



T.C.
NIĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

POLİDOPAMİN NANO KAPLAMA YÖNTEMİ İLE
MODİFİYE EDİLMİŞ MONOLİTİK KRİYOJELLERİN
ADSORBAN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

GÖZDE ÖZBEK

Ağustos 2019

T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

POLİDOPAMİN NANO KAPLAMA YÖNTEMİ İLE
MODİFİYE EDİLMİŞ MONOLİTİK KRİYOJELLERİN
ADSORBAN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

GÖZDE ÖZBEK

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Prof. Dr. Orhan GEZİCİ

Ağustos 2019

Gözde ÖZBEK tarafından **Prof. Dr. Orhan GEZİCİ** danışmanlığında hazırlanan “**Polidopamin Nano Kaplama Yöntemi ile Modifiye Edilmiş Monolitik Kriyojellerin Adsorban Özelliklerinin İncelenmesi**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Ana Bilim Dalı**’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : | Doç. Dr. Mevlüt BAYRAKCI
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi) |



Üye : | Prof. Dr. Orhan GEZİCİ
(Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi) |



Üye : | Dr. Öğr. Üyesi Selma YILDIRIM UÇAN
(Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi) |



ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/....../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun/....../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Doç. Dr. Murat BARUT
MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



Gözde ÖZBEK

ÖZET

POLİDOPAMİN NANO KAPLAMA YÖNTEMİ İLE MODİFİYE EDİLMİŞ MONOLİTİK KRİYOJELLERİN ADSORBAN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZBEK, Gözde

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Orhan GEZİCİ

Ağustos 2019, 34 sayfa

Sunulan bu çalışmada; polidopamin (PDA) nano kaplama yönteminin, monolitik kriyojellerin yüzey modifikasyonunda kullanılabilirliği ilk defa incelenmiştir. Çalışmada, poli(2-hidroksietil metakrilat), PHEMA, esaslı monolitik kriyojel diskleri, sulu ortamda gerçekleştirilen basit bir yüzey modifikasyon işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen malzemenin (PHEMA-PDA) adsorban özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan diskler FTIR spektroskopisi, pH_{pzc} ölçümleri ve su tutma kapasitesi gibi tekniklerle karakterize edilmiştir. Elde edilen bu yeni materyalin kristal viyole (CV) ve nikel(II) türlerine karşı sergilediği adsorban özellikleri kesikli yöntemle elde edilen adsorpsiyon verileri temelinde incelenmiştir. Denge adsorpsiyon verileri, Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile analiz edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Kriyojel, Boya, Ağır metal, Polidopamin

SUMMARY

INVESTIGATING THE ADSORBENT PROPERTIES OF MONOLITHIC CRYOGELS MODIFIED BY POLIDOPAMINE NANO COATING METHOD

ÖZBEK, Gözde

Nigde Ömer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Orhan Gezici

August 2019, 34 pages

In the present study, applicability of the “polydopamine (PDA)-dip coating” process in surface-modification of monolithic cryogels was studied for the first time. In the study, the monolithic cryogel disks of poly(2-hydroxyethyl methacrylate), PHEMA, were subjected to a facile surface modification process performed in aqueous media and the adsorbent properties of the obtained material, PHEMA-PDA, were investigated. The prepared disks were characterized by various techniques like FTIR spectroscopy, pH_{pzc} measurements, and water-holding capacity. The adsorbent properties of this newly-obtained material toward crystal violet (CV) and nickel(II) were studied on the basis of adsorption data derived from a batch method. Equilibrium adsorption data were analyzed with respect to the Langmuir, the Freundlich, and the Temkin isotherm models.

Keywords: Adsorption, Cryogel, Dye, Heavy metal, Polydopamine

ÖN SÖZ

Yüzey modifikasyon işlemleri, fonksiyonel materyallerin hazırlanmasında yaygın bir şekilde kullanılmakta olup, günümüzün en popüler konularından biri olmuştur. Amaca uygun fonksiyonel malzemelerin üretilmesi için bazen zor deneysel şartlara ve zararlı kimyasallara gereksinim duyulabilmektedir. Kararlı fonksiyonel malzemeler elde etmek amacıyla, destek katılarının (fiziksel modifikasyona kıyasla) daha çok kimyasal modifikasyon ile fonksiyonlandırıldığı görülmektedir. Diğer taraftan; kimyasal modifikasyonda kullanılan kimyasalların çevreye ve canlılara verdiği zararlar, bu alanda çalışan araştırmacıları alternatif yöntemler bulmaya zorlamıştır. Polidopamin (PDA) nano kaplama yöntemi, dopaminin bazik ortamda bilinen hemen hemen tüm yüzeylere polimerleşerek yapışmasına dayanan bir yöntem olup, yüzeyde oluşturduğu kararlı kaplama ile ilgili yüzeye fonksiyonellik kazandırmaktadır. Yöntemin basitliği, birçok alanda kullanımına öncülük etmiştir. Yaptığımız literatür taraması bize, bu kolay ve etkili metodun monolitik kriyojellerin yüzey modifikasyonunda henüz kullanılmadığını göstermiştir. Hâlbuki sulu ortamda gerçekleştirilen ve katı malzemelere zarar veren deneysel şartları gerektirmeyen bu yöntem, kriyojeller gibi “*narin*” monolitik yapıların (morfolojilerini bozmadan) modifiye edilmesinde son derece faydalı olabilirdi. Bu husus, sunulan bu çalışmada başlıca motivasyon kaynağı olmuştur. Bu kapsamdaki ilk çalışma olması hasebiyle, destek katısı olarak en çok kullanılan kriyojellerden biri olan PHEMA kullanılmış ve disk formunda hazırlanan kriyojeller PDA nano kaplama yöntemi ile modifiye edilmiştir. PHEMA-PDA disklerinin adsorban özellikleri bazı kimyasal türler kullanılarak ilk defa incelenmiştir. Az miktarda kimyasal kullanarak, kriyojel esaslı fonksiyonel monolitik sabit fazların kolay bir yaklaşım üzerinden hazırlanması ve elde edilen malzemelerin ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılabilme potansiyeline sahip olması bakımından sunulan bu çalışmanın bilim dünyasına önemli katkılar sunacağı düşünülmektedir. Çalışmalarında bana her türlü desteği ve yardımı sunan danışman hocam Prof. Dr. Orhan Gezici’ye bu vesileyle en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında annesiyle geçireceği vakitten feragat eden canım kızıma bu tezi ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|-----|
| ÖZET | iv |
| SUMMARY | v |
| ÖN SÖZ | vi |
| İÇİNDEKİLER | vii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | ix |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | x |
| SİMGE VE KISALTMALAR | xi |
| BÖLÜM I GİRİŞ | 1 |
| BÖLÜM II GENEL BİLGİLER | 3 |
| 2.1 Polidopamin Nano Kaplama Yöntemi | 3 |
| 2.2 Kriyojelleşme ve Kriyojeller | 5 |
| 2.3 Adsorpsiyon | 7 |
| 2.4 Adsorpsiyon İzotermi | 8 |
| BÖLÜM III MATERYAL VE METOD | 11 |
| 3.1 Kimyasallar ve Çözeltiler | 11 |
| 3.2 Cihazlar | 11 |
| 3.3 PHEMA Disklerinin Hazırlanması | 11 |
| 3.4 Polidopamin Kaplama Prosesi: PHEMA-PDA Disklerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu | 12 |
| 3.5 Adsorpsiyon Deneyleri | 14 |
| BÖLÜM IV BULGULAR VE TARTIŞMA | 15 |
| 4.1 PHEMA-PDA'nın Karakterizasyonu | 15 |
| 4.1.1 FTIR spektroskopisi analizleri | 15 |
| 4.1.2 pH _{pzc} ölçümleri | 16 |
| 4.1.3 PHEMA-PDA için su tutma kapasitesinin tayini | 17 |
| 4.2 PHEMA-PDA'nın Adsorban Özelliklerinin Değerlendirilmesi | 17 |
| 4.2.1 Kristal viyole adsorpsiyonu için izoterm modellemesi | 18 |
| 4.2.2 Ni(II) adsorpsiyonu için izoterm modellemesi | 21 |
| BÖLÜM V SONUÇ | 25 |
| KAYNAKLAR | 26 |



ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Tablo 4.1. CV için hesaplanan Langmuir izoterm model parametreleri | 19 |
| Tablo 4.2. CV için hesaplanan Freundlich izoterm model parametreleri | 20 |
| Tablo 4.3. Temkin modeli için hesaplanan izoterm model parametreleri | 21 |
| Tablo 4.4. Ni(II) için hesaplanan Freundlich izoterm model parametreleri | 23 |



ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1. Polidopamin (PDA) oluşum mekanizması için kısa bir gösterim | 3 |
| Şekil 2.2. Kriyojelleşme işleminin ilerleyişi için temsili gösterim..... | 6 |
| Şekil 2.3. Bir krijojel şebekesinin SEM görüntüsü..... | 7 |
| Şekil 2.4. Bir adsorbanın gözenekli yapısında madde adsorplanmasının temsili gösterimi..... | 8 |
| Şekil 2.5. Hazırlanan PHEMA disklerinin görünümü | 12 |
| Şekil 2.6. PDA kaplama işlemindeki deneysel süreçlere ait bazı görüntüler | 13 |
| Şekil 4.1. PHEMA ve PHEMA-PDA için FTIR spektrumları | 16 |
| Şekil 4.2. PHEMA-PDA için pH_{pzc} tayini | 17 |
| Şekil 4.3. CV adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modellerinin uyumu | 19 |
| Şekil 4.4. CV adsorpsiyonu için Temkin modelinin uyumu..... | 21 |
| Şekil 4.5. Ni(II) için Langmuir ve Freundlich modellerinin uyumu | 23 |
| Şekil 4.6. Ni(II) için Scatchard eğri analizi | 24 |
| Şekil 4.7. Ni(II) için Temkin modelinin uyumu | 24 |

SİMGE VE KISALTMALAR

| Simgeler | Açıklama |
|-----------------|----------------------------------|
| C | Molar konsantrasyon (mol/L) |
| q | Adsorplanan madde miktarı (mg/g) |
| q_m | Langmuir izoterm sabiti (mg/g) |
| K_b | Langmuir izoterm sabiti (L/g) |
| $1/n$ | Freundlich izoterm sabiti |
| K_F | Freundlich izoterm sabiti |

| Kısaltmalar | Açıklama |
|--------------------|---|
| APS | Amonyum persülfat |
| CV | Kristal viyole |
| dak | Dakika |
| FTIR | Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi |
| HPLC | Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi |
| MBAAm | N,N'-Metilenbisakrilamid |
| mAU | Miliabsorbans Birimi |
| PDA | Polidopamin |
| PHEMA | Poli(2-hidroksietilmetakrilat) |
| PHEMA-PDA | Polidopamin kaplanmış PHEMA |
| TEMED | N,N,N',N'-Tetrametiletan-1,2-diamin |
| UV-Vis | Morötesi ve Görünür Bölge Spektroskopisi |

BÖLÜM I

GİRİŞ

Ayırma ve saflaştırma işlemlerinde ayırma ortamı olarak kullanılan adsorban malzemeler, ayırma işlemindeki en önemli faktör olarak kabul edilmektedir. Bu amaçla çok sayıda doğal ve sentetik adsorbanın çeşitli kimyasal türlerin adsorpsiyonunda kullanıldığı görülmektedir. Bu çalışmalardaki temel hedef, adsorpsiyon işleminin verimini arttırırken işletim maliyetini düşürmek olmuştur (Ayar vd., 2007, 2008; Gezici vd., 2016).

Monolitik ayırma ortamlarından biri olan kriyojeller, çeşitli yüzey fonksiyonlandırma işlemlerinden sonra uygun bir şekle dönüştürülerek kullanılmaktadır. Bu amaçla yürütülen modifikasyon işlemlerinde bazen fonksiyonel monomerlerin kullanıldığı bazen de kriyojelleşme işleminden sonra yüzeye amaca uygun bir ligandın immobilize edildiği görülmektedir. Hazırlanan malzemelerin daha çok protein gibi molekül ağırlığı büyük türlerin adsorpsiyonunda kullanıldığı görülmektedir (Perçin vd., 2015; Yao vd.,2007).

Dopamin hidroklorürün zayıf bazik ortamda polimerleşmesine dayanan basit bir yöntem (Lee vd., 2007) son yıllarda yüzey modifikasyon işlemlerinde yaygın kullanım alanı bulmuş olup günümüzde “evrensel yüzey modifikasyon prosesi” olarak tanınmaktadır (Yu vd., 2014). Prosesin basitliği, polidopaminin hidrofilik doğası ve biyoyumluluğu bu prosesin popülaritesini arttırmıştır (Wang vd., 2015).

PDA nano kaplama yönteminin başarısının altında yatan temel sebepten biri, basit koşullarda dopamin hidroklorürün hemen her yüzeye polimerleşerek sıkıca yapışabilmesidir (Lee vd., 2007). Ayrıca, kimyasal yapı içerisindeki aromatik birimler, katekol ve amin gibi bazı fonksiyonel gruplar, polidopamin kaplamasına multifonksiyonel ve hidrofilik bir özellik katmaktadır (Wang vd., 2015; Yu vd., 2014).

Yukarıda bahsedilen özellikleri nedeniyle bu yöntem, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılabilir fonksiyonel materyallerin hazırlanmasında çok faydalı bir metot olarak değerlendirilmiştir (Fang vd., 2016; Li vd., 2009, 2012). Literatür

araştırmasında son 10 yıl içerisinde PDA kaplama işleminin farklı tip uygulamalarında ciddi anlamda artış olduğu görülmektedir. Yöntem, magnetit nano partiküllerin (Wang vd., 2013), monolitik silikanın (Zhou vd., 2013), karbon nanotüplerin (Yin vd., 2015) ve membranların (McCloskey vd., 2010) kaplanmasında başarılı bir Şekilde uygulanmıştır. Ayrıca bazı elektronik malzemelerin kaplanmasında polidopamin kaplama tekniğinin uygulandığı çalışmalar bulunmaktadır (D'Ischia vd., 2009).

Diğer taraftan, yaptığımız literatür taramasından, bu kolay yöntemin kriyojellere daha önce uygulanmadığı anlaşılmıştır. Esasen, polidopamin kaplama prosesi, kriyojeller gibi monolitik malzemelerin modifikasyonunda, monolitik malzemenin bütünlüğüne zarar vermeyen, iyi bir yaklaşım olarak değerlendirilebilir.

