derişimlerin adsorplanan protein miktarı üzerinde etkili olduğu bilinmektedir [8].

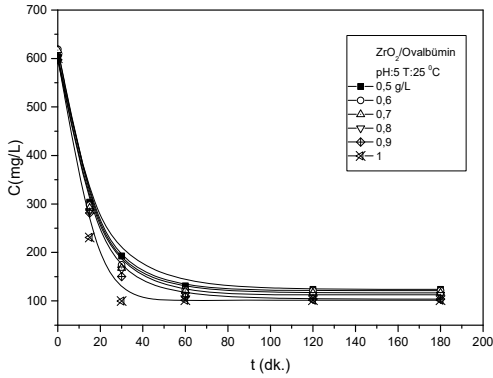
TiO₂ (48,9 m²/g) ve ZrO₂ (5,7 m²/g) örneklerinin BET yüzey alanları göz önünde bulundurulduğunda, ZrO₂'in TiO₂'den daha düşük yüzey alanına sahip olmasına rağmen, Ovalbüminin adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon kapasitesinin ilk 30 dakikada ZrO₂ adsorbenti üzerinde daha hızlı olması, proteinin ZrO₂ yüzeyinde uğradığı muhtemel konformasyonel derişimler, yapıdaki bozulmalar ve protein molekülleriyle yüzey arasındaki elektostatik etkileşimlerden kaynaklanmaktadır.

3.4. Adsorpsiyon Kinetiği (Kinetics of Adsorption)

Adsorpsiyon hız verileri, adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi için literatürde de yaygın olarak kullanılan Lagergren birinci mertbe [34, 35] ve ikinci mertbe hız kinetik modelleri [35, 36] ile analiz edilmiş ve farklı sıcaklıklar ve pH derişimleri için hız sabitleri belirlenmiştir.



Şekil 7. TiO₂/Ovalbümün adsorpsiyonunda adsorbent miktarı etkisi
(Effect of adsorbent dosage on TiO₂/Ovalbumin adsorption)



Şekil 8. ZrO₂/Ovalbümün adsorpsiyonunda adsorbent miktarı etkisi
(Effect of adsorbent dosage on ZrO₂/Ovalbumin adsorption)

Lagergren birinci mertebe hız kinetiği doğrusal bağıntısı aşağıdaki (Eş. 2) gibidir.

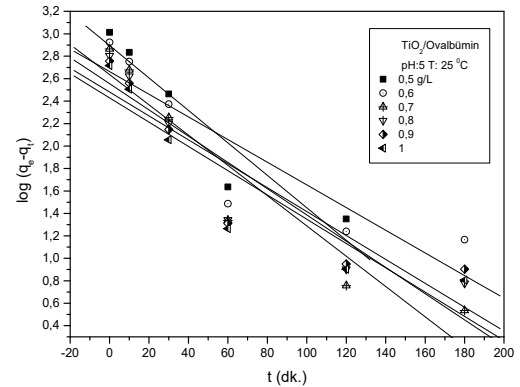
$$\log \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = -\frac{k_{1,ad} t}{2,303} \quad (2)$$

Bu ifadeye $k_{1,ad}$ birinci mertebe hız sabitini göstermektedir. Farklı sıcaklıklar ve pH değerlerinde $k_{1,ad}$ değerleri, t 'ye göre çizilen $\log(q_e - q)$ eğrilerinin eğiminden bulunmuştur. Çalışılan tüm sıcaklıklar ve pH değerleri için t 'ye göre $\log(q_e - q)$ eğrileri oluşturularak, $k_{1,ad}$ değerleri belirlenmiştir. Bu eğrilerden sadece örnek olarak pH=5 ve T=25°C için Şekil 9'da TiO₂/Ovalbümün, Şekil 11'de ise ZrO₂/Ovalbümün sonuçları sunulmuştur. İkinci mertebe hız kinetiği doğrusal bağıntısı ise Eş. 3 ile verilmiştir.