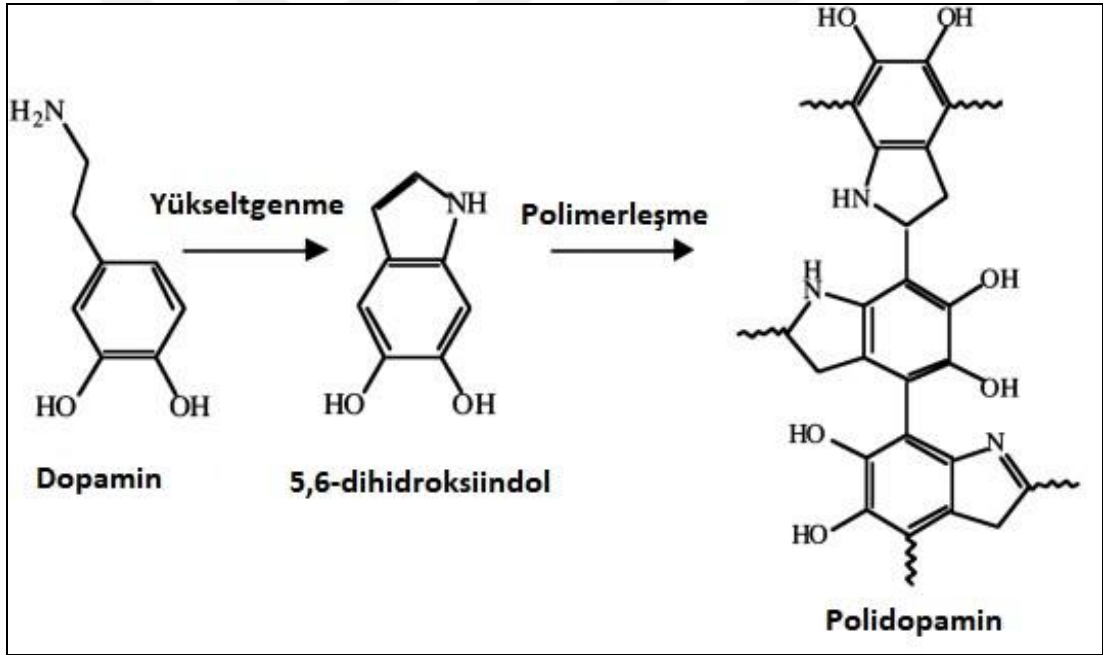
Kriyojeler, 0 °C'nin altındaki sıcaklıklarda hazırlanan hidrojelldir ve bu monolitik materyaller, ayırma ve saflaştırma proseslerinde sıklıkla kullanılırlar. Ancak kriyojellerin yüzey modifikasyonunda karşılaşılan bazı zorluklar ve sınırlı sayıdaki fonksiyonel monomerler, fonksiyonel monolitik kriyojel hazırlanmasında bir kısıtlama olarak değerlendirilmektedir (Güven vd., 2018; Perçin vd., 2015). Yukarıda bahsedildiği gibi, PDA kaplama prosesi, fonksiyonel monolitik kriyojellerin hazırlanmasında bu tarz kısıtlamaların giderilmesi noktasında çözüm sunabilme potansiyeline sahiptir. PDA ve kriyojel kimyalarının birleşmesi, yeni fonksiyonel monolitik adsorbanların hazırlanmasında kritik destek sağlayabilir. Bu sebeple bu çalışmada; PDA kaplama yönteminin kriyojellerin modifikasyonunda kullanılabilirliği ilk defa incelenmiş ve hazırlanan malzemenin kristal viyole ve Ni(II) türlerine karşı sergilediği adsorpsiyon davranışı kapsamlı bir değerlendirmeye tabi tutulmuştur.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

2.1 Polidopamin Nano Kaplama Yöntemi

Dopamin hidroklorür, bazik ortamda oksidasyona uğramak suretiyle kendiliğinden polimerleşen ve hemen hemen tüm yüzeyleri kaplayabilme özelliğine sahip organik bir maddedir. Bu işlemin herhangi bir kimyasal madde gerektirmeksizin bazik ortamda kendiliğinden meydana gelmesi bu metodun çok farklı disiplinler tarafından yüzey modifikasyon işlemlerinde kullanılmasına neden olmuştur (Lee vd., 2007). PDA oluşumu için önerilen bir mekanizma Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Polidopamin (PDA) oluşum mekanizması için kısa bir gösterim

Heterojen yapısı ve düşük çözünürlüğü nedeniyle PDA'nın yapısını kesin olarak belirlemek oldukça güçtür. Bununla birlikte yapının 5,6-hidroksiindol ve 5,6-indolkinon'un birbirine bağlanmış dimer ve oligomerlerinden oluştuğuna dair veriler bulunmaktadır (Arzillo vd., 2012; D'Ischia vd., 2009; Dreyer vd., 2012; Reale vd., 2012).

PDA filmlerinin hazırlanmasında en çok kullanılan yöntemlerden bir tanesi Lee ve arkadaşları tarafından önerilen ve zayıf bazik sulu ortamda (pH=8,5) dopamin hidroklorürün otooksidasyonuna dayanan bir yöntemdir (Ku vd., 2010; Lee vd., 2006, 2007). Zangmeister ve arkadaşları (Zangmeister vd., 2013) bu yöntemle elde edilen PDA filmlerinin kalınlıklarının polimerleşme süresiyle arttıklarını tespit etmiş ve yaklaşık on dakikalık bir süre zarfında yüzeyde sürekli bir PDA tabakasının oluştuğunu tespit etmişlerdir. Örneğin altın bir plakanın üzerine yaklaşık 60 dakikada 8-9 nm kalınlıkta bir PDA filminin oluştuğunu tespit etmişlerdir. Polimerleşme süresi arttıkça yüzeyde oluşan polidopamin tabakasının kimyasal bileşiminde de birtakım değişikliklerin meydana geldiğine dair bazı veriler elde edilmiştir (Zangmeister vd., 2013). Diğer taraftan magnetit nanopartiküllere PDA kaplanması incelendiği diğer bir çalışmada (Wang vd., 2013), 12 saatlik bir sürede elde edilen kaplamanın 5-8 nm civarında bir kalınlığa ulaştığı tespit edilmiştir. Yani kaplama çözeltisinin yanı sıra, kaplanan yüzeyin de film kalınlığı üzerinde etkisi olduğu anlaşılmaktadır.

PDA kaplama işleminin nano partiküller de dâhil birçok yüzeyin kaplanmasında yaygın bir kullanım alanı bulunduğu görülmektedir (Jinhao vd., 2009; Lee vd., 2009; Waite, 2008). Ayrıca optoelektronik malzemelerde ve su arıtma sistemlerinde bulunan membranlarda kirlenmeye dayanıklı yüzeyler oluşturmak için kullanıldığı bilinmektedir (D'Ischia vd., 2009; McCloskey vd., 2010).

Biyo-uyumluluğu, mutlifonksiyonel karakterleri ve post-fonksiyonlandırma işlemlerine elverişliliği (Ku vd., 2010; Liu vd., 2014; Ryou vd., 2011; Zhang vd., 2017a), PDA kaplı malzemelerin ayırma saflaştırma işlemlerinde kullanılabileceği fikrini doğurmuştur. PDA kaplama işleminin en çok kullanıldığı ayırma saflaştırma işlemlerinin başında membranla ayırma teknikleri gelmektedir (Fang vd., 2016; Li vd., 2009, 2012). Membran teknolojisinde PDA kaplama yöntemi bazen kirlenmeye dayanıklı yüzeyler oluşturmak ve bazen de moleküler ayırma gerçekleştirmek amacıyla kullanılmıştır.