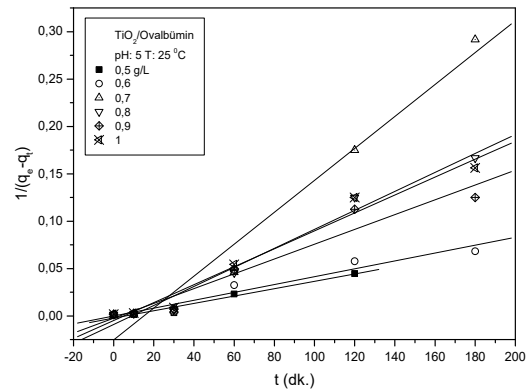
$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_{2,ad} t \quad (3)$$

Bu bağıntıda $k_{2,ad}$ ikinci mertebe hız sabitini göstermektedir. t 'ye göre çizilen $1/(q_e - q)$ eğrilerinin eğiminden ikinci mertebe hız sabiti $k_{2,ad}$ değerleri bulunmuştur. Bu doğrusal bağıntının kayma noktası $1/q_e$ 'dir (Şekil 10, Şekil 12). Deneysel çalışmaların yapıldığı tüm sıcaklık ve pH değerleri için t 'ye göre $1/(q_e - q)$ eğrilerinin çizilmesiyle, $k_{2,ad}$ değerleri

hesaplanmıştır. Şekil 10'da TiO₂/Ovalbümün, Şekil 12'de ise ZrO₂/Ovalbümün sonuçları pH=5 ve T=25°C için örnek olarak verilmiştir. Tablo 1'de farklı sıcaklıklarda Ovalbümünün TiO₂ ve ZrO₂ adsorbentleri üzerindeki birinci mertebe ($k_{1,ad}$) ve ikinci mertebe ($k_{2,ad}$) hız sabiti değerleri verilmiştir. Tabloda verilen değerler, sabit sıcaklık ve pH'da (5), 0,5–1,0 g/L aralığında farklı TiO₂/ZrO₂ miktarlarında bulunan hız sabitlerinin ortalama değerlerini göstermektedir. Herbir sıcaklık için, sabit pH'da farklı adsorbent miktarları için hız sabitleri ayrı ayrı hesaplanarak, ortalama değerleri bulunmuştur. pH 5 ve 20, 25, 30 °C sıcaklıklarda $k_{1,ad}$ değerleri TiO₂ için sırasıyla, 0,032, 0,064 ve 0,065 dk⁻¹; ZrO₂ için ise 0,080, 0,102, 0,110 dk⁻¹ olarak bulunmuştur. Ovalbümünün TiO₂ ve ZrO₂ adsorbentleri üzerinde 25 °C'de pH 5, 6,4 ve 8'de birinci ve ikinci mertebe hız sabitlerinin değerleri Tablo 2'de gösterilmiştir. Tablo 2'de sunulan değerler sabit sıcaklık (25 °C) ve pH'da, yine, 0,5–1,0 g/L aralığında farklı TiO₂/ZrO₂ miktarlarında bulunan hız sabitlerinin ortalama değerlerini göstermektedir. Herbir pH için, sabit sıcaklıkta farklı adsorbent miktarları için hız sabitleri ayrı ayrı hesaplanarak, ortalama değerleri bulunmuştur. $k_{1,ad}$ değerleri TiO₂ için pH 5'de 0,064, pH 6,4'de 0,025, pH 8'de 0,021 dk⁻¹; ZrO₂ için sırasıyla 0,160, 0,105 ve 0,102 dk⁻¹'dir. pH 5, 6,4, 8 için farklı adsorbent miktarlarında bulunan tüm birinci mertebe hız sabitlerinin birbiri ile daha uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 9. TiO₂/Ovalbümün adsorpsiyonunda birinci mertebe hız eğrileri (First order rate curves for TiO₂/Ovalbumin adsorption)



Şekil 10. TiO₂/Ovalbümün adsorpsiyonunda ikinci mertebe hız eğrileri (Second order rate curves for TiO₂/Ovalbumin adsorption)

Tablo 1. Adsorpsiyon hızına sıcaklık etkisi (m:0,5-1 g/L; pH: 5) (Effect of temperature on adsorption rate)

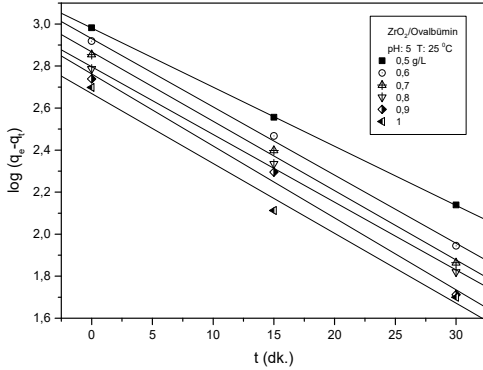
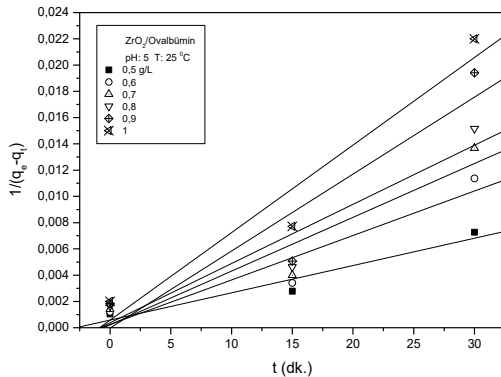
| T (°C) | TiO ₂ | | | ZrO ₂ | | | | |
|-----------|--------------------------------|----------------|---|------------------|--------------------------------|----------------|---|----------------|
| | $k_{1,ad}$ (dk ⁻¹) | r ² | $k_{2,ad}$ (g mg ⁻¹ dk ⁻¹) | r ² | $k_{1,ad}$ (dk ⁻¹) | r ² | $k_{2,ad}$ (g mg ⁻¹ dk ⁻¹) | r ² |
| 20 | 0,032 | 0,99 | 7,98x10 ⁻⁵ | 0,98 | 0,080 | 0,99 | 3,12x10 ⁻⁴ | 0,99 |
| 25 | 0,064 | 0,99 | 1,53x10 ⁻⁴ | 0,99 | 0,102 | 0,99 | 3,81x10 ⁻⁴ | 0,98 |
| 30 | 0,065 | 0,97 | 1,54x10 ⁻⁴ | 0,97 | 0,110 | 0,99 | 5,33x10 ⁻⁴ | 0,99 |

Tablo 2. Adsorpsiyon hızına pH etkisi (m:0,5-1 g/L; T: 25 °C) (Effect of pH on adsorption rate)

| pH | TiO ₂ | | | ZrO ₂ | | | | |
|-----|--------------------------------|----------------|---|------------------|--------------------------------|----------------|---|----------------|
| | $k_{1,ad}$ (dk ⁻¹) | r ² | $k_{2,ad}$ (g mg ⁻¹ dk ⁻¹) | r ² | $k_{1,ad}$ (dk ⁻¹) | r ² | $k_{2,ad}$ (g mg ⁻¹ dk ⁻¹) | r ² |
| 5 | 0,064 | 0,99 | 7,98x10 ⁻⁵ | 0,98 | 0,160 | 0,99 | 3,81x10 ⁻⁴ | 0,98 |
| 6,4 | 0,025 | 0,99 | 3,55x10 ⁻⁵ | 0,97 | 0,105 | 0,99 | 3,64x10 ⁻⁵ | 0,99 |
| 8 | 0,021 | 0,98 | 3,47x10 ⁻⁵ | 0,99 | 0,102 | 0,98 | 1,73x10 ⁻⁵ | 0,99 |

Tablo 3. TiO₂ ve ZrO₂ üzerinde Adsorplanan Ovalbümin Miktarı (%) (Amount of Ovalbumin adsorbed (%) on TiO₂ and ZrO₂)

| pH | 5 | | | 6.4 | | | 8 | | |
|---------------------|------------------|------|------|------------------|------|------|------|------|------|
| | 20 | 25 | 30 | 20 | 25 | 30 | 20 | 25 | 30 |
| T(°C) | | | | | | | | | |
| Ovalbümin Ads. % | TiO ₂ | | | ZrO ₂ | | | | | |
| | 85,7 | 87,0 | 89,0 | 84,0 | 85,1 | 87,6 | - | 75,0 | 84,2 |
| | 81,8 | 83,1 | 85,8 | 78,3 | 80,3 | 83,9 | 72,9 | 75,0 | 76,5 |