PDA kaplı malzemelerin ayırma saflaştırma işlemlerinde kullanıldığı bir diğer alan da adsorpsiyonla ayırma teknikleridir. Literatürde PDA kaplı magnetit nano partiküller poliaromatik hidrokarbonların tayininde katı faz olarak kullanılmıştır (Wang vd., 2013). Son yıllarda PDA kaplama yönteminin özellikle organik iskeletlerin tasarlanmasında

uygulandığı ve elde edilen malzemelerin adsorpsiyon ve katı faz ekstraksiyonları işlemlerinde kullanıldığı görülmektedir (Chen and Chen, 2017). PDA kaplama işleminin karbon nanotüplerin yüzey modifikasyonlarında da kullanıldığı ve hazırlanan malzemelerin proteinlerle etkileşme özelliklerinin de incelendiği anlaşılmaktadır (Yin vd., 2015).

PDA tabakasının hidrofilik grupların yanı sıra aromatik yapılar da içermesi, kimyasal türlerle çeşitli mekanizmalar üzerinden etkileşmesine yol açmaktadır. Nitekim PDA kaplanmış monolitik silikanın hidrofobik ve hidrofilik türlerin kromatografik ayrılmalarında seçici özellik sergilediği daha önce tespit edilmiştir (Zhou vd., 2013). Ayrıca PDA kaplı açık borsal kolonların kapiler elektromatografide protein ayırmalarda sabit faz olarak kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır (Chen vd., 2012; Liang vd., 2014; Xiao vd., 2015; Zeng vd., 2010).

Son yıllarda PDA kaplı malzemelerin kromatografi sabit fazı olarak kullanıldığı çalışmalara rastlamakta birlikte, bu çalışmaların ancak sınırlı düzeyde kaldığı ve bu kolay yöntemin kromatografik sabit faz tasarlanmasında yeterince uygulanmadığı anlaşılmaktadır. Mevcut çalışmalar da çok açık borsal tip kapiler kolonlar ile monolitik kolonların hazırlanması üzerine yoğunlaşmaktadır. Ayrıca PDA kaplama yöntemi ile hazırlanan malzemelerin kapiler elektroforez çalışmalarında kullanıldığı görülmektedir (Zhang vd., 2017b). PDA kaplama tekniğinin moleküler baskılama tekniği ile de uyumlu bir şekilde kullanıldığı ve hazırlanan gözenekli partiküllerin protein saflaştırma işlemlerinde kullanıldığına dair çalışmalar literatürde bulunmaktadır (Nematollahzadeh vd., 2013).

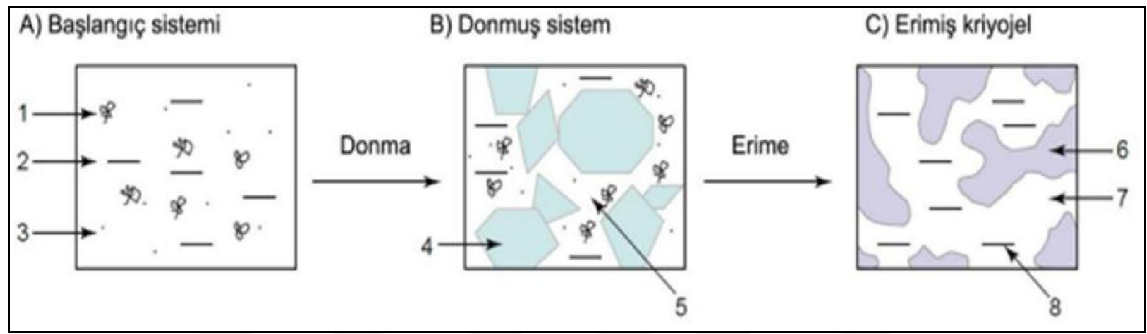
2.2 Kriyojelleşme ve Kriyojeller

Kriyojel terimi Yunanca buz anlamında olan kriyos ve jel terimlerinin birleştirilmesiyle oluşturularak, aynı özel koşullarda oluşan tüm jeller için kullanılmaktadır (Türü, 2015).

Monolit sözcüğü ise ayırma saflaştırma işlemlerinde kullanılan, tek parçadan oluşan materyalleri ifade etmek için kullanılır. Monomerlerin ihtiyaca göre seçilebilen ebat ve uygunluktaki kaplarda polimerleşmesiyle elde edilen, polimerleşme sonrasında seçilen

kabın şeklini alan, gözenekli ve esnek doğaya sahip, tek birimden ibaret sürekli sistemlere monolitik kolon denmektedir (Özkan, 2016).

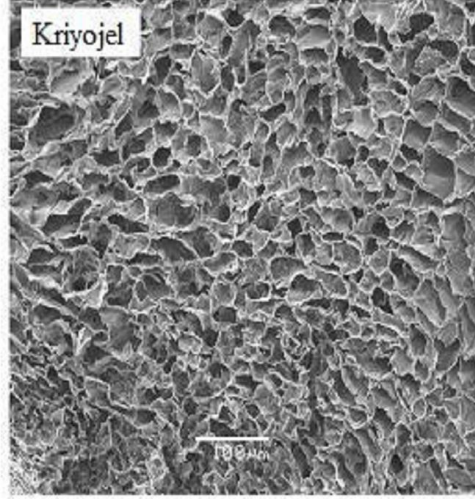
Monolitik materyallerin hazırlanmasında, sıklıkla kullanılan metot kriyojelleşme prosesidir. Kısmen donmuş monomer ya da polimer solüsyonları ile çözücüsünün donma noktasının altındaki sıcaklıklarda hazırlanırlar. Yarı donmuş sulu ortamda hazırlanan kriyojellerin gözenekleri donmuş buz kristalleri sayesinde oluşur. Burada buz kristalleri adeta bir kalıp görevi görür, eridiklerinde de birbirlerine bağlı, esnek gözenekleri açığa çıkarırlar (Şekil 2.2) (Karacan, 2011).



Şekil 2.2. Kriyojelleşme işleminin ilerleyişi için temsili gösterim

(1) Çözünmüş makromoleküller; (2) Çözücü; (3) Düşük molekül ağırlıklı monomerler; (4) Donma işlemiyle oluşan çözücü polikristalleri; (5) Henüz donmamış sıvı mikrofaz; (6) Polimerik kriyojel; (7) Makro gözenekler; (8) Erime işlemi ile gözeneklerde kalan çözücü

Monolitik kriyojeller, ihtiva ettiği küçük gözenekler vasıtasıyla spesifik yüzey alanına sahip olurken, büyük gözenekler vasıtasıyla da sıvı akışını sağlar. Bu özellikleri sayesinde tanecik içeren akışkanlar, kan, atık su örnekleri, mikrobiyal hücre içeren numunelerin incelenmesi için oldukça kullanışlı materyallerdir (Kavoshchian, 2015). Yani kriyojeller için makrogözenekli bir morfoloji söz konusudur (bkz. Şekil 2.3).