**Şekil 11.** ZrO₂/Ovalbümin adsorpsiyonunda birinci mertebe hız eğrileri (First order rate curves for ZrO₂/Ovalbumin adsorption)**Şekil 12.** ZrO₂/Ovalbümin adsorpsiyonunda ikinci mertebe hız eğrileri (Second order rate curves for ZrO₂/Ovalbumin adsorption)

TiO₂ ve ZrO₂ için sabit sıcaklık ve pH'da farklı adsorbent miktarları için bulunan $k_{1,ad}$ değerleri birbirine çok yakın bulunurken; $k_{2,ad}$ değerleri arasındaki bağıl farkların % 37-54 arasında olduğu bulunmuştur. Korrelasyon karesi sabiti r^2 değerlerinin birinci mertebe hız için yüksek değerlerin olması ve farklı adsorbent miktarları için bulunan değerlerin birbirleriyle uyumlu olması, adsorpsiyon hızının birinci mertebe hız kinetiği ile daha uygun olarak ilerlediğini göstermektedir. İkinci mertebe hız analizinde ise elde edilen r^2 değerlerinin 0,97-0,99 aralığında olması, adsorpsiyon hızının ikinci mertebe kinetiği ile de uygun olduğunu gösterse de, farklı adsorbent miktarlarında bulunan ikinci mertebe hız sabiti değerlerinin adsorbent miktarı değişimine bağlı olarak belirtildiği gibi farklılıklar gösterdiği görülmüştür (Şekil 10 ve Şekil 12'deki hız grafiklerinin eğimleri). Elde edilen sonuçlar, adsorpsiyon hızının pH'ın artmasıyla azaldığını, sıcaklığın artmasıyla arttığını göstermektedir.

3.5. Ovalbümin Adsorpsiyon Miktarı (Amount of Ovalbumin Adsorption)

Farklı sıcaklıklar ve pH ortamında yapılan tüm adsorpsiyon deneyleri için, çözültedeki kalan proteinin denge derişimine (C_e) göre katı yüzeye adsorplanan proteinin denge derişimi (q_e) değerleri hesaplanarak, deneysel adsorpsiyon izotermi elde edilmiş ve deneysel verilerin Langmuir adsorpsiyon izoterm modeliyle karşılaştırılarak, modele uygunluğu incelenmiştir. Yapılan analizler, adsorplanan moleküllerin yüzeyde tek tabaka oluşturduğu ve yüzeyin homojen olduğu varsayımına dayanan, bu homojen yüzeyin

denge anına kadar doldurulduğunu öngören Langmuir modeliyle uyum sağlamadığını göstermiş ve eksi parametre sonuçları vermesi dolayısıyla tablolarda gösterilmemiştir. Ayrıca tüm deneysel koşullarda, katı yüzeye adsorplanan protein miktarı aşağıda verilen Eş. 4'den, % adsorpsiyon olarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ adsorpsiyon} = ((C_0 - C_e)/C_0) \times 100 \quad (4)$$

Burada C_0 çözeltideki başlangıç protein derişimi (mg/L); C_e çözeltide kalan protein denge derişimini (mg/L) göstermektedir. Tablo 3'de, TiO_2 ve ZrO_2 üzerinde Ovalbüminin % adsorpsiyon değerleri verilmiştir. Adsorpsiyon yüzde miktarları pH 5 ve 20, 25, 30 °C sıcaklıklarda TiO_2 /Ovalbümin için sırasıyla, % 85,7, 87,0, 89,0; ZrO_2 /Ovalbümin için % 81,8, 83,1, 85,8 bulunmuştur. 30 °C sıcaklıkta pH 5, 6,4, 8 için ise TiO_2 /Ovalbümin için % 89,0, 87,6, 84,2; ZrO_2 /Ovalbümin için % 85,8, 83,9, 76,5 bulunmuştur. pH artarken adsorplanan miktarların azaldığı, sıcaklık artarken ise adsorplanan miktarın arttığı görülmektedir. TiO_2 ve ZrO_2 üzerinde en fazla Ovalbümin adsorpsiyonunun pH 5 ve 30 °C'de gerçekleşmiş olduğu görülmektedir. Ovalbüminin adsorplanan miktarı pH, sıcaklık gibi ortam koşulları, protein ve katı yüzeyin özellikleri gibi faktörlerden etkilenmektedir. Protein yapısının kararlılığı adsorpsiyon miktarını etkileyen protein özellikleri arasında özellikle önemlidir. Yumuşak proteinler elektrostatik olarak iten yüzeylere bile adsorplanırlar [8].

3.6. Zeta Potansiyel Sonuçları (Results of Zeta Potential)

Zeta potansiyel yüzey yük yoğunluğu ile ilgili bir parametre olup, zeta potansiyel ölçümleri yüzeydeki elektrostatik etkileşimlerin tayini için kolay ve hızlı sonuç veren bir yöntemdir [37, 38]. Literatürde yer alan bazı çalışmalarda, sulu ortamda protein adsorpsiyonunda [37], protein molekülleriyle nanotüp yüzeylerdeki yüklerin varlığı ve etkileşimlerin araştırılması [38, 39], partikül boyutu karakterizasyonunda [40], yapısal gruplarının değişiminin analizinde [41]; kolloid sistemlerde, kolloid stabilitesinin ve yüzey morfolojisinin, elektroforetik mobilite gibi kolloidal özelliklerin araştırılmasında kullanılmıştır [42,43]. Şekil 5 ve 6'da TiO_2 , TiO_2 /Ovalbümin, Ovalbümin ve ZrO_2 , ZrO_2 /Ovalbümin, Ovalbümin için Zeta Potansiyel-pH eğrileri sırasıyla verilmiştir. pH 5'de Ovalbüminin Zeta Potansiyel değeri -5,08 mV, TiO_2 'nin -14 mV, ZrO_2 'in ise -18 mV'dur. TiO_2 /Ovalbümin ve ZrO_2 /Ovalbümin Zeta Potansiyel değerleri ise pH 5'de sırasıyla -9,94 mV, -13,13 mV olarak bulunmuştur. Ovalbüminin TiO_2 ve ZrO_2 ile etkileşimi sonucu, her iki metal oksit yüzeydeki negatif yükü azalırken, Ovalbüminin ise negatif yükleri artmıştır. pH 5'de, Ovalbümin, TiO_2 ve ZrO_2 her üçü de negatif yüklü olmasına rağmen, metal oksitlerin negatif yüklerinin azalması, Ovalbüminin negatif yüklerinin artması, Ovalbümin ve metal oksit yüzeylerdeki etkileşim ve adsorpsiyonunun göstergesidir. pH'ın artmasıyla birlikte, Ovalbümin, TiO_2 ve ZrO_2 için negatif yükler önemli ölçüde artmaktadır. pH artarken elektrostatik itme kuvvetleri artacağından dolayı adsorpsiyon kapasitesi de azalacaktır