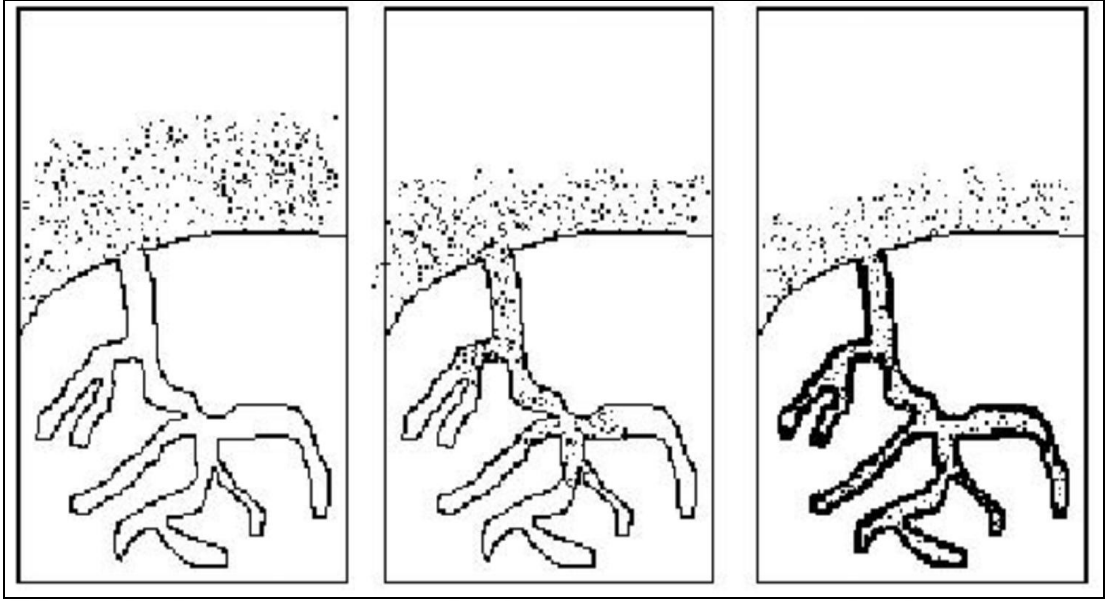


Şekil 2.3. Bir kriyojel şebekesinin SEM görüntüsü

2.3 Adsorpsiyon

İncelenen maddelerin saf ve tanımlanabilir olabilmesini sağlamak amacıyla ayırma ve saflaştırma işlemleri uygulanır. Bu amaç için distilasyon, kromatografi, kristallendirme gibi birçok metot kullanılmakta olup, en yaygın kullanılanlarından biri de adsorpsiyondur. Adsorpsiyonun bu kadar yaygın kullanım alanı bulmasının sebeplerinden biri hiç kuşkusuz görece düşük maliyetidir (Şenlik, 2016).

Adsorpsiyon, bir yüzeyde (veya arayüzeyde) maddenin birikmesi yani derişiminin artması olarak tarif edilebilir. Bu işlem, maddenin bir fazdan diğer faza geçmesi ve geçtiği fazda birikmesi gerçekleşir (Kılıç, 2014; Dinçyürek, 2006). Adsorpsiyon, adsorplanan maddenin yüzeye yaklaşması, gözeneklerin içerisinde dağılması ve yüzeydeki bağlanma noktalarına tutulmasını içeren bir dizi aşama üzerinden gerçekleşir (Şekil 2.4) (Kılıç, 2014).



Şekil 2.4. Bir adsorbanın gözenekli yapısında madde adsorplanmasının temsili gösterimi

Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki tür adsorpsiyon vardır. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan madde ile adsorban arasındaki bağlantı Van der Waals kuvvetleri ile sağlanır. Kimyasal adsorpsiyonda ise, adsorplanan madde ile adsorban arasında kimyasal bağ oluşur ve bu nedenle kimyasal adsorpsiyon sıcaklık arttıkça daha hızlı ve kolay gerçekleşir (Dinçyürek, 2006).

2.4 Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta, adsorbanın birim kütlesine tutunan madde miktarının bu maddenin çözeltideki denge konsantrasyonuna karşı grafiğine adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon izoterm modelleri ise, denge adsorpsiyon verilerinin yorumlanması ve incelenen adsorpsiyon işleminin doğası hakkında fikir sahibi olmak için kullanılan matematiksel eşitliklerdir (Gezici ve Ayar, 2009).

Literatürde, çok sayıda adsorpsiyon izoterm modeli mevcut olmakla beraber en çok kullanılanları hiç kuşkusuz Langmuir ve Freundlich modelleridir (Foo and Hameed, 2010).

Langmuir modeli

Langmuir modeli (Langmuir, 1916), adsorban yüzeyindeki eşit enerjili ve sınırlı sayıdaki bağlanma noktalarına madde adsorpsiyonu esasına dayanan bir ifadedir. Bağlanma noktalarına maddenin tek tabakalı bir tarzda bağlandığı düşünülür ve adsorbanın maddeye karşı sergilediği bir doygunluk kapasitesinin bulunması modelin en önemli yönlerinden biridir. Bu önemli izoterm modeli aşağıdaki matematiksel ifade ile verilir (Foo and Hameed, 2010):

$$q = \frac{q_m K_b C}{1 + K_b C} \quad (2.1)$$

Burada C ve q sırasıyla analitin sıvı ve katı fazdaki denge konsantrasyonlarını göstermektedir. Model sabitlerinden q_m adsorbanın teorik (tek tabaka) doygunluk kapasitesini, K_b ise Langmuir bağlanma sabitini göstermektedir. Bu sabitlerden sonuncusu bazen afinite sabiti olarak da ifade edilir ve adsorbanın seyreltik çözeltilerden madde adsorplama kabiliyetini ifade eder. Deneysel verilere iyi uyumu ve termodinamik olarak izah edilebilirliği nedeniyle birçok alanda Langmuir izotermi yaygın bir kullanım alanı bulmuştur (Guiochon vd., 1994).

Freundlich modeli

Lineer olmayan izoterm modellerinden biri de Freundlich (Freundlich, 1906) tarafından önerilen (ve deneysel verilere genellikle iyi uyum sergileyen) ampirik modeldir. Bu modelde, adsorban için teorik bir doygunluk kapasitesinden söz edilmez ve bu da Freundlich modelini Langmuir modelinden ayıran en önemli özelliktir. Ayrıca, Freundlich modelinde adsorban yüzeyindeki bağlanma bölgelerinin homojen bir enerji dağılımı sergilemesi gerekmemektedir. Yani model, heterojenlik olgusunu dikkate alır ve model parametrelerinden $1/n$ değerinin $0 < 1/n < 1$ aralığında olması ilgili adsorpsiyon işleminin faydalı bir işlem olmasına atfedilir (Ahmaruzzaman and Sharma, 2005; Ayar vd., 2008). Freundlich izoterm denklemi aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$q = K_F C^{1/n} \quad (2.2)$$

Burada, K_F ve $1/n$ Freundlich izoterm model sabitleridir.