[39, 44]. Yapılan çalışmada, pH artarken adsorpsiyon oranlarındaki azalma Tablo 3'de sunulan sonuçlardan da görülmektedir. Elde edilen sonuçlar literatürde rapor edilen sonuçlarla uyum göstermektedir. Ovalbüminin izoelektrik noktası 4,6'dır [4]. Bu çalışmada TiO_2 /Ovalbümin ve ZrO_2 /Ovalbümin sistemleri için en fazla adsorpsiyonun pH 5'de gerçekleştiği görülmüştür. En fazla adsorpsiyonun izoelektrik noktası civarında olması protein ve metal oksitler arasındaki etkileşimlerin diğer pH'lardan daha yüksek olduğunu göstermektedir. Literatürde yer alan Szewczuk-Karpisz ve Wiśniewska [13, 14], Imamura vd. [45], Jachimska ve Pajor [46], Mahdavinia ve Etemadi [47] tarafından yapılan çalışmalarda proteinlerin adsorpsiyon özelliklerinin kuvvetli bir şekilde pH ve yüzey malzemesinin özelliğine bağlı olduğu belirtilmektedir. Bu çalışmada elde edilen sonuçların literatürdeki çalışma sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülmektedir.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada farklı sıcaklık ve pH koşullarında Ovalbüminin metal oksit yüzeylerle etkileşimi ve adsorpsiyonu araştırıldı. Ovalbüminin TiO_2 ve ZrO_2 adsorbentleri üzerindeki adsorpsiyonu 20, 25 ve 30 °C sıcaklıklar ve pH 5, 6,4, 8 koşullarında kesikli karıştırılmalı sistemde incelendi. pH, sıcaklık ve adsorbent miktarının adsorpsiyona etkileri araştırıldı. Adsorbent miktarı artarken temas yüzey alanının artması dolayısıyla, pH 5'de adsorplanan protein miktarı arttı. ZrO_2 üzerinde Ovalbümin adsorpsiyonu ilk 30 dakika daha hızlı gerçekleşti. Adsorpsiyon yüzde miktarları pH 5 ve 20, 25, 30 °C sıcaklıklarda TiO_2 /Ovalbümin için % 85,7, 87,0, 89,0; ZrO_2 /Ovalbümin için % 81,8, 83,1, 85,8 bulundu. 30 °C sıcaklıkta pH 5, 6,4, 8 için ise TiO_2 /Ovalbümin için % 89,0, 87,6, 84,2; ZrO_2 /Ovalbümin için % 85,8, 83,9, 76,5 bulundu. TiO_2 ve ZrO_2 üzerinde Ovalbümin adsorpsiyonu sıcaklık artarken artış gösterirken, çözelti pH'ının artmasıyla azaldı. Ovalbümin adsorpsiyonunun her iki adsorbent üzerinde de birinci mertebeye kinetiği ile daha uygun olarak ilerlediği görüldü. Yapılan çalışma, Ovalbüminin TiO_2 ve ZrO_2 yüzeylerle etkileşimlerinin ve adsorpsiyonunun sıcaklık ve pH ile kontrol altında tutulabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Lee J.H., Oh J.Y., Kim D.M., MMA/MPEOMA Copolymers as Coating Materials for Improved Blood Compatibility: Protein Adsorption Study, J. Mater. Sci. - Mat. Med., 10, 629-634, 1999.
2. Murthy R., Shell C.E., Grunlan M.S., The Influence of Poly(ethylene oxide) Grafting Via Siloxane Tethers on Protein Adsorption, Biomaterials, 30, 2433-2439, 2009.
3. Roth C.M., Neal B.L., Lenhoff M., Van der Waals Interactions Involving Proteins, Biophys. J., 70, 977-987, 1996.
4. Imamura K., Shimomura M., Nagai D., Akamatsu M., Nakanishi K., Adsorption Characteristics of Various Proteins to a Titanium Surfaces, J. Biosci. Bioeng., 106, 273-278, 2008.

5. Latour R.A., Jr., *Biomaterials: Protein-Surface Interactions*. Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering, Taylor & Francis, New York, A.B.D., 1–15, 2005.
6. Browne M.M., Lubarsky G.V., Davidson M.R., Bradley R.H., Protein Adsorption onto Polystyrene Surfaces Studied by XPS and AFM, *Surf. Sci.*, 553, 155-167, 2004.
7. Rezwani K., Meier L.P., Rezwani M., Vörös J., Textor M., Gauckler L.J., Bovine Serum Albumin onto Colloidal Al₂O₃ Particles: A New Model Based on Zeta Potential and UV-Vis Measurements, *Langmuir*, 20 (23), 10055–10061, 2004.
8. Nakanishi K., Sakiyama T., Imamura K., On the Adsorption of Proteins on Solid Surfaces, A Common But Very Complicated Phenomenon, *J. Biosci. Bioeng.*, 91, 233-224, 2001.
9. Fidelio G.D., Austen B.M., Chapman D., Lucy J.A., Interactions of Ovalbumin and of its Putative Signal Sequence with Phospholipid Monolayers, *Biochem. J.*, 244, 295-301, 1987.
10. Taşkın M. B., Özbek S., Demirhan E., Özbek B., BSA adsorption onto commercial activated carbon modified by microwave assisted chemical activation, *Bulgarian Chem. Commun.*, 48 (2), 261- 268, 2016.
11. Beeley J.A., Stevenson S.M., Beeley J.G., Polyacrylamide Gel Isoelectric Focusing of Proteins: Determination of Isoelectric Points Using an Antimony Electrode, *Biochim. Biophys. Acta.*, 285, 293–300, 1972.
12. Huntington J.A., Stein P.E., Structure and Properties of Ovalbumin, *J Chromatogr B*, 756, 189–198, 2001.
13. Szewczuk-Karpisz K., Wiśniewska M., Adsorption Properties of the Albumin–Chromium (III) Oxide System – Effect of Solution pH and Ionic Strength, *Soft Materials*, 12 (3), 268-276, 2014.
14. Szewczuk-Karpisz K., Wiśniewska, M., Investigation of Removal Possibilities of Chromium (III) oxide from Water Solution in the Presence of Albumins, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 12, 2947–2956, 2015.
15. Reiman C., Bredow T., Adsorption of Nitrogen and Ammonia at Zirconia Surfaces, *J. Mol. Struct.-THEOCHEM*, 903, 89-99, 2009.
16. Chen X.B., Li Y.C., Plessis J.D., Hodgson P.D., Wen C., Influence of Calcium Ion Deposition on Apatite-Inducing Ability of Porous Titanium for Biomedical Applications, *Acta Biomaterialia*, 5, 1808-1820, 2009.
17. Chen J., Poon C.S., Photocatalytic Construction and Building Materials: From Fundamentals to Applications, *Building and Environment*, 44 (9), 1899-1906, 2009.
18. Tsapikouni T.S., Missirlis Y.F. Protein–material interactions: From micro-to-nano scale, *Mater. Sci. Eng., B*, 152, 2–7, 2008.
19. Mavropoulos E., Costa A. M., Costa L. T., Achete C.A., Mello, A., Granjeiro, J.M., Rossi, A., Adsorption and bioactivity studies of albumin onto hydroxyapatite surface, *Colloids Surf., B - Biointerfaces*, 83, 1–9, 2011.
20. Ying P., Viana A.S., Abrantes L.M., Jin G., Adsorption of Human Serum Albumin onto Gold: a Combined Electrochemical and Ellipsometric Study, *J. Colloid Interface Sci.*, 279, 95-99, 2004.
21. Barral S., Villa-Garcia M.A., Rendueles M., Diaz M., Interactions Between Whey Proteins and Kaolinite Surfaces, *Acta Materialia*, 56, 2784-2790, 2008.
22. Li S., Hu J., Liu B., A Study on the Adsorption Behavior of Protein onto Functional Microspheres, *J. Chem. Technol. and Biotechnol.*, 80, 531-536, 2005.
23. Shamim N., Liang H., Hidajat K., Udin M.S., Adsorption, Desorption, and Conformational Changes of Lysozyme from Thermosensitive Nanomagnetic Particles, *J. Colloid Interface Sci.*, 320, 15-21, 2008.
24. Rezwani K., Studart A.R., Vörös J., Gauckler L.J., Change of Zeta Potential of Biocompatible Colloidal Oxide Particles upon Adsorption of Bovine Serum Albumin and Lysozyme, *J. Phys Chem. B.*, 109, 14469-1447, 2005.
25. Kopaç T., Bozgeyik K., Yener J., Effect of pH and Temperature on the Adsorption of Bovine Serum Albumin onto Titanium Dioxide, *Colloids Surf., A - Physicochem. Eng. Aspects*, 322, 19-28, 2008.
26. Kopaç T., Bozgeyik K., Effect of Surface Area Enhancement on the Adsorption of Bovine Serum Albumin onto Titanium Dioxide, *Colloids Surf., B - Biointerfaces*, 76, 265-271, 2010.
27. Bozgeyik K., Kopaç, T., Adsorption of Bovine Serum Albumin onto Metal Oxides: Adsorption Equilibrium and Kinetics onto Alumina and Zirconia, *Int. J. Chem. Reactor Eng.*, 8 (A139), 1-26, 2010.
28. Lowry O. H., Rosebrough N.L., Farr A.L., Randall R. J., Protein measurement with the folin phenol reagent, *J. Biol. Chem.*, 193, 265-275, 1951.
29. Sadler B.A., *Light Metals, Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions Using a Novel Granular Red Mud Mixed with Cement*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 1-133, 2013.
30. Abdelwahab O., Amin N.K., Adsorption of Phenol from Aqueous Solutions by Luffa Cylindrica Fibers: Kinetics, Isotherms and Thermodynamic Studies, *The Egyptian J. Aquatic Research*, 39 (4), 215-223, 2013.
31. Patel H.J., Vash R.T., Characterization and Treatment of Textile Wastewater, Chapter 4- Batch Adsorption Treatment of Textile Wastewater, Elsevier, 1-121, 2015.
32. Mondal P., Majumder C.B., Mohanty B., Effects of adsorbent dose, its particle size and initial arsenic concentration on the removal of arsenic, iron and manganese from simulated ground water by Fe³⁺ impregnated activated carbon, *J. Hazard. Mater.*, 150, 695-702, 2008.
33. Mehdizadeh S., Sadjadi S., Ahmadi S.J., Outokesh M., Removal of heavy metals from aqueous solution using platinum nanoparticles/Zeolite-4A, *J. Environ Health Sci Eng.*, 12, 1-7, 2014.
34. Gupta G.S., Prasad G., Singh V.N., Removal of Chromedye from Aqueous Solutions by Mixed Adsorbents: Fly Ash and Coal, *Water Res.*, 24, 45-50, 1990.