Temkin modeli

Sıvı-katı arayüzeylerindeki bazı kısıtlamalarına rağmen (Foo and Hameed, 2010) sulu çözeltilerden adsorpsiyonda yaygın olarak kullanılan bir diğer izoterm modeli de Temkin (Tempkin and Pyzhev, 1940) modelidir. Model, dolaylı adsorplanan-adsorban etkileşimleri ve adsorplanan-adsorplanan itmelerini de dikkate alır ve hatta adsorpsiyon işleminin fiziksel veya kimyasal olduğuna dair kaba bir bilgi de sunar. Bu model de, bağlanma bölgelerinin (bir dereceye kadar) tekdüze bir dağılım sergilediğini esas alır (Araújo vd., 2018; Pourfaraj vd., 2017). Model denklemleri aşağıda verilmektedir:

$$q = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C \quad (2.3)$$

Burada b_T adsorpsiyon ısısını gösteren izoterm sabitidir (J/mol). A_T ise bir diğer Temkin izoterm sabitidir (L/g). Eşitlikteki R ideal gaz sabitini (8,314 J/(mol K)) ve T de mutlak sıcaklığı göstermektedir.

BÖLÜM III

MATERYAL VE METOD

3.1 Kimyasallar ve Çözeltiler

2-hidroksietil metakrilat (HEMA; Aldrich), N,N'-metilen-bis(akrilamid) (MBAAm; Fluka), amonyum persülfat (APS; Sigma- Aldrich), N,N,N',N'-tetrametiletilediamin (TEMED; Aldrich), dopamin hidroklorür (Sigma- Aldrich) ve Tris (Sigma) tamponu PDA kaplı PHEMA disklerinin sentezinde kullanılan kimyasallardır. Kristal viyole (CV; Merck) ve Ni(NO₃)₂.6H₂O (Alfa-Aesar) adsorpsiyon deneylerinde kullanılan kimyasallardır. Kristal viyolenin sulu çözeltisi, pH:7,0'de 20 mM fosfat (Sigma) tamponunda hazırlanmıştır. Ni(II) çözeltisi, pH:6,0'ya ayarlı saf su içerisinde hazırlanmıştır. pH ayarlaması, seyreltik HCl (Merck) ve NaOH (Sigma) çözeltileri ile sağlanmıştır. Sıyırma işlemleri, CV için saf etil alkol (VWR) ve Ni(II) için de stok HNO₃'ün (Merck) seyreltilmesiyle hazırlanan 2 M HNO₃ çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Tüm kimyasallar, ilave bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, kullanılmıştır. Çalışmalarda taze olarak üretilen ultra saf su kullanılmıştır.

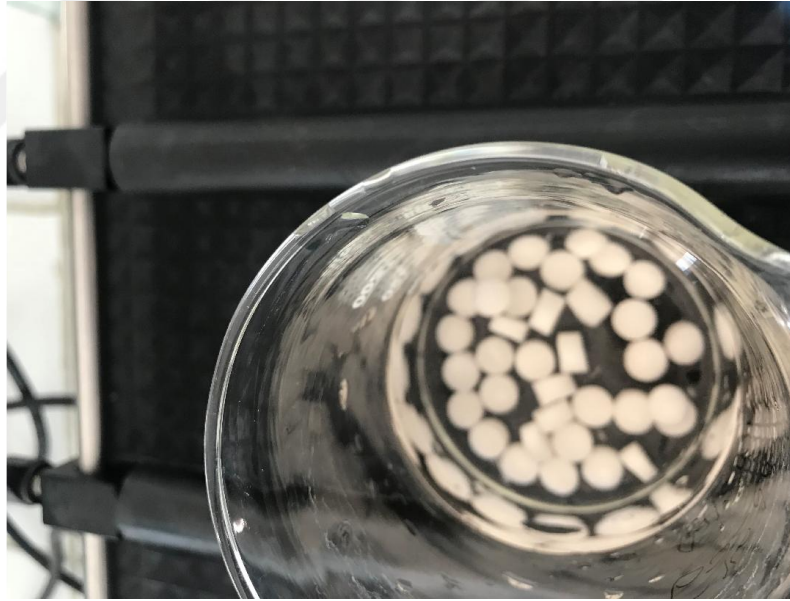
3.2 Cihazlar

FTIR spektrumları, Perkin-Elmer Spectrum-Two model ATR-FTIR spektroskopi cihazı ile kaydedilmiştir. pH ölçümlerinde, VWR pH ölçüm sisteminden yararlanılmıştır. Çalkalama işlemlerinde Heidolph orbital çalkalayıcı kullanılmıştır. Degaze işlemleri ve diğer bazı işlemler Isolab ultrasonik banyo ile gerçekleştirilmiştir. CV ve Ni(II)'nin spektroskopik ölçümlerinde sırasıyla, PG T80-model UV-Vis spektrofotometre ve Shimadzu AA 7000 alev atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. Saf su hazırlamak için Human marka ultra saf su cihazı kullanılmıştır.

3.3 PHEMA Disklerinin Hazırlanması

PHEMA diskleri iki aşamada elde edilmiştir. Öncelikle PHEMA elde edilmiş ve ardından uygun disk formunda kesilerek istenen forma getirilmiştir.

HEMA ve çapraz bağlayıcı MBAAm'nin TEMED katalizörlüğünde (APS'nin etkisiyle) radikalik polimerleşmesine dayanan bir yöntemle PHEMA sentezlenmiştir. Monomer çözeltisi hazırlanırken, degaze edilmiş su kullanılmıştır. Monomer karışımı, 2,0 mL su içerisinde 0,60 mL HEMA ve 8,0 mL su içerisinde 0,10 g MBAAm içeren iki çözeltinin birleştirilmesiyle hazırlanmıştır. Bu karışıma 0,020 g APS ve 40 µL TEMED ilave edilmesiyle radikalik polimerleşme başlatılmıştır. Nihai çözelti, önceden buz banyosuna yerleştirilmiş enjektörlerin içerisine hızlıca aktarılmıştır. Aktarım tamamlanınca, enjektörler (dikkatli bir şekilde) $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ayarlı bir dondurucuya alınarak 24 saat süre ile bu koşullarda bekletilmiştir. Böylece kriyojelleştirme işlemi başlatılmıştır. Daha sonra enjektörler çözündürme işlemi için oda sıcaklığına alınmış ve oluşan beyaz PHEMA 3 defa distile su ve % 30 (v/v) etil alkol çözeltisi ile yıkanmıştır. Yıkama işleminde her defasında 50 ml etil alkol çözeltisi kullanılmıştır. Durulanan PHEMA monolitleri (8,8 mm çap) 5 mm kalınlıkta olacak şekilde dikkatlice kesilmiştir (Şekil 2. 5). Böylece PDA kaplaması yapılacak temel malzeme hazırlanmış oldu.



Şekil 2. 5. Hazırlanan PHEMA disklerinin görünümü

3.4 Polidopamin Kaplama Prosesi: PHEMA-PDA Disklerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Bu aşama için öncelikle, 100 mL Tris tamponunda (10 mM; pH=8,5) 0,200 g dopamin hidroklorür çözeltisi hazırlanmıştır. Islak PHEMA diskleri hazırlanan çözeltiliye ilave edilmiş ve oda sıcaklığında 24 saat süre ile orbital çalkalayıcı ile çalkalanmıştır. Bu süre

sonunda oluşan kahverengi PHEMA-PDA diskleri etil alkol ve su ile yıkanmış ayrıca ultrasonik banyoda 3'er dakika süre ile her iki çözücüde de muamele edilmiştir. Disk üzerine PDA kaplama oluşumunun başarısını kontrol edebilmek için, bir tane PHEMA-PDA diski daha küçük parçalara bölünerek gözle kontrol edilmek suretiyle kaba bir değerlendirme yapılmıştır (Şekil 2. 6).