35. Yener J., Kopaç T., Doğu G., Doğu T., Adsorption of Basic Yellow 28 from Aqueous Solutions with Clinoptilolite and Amberlite, *J. Colloid Interface Sci.*, 294, 255–264, 2006.
36. Okur M., Aktı F., The removal of C.I. acid violet 90 metal-complex dye using synthetic and natural zeolite from aqueous solutions, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31 (3), 677-686, 2016.
37. Lee W.K., Ko J.S., Kim H.M., Effect of Electrostatic Interaction on the Adsorption of Globular Proteins on Octacalcium Phosphate Crystal Film, *J. Colloid Interface Sci.*, 246, 70–77, 2002.
38. Kopaç T., Bozgeyik K., Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics of Bovine Serum Albumin Adsorption on Single-Walled Carbon Nanotubes, *Chem. Eng. Commun.*, 203, 1198-1206, 2016.
39. Bozgeyik K., Kopaç T., Adsorption Properties of Arc Produced Multi Walled Carbon Nanotubes for Bovine Serum Albumin, *Int. J. Chem. Reactor Eng.*, 14, 549-558, 2016.
40. Renliang Xu, Chifei Wu, Haiyan Xu, Particle Size and Zeta potential of Carbon Black in Liquid Media, *Carbon*, 45, 2806–2809, 2007.
41. Sierra M.B., Pedroni V.I., Buffo F.E., Disalvo E.A., Morini, M.A., The Use of Zeta Potential as a Tool to Study Phase Transitions in Binary Phosphatidylcholines Mixtures, *Colloids and Surf., B - Biointerfaces*, 142, 199–206, 2016.
42. Li Y., Du Q., Liu T., Peng X., Wang J., Sun J., Wang Y., Wu S., Wang Z., Xia Y., Xia L., Comparative Study of Methylene Blue Dye Adsorption onto Activated Carbon, Graphene oxide, and Carbon Nanotubes, *Chem. Eng. Res. Design*, 91, 361-368, 2013.
43. Basch A., Strnad S., Substrate-induced coagulation (SIC) of nano-disperse alumina in non-aqueous media: The dispersibility and stability of alumina in *N*-methyl-2-pyrrolidinone, *Colloids and Surf., A - Physicochemical and Engineering Aspects*, 374, 9–12, 2011.
44. Chang Y.K., Chou S.Y., Liu J.L., Tasi J.C., Characterization of BSA Adsorption on Mixed Mode Adsorbent I. Equilibrium study in a well-agitated contactor, *Biochem. Eng. J.*, 35, 56–65. 2007.
45. Imamura K., Oshita M., Iwai M., Kuroda T., Watanabe I., Sakiyama T., Nakanishi K., Influences of properties of protein and adsorption surface on removal kinetics of protein adsorbed on metal surface by H₂O₂-electrolysis treatment, *J. Colloid and Interface Sci.*, 345, 474–480, 2010.
46. Jachimska B., Pajor A., Physico-chemical characterization of bovine serum albumin in solution and as deposited on surfaces, *Bioelectrochem.*, 87, 138–146, 2012.
47. Mahdavinia G., Etemadi, H., Surface modification of iron oxide nanoparticles with κ -carrageenan/carboxymethyl chitosan for effective adsorption of bovine serum albumin, *Arabian J. Chem.* 2015doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.12.002>.