Şekil 2. 6. PDA kaplama işlemindeki deneysel süreçlere ait bazı görüntüler

PHEMA-PDA disklerinin karakterizasyonu, FTIR spektroskopisi, pH_{pzc} ölçümleri ve su tutabilme kapasitesi ölçümleri ile yapılmıştır.

PHEMA-PDA diskinin kurutulmuş numunesinin FTIR spektrumu, $4000-650\text{ cm}^{-1}$ aralığında ATR-FTIR spektroskopisi ile ölçülmüştür. Elde edilen spektrum, PDA ile

modifiye edilmemiş başlangıç materyali olan saf PHEMA destek katısının spektrumu ile karşılaştırılmıştır.

pH_{pzc} tayininde “kütle-titrasyon yöntemi” (Gezici vd., 2006b; Noh and Schwarz, 1989; Reymond and Kolenda, 1999; Schwarz vd., 1984) kullanılmıştır. Bu amaçla 5 adet test tüpü 0,01 M NaNO₃ çözeltisi ile dolduruldu ve bu tüplere 0, 1, 2, 3 ve 6 adet PHEMA-PDA ilave edildi ve pH sabit oluncaya kadar bekletildi. Son pH değerleri ölçülerek işlem tamamlandı.

Su tutma kapasitesi ise kuru ve ıslak kütlelerin tayin edilmesine göre belirlendi.

3.5 Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneylerinde klasik kesikli yöntem kullanıldı. Bu amaçla 0.25–1.00 mg/L CV ve 25–150 mg/L Ni(II) aralığında farklı konsantrasyonlara sahip çözeltilerden 50.0 mL alındı ve 24 saat süreyle bir adet PHEMA-PDA diski ile karıştırıldı.

CV için tutulan analit miktarı, adsorpsiyon işleminden sonra çözeltide kalan CV miktarı temelinde hesaplandı. Bunun için çözelti UV-Vis ile 595 nm’de analiz edildi ve çizilen kalibrasyon grafiği ile ($r^2>0.99$) miktar tayini yapıldı. Aşağıdaki formülle göre de tutulan CV miktarı (q ; mg/g) hesaplandı:

$$q = \frac{(C_0 - C) \times V}{W} \quad (3.1)$$

Burada C_0 and C (sırasıyla) çözeltinin başlangıç ve denge konsantrasyonlarını mg/L olarak göstermektedir. Çözeltinin hacmi V (mL) ile, PHEMA-PDA diskinin kütlesi ise W (g) ile gösterilmiştir.

Ni(II) için adsorplanan madde miktarını belirlemek için, Ni(II)-bağlanmış diskler 10 mL 2 M HNO₃ çözeltisine daldırıldı ve 2 saat süreyle karıştırıldı. Bu süre sonunda elde edilen çözeltiler uygun bir şekilde seyreltilerek AAS cihazı ile analiz edildi. Standard Ni(II) çözeltileri kullanılarak çizilmiş kalibrasyon grafiği kullanılmış ($r^2=0.999$) ve ölçümler lineer aralıkta gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM IV

BULGULAR VE TARTIŞMA

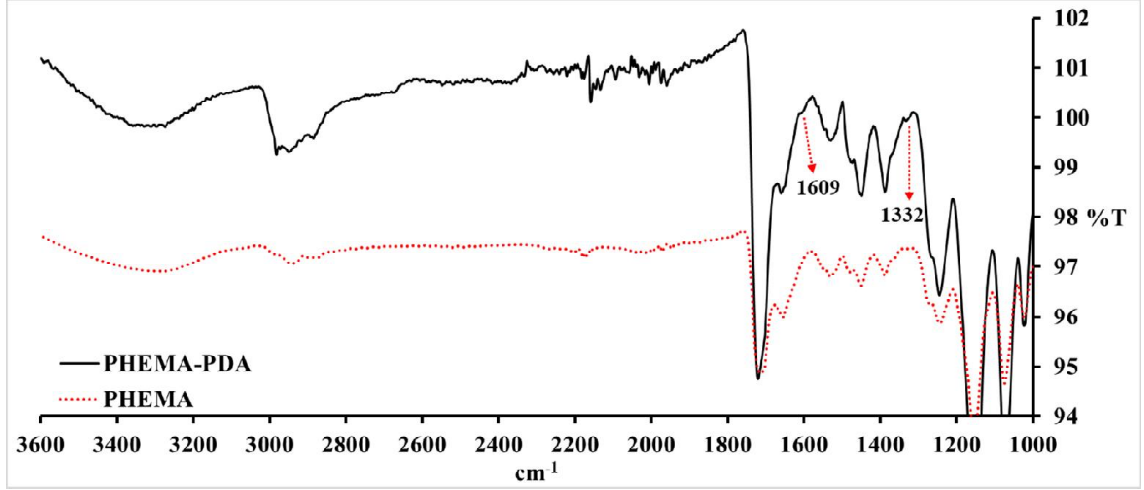
4.1 PHEMA-PDA'nın Karakterizasyonu

FTIR ve diğer karakterizasyon işlemlerinden hemen önce, PDA kaplama işleminin disk yapısı boyunca homojen bir şekilde gerçekleşip-gerçekleşmediği (kabaca) kontrol edilmiştir. Bu amaçla, bir PHEMA-PDA diski parçalara ayrılarak iç bölgelerdeki PDA kaplamasının varlığı incelenmiştir. Bu kaba değerlendirmeden, PDA kaplama işleminin PHEMA morfolojisi boyunca homojen bir tarzda gerçekleştiği düşünülmüştür.

Bu değerlendirmenin ardından, PHEMA-PDA'nın FTIR spektroskopisi, pH_{pzc} ölçümleri, su tutma kapasitesi gibi yöntemlerle karakterizasyonuna geçilmiştir.

4.1.1 FTIR spektroskopisi analizleri

Disklerin FTIR analizleri ATR-FTIR tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Analizler esnasında, PHEMA matriksinden kaynaklanan titreşim bantları PDA'daki gruplara atfedilen bazı bantların maskelenmesine (ve dolayısıyla çok net bir şekilde görülememesine) neden olmuştur. Bu nedenle, PHEMA-PDA disklerinin FTIR spektrumunun tipik bir PHEMA spektrumuna çok benzediği görülmüştür (Şekil 4.1). Destek katısından kaynaklanan bu maskelemelere rağmen, PHEMA-PDA'nın FTIR spektrumunda PDA gruplarına ait bazı gerilme pikleri gözlemlenmiştir. Örneğin, PHEMA-PDA'nın spektrumunda 1332 cm^{-1} ve 1609 cm^{-1} 'de (sırasıyla) aromatik yapılardaki C–N gerilme titreşimlerine ve yine aromatik yapılardaki C=C gerilme titreşimlerine ait iki adet zayıf banta rastlanmıştır. Bu bantların PHEMA'nın FTIR spektrumunda bulunmaması (bkz. Şekil 4.1) PDA kaplama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini desteklemiştir. Yine 1605 cm^{-1} de görülen bu pikin PDA kaplamasında oluşan indolin yapısına ait olduğu literatürde de bilinmektedir (Dreyer vd., 2012). PHEMA destek katısında aromatik bir yapının bulunmaması nedeniyle 1600 cm^{-1} civarında ortaya çıkan bu bantların modifikasyon sonunda yüzeyde bulunan PDA gruplarının varlığını net olarak kanıtlamıştır. Böylece, FTIR analizlerinden, PHEMA destek katısının PDA ile kaplandığına dair önemli bulgular elde edilmiştir.

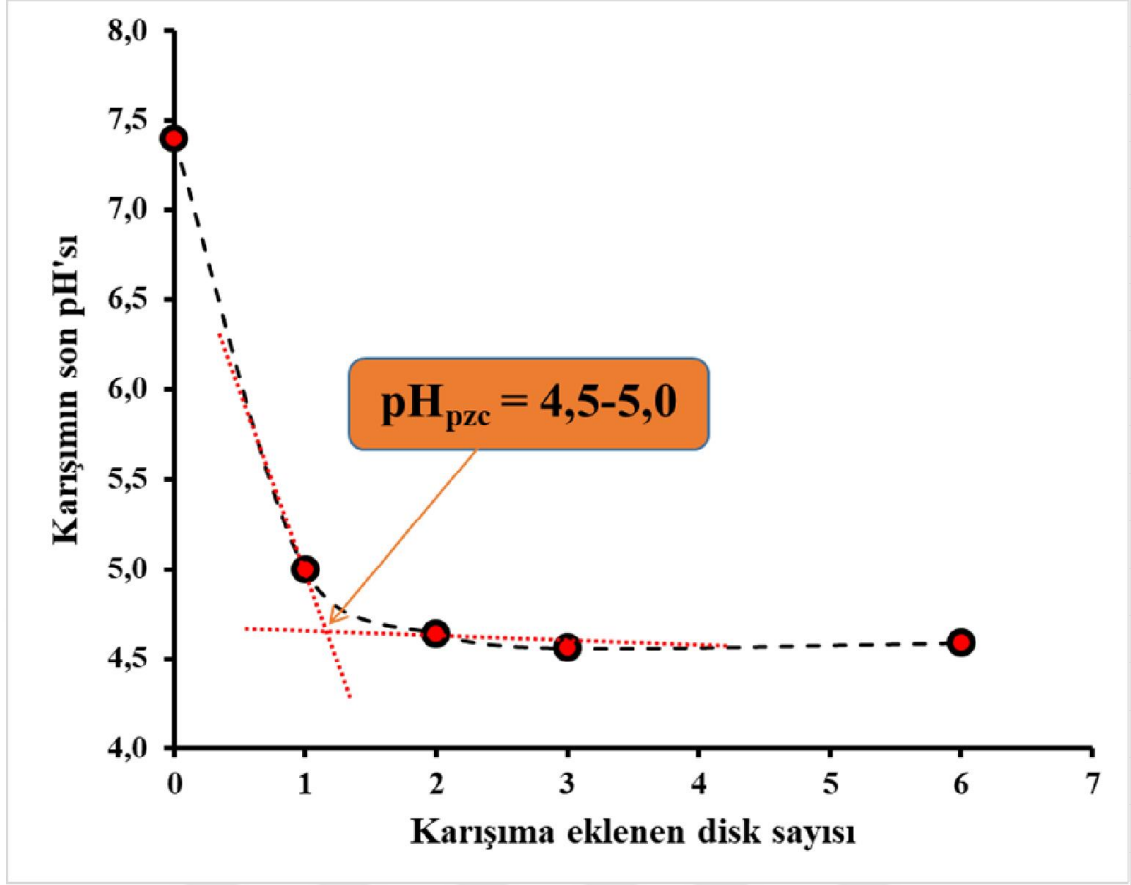


Şekil 4.1. PHEMA ve PHEMA-PDA için FTIR spektrumları

4.1.2 pH_{pzc} ölçümleri

pH_{pzc} , bir katının yüzeyindeki net yükün sıfır olduğu pH değeridir. Bu değerın tayin edilmesi, adsorban maddelerin etkin olduğu pH değerlerinin tahmin edilmesi noktasında büyük önem taşımaktadır (Gezici vd., 2006a). Bu değerın altındaki pH'larda adsorbannın yüzeyi net pozitif yük taşıırken; üstündeki pH'larda yüzey net negatif elektrik yükü ile yüklenecektir. Bu durum, örneğin, katyonik bir türün, çalışılan adsorbannın pH_{pzc} değerinin altındaki pH değerlerinde adsorban tarafından itilmesine ve dolayısıyla düşük adsorpsiyon kapasitesi sergilemesine neden olabilir.

PHEMA için literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, pH_{pzc} değerinin 6 dolaylarında olduğu görülmektedir (Özkan vd., 2018). PDA kaplama işleminden sonra yüzeyin asidik karakterindeki değişimi anlamak amacıyla yürütölen deneylerden PHEMA-PDA'nın pH_{pzc} değerinin 4,5-5,0 dolaylarında olduğu görölmüştür (Şekil 4.2). Hesaplanan bu değerın, PDA ile kaplanmış yüzeyler için literatürde bulunan değerler (Dong vd., 2016) ile uyumlu olduğu görölmüştür. PHEMA-PDA için bulunan pH_{pzc} değerinden, PDA kaplama işlemi ile yüzeyin asidik karakterinde bir artışın meydana geldiği sonucuna varılabilir. Bu nedenle $pH=5$ 'in üzerindeki pH değerlerinde PHEMA-PDA'nın negatif yükle yükleneceği ve dolayısıyla katyonik türlerin adsorpsiyonu için uygun bir adsorpsiyon yüzeyi sunacağı söylenebilir. Dolayısıyla, sonraki bölümlerde sunulan adsorpsiyon deneylerinin $pH=5$ 'in üzerinde yürütölmeginin uygun olacağı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.2. PHEMA-PDA için pH_{pzc} tayini

4.1.3 PHEMA-PDA için su tutma kapasitesinin tayini

PDA kaplama işleminin PHEMA'nın hem morfolojisi hem de hidrofilik karakteri üzerine etkisini değerlendirmek amacıyla basit bir deney yapılmıştır. Bu deney, literatürdeki yöntemle (Özkan vd., 2018; Perçin vd., 2015) göre yürütülmüş olup, sonuçlar PHEMA-PDA'nın %80'den fazlasının su molekülleri tarafından işgal edilebilen boşluklardan meydana geldiğini göstermiştir. PHEMA-PDA'nın gözlenen bu özelliği tipik bir kriyojel davranışıyla uyumlu bulunmuş ve PDA kaplama işleminin morfoloji, hidrofilik karakter ve gözenekli yapı üzerine olumsuz bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

4.2 PHEMA-PDA'nın Adsorban Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Bir arayüzey olgusu olan adsorpsiyon, sıvı veya gaz fazdan katı bir yüzeye kütle-transferi esasına dayanır (Gezici ve Ayar, 2009). Bu işlemin performansı büyük oranda

adsorban maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri tarafından belirlenir. Karmaşık bir işlem olan adsorpsiyonda aynı anda birden fazla mekanizma rol alabilmektedir. Bu durum, bir adsorpsiyon işleminin doğasının tam olarak anlaşılmasını zorlaştırmaktadır. Diğer taraftan, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bazı matematiksel eşitlikler, bazı deneysel veriler temelinde, incelenen adsorpsiyon işleminin doğası hakkında bazı fikirler elde etmemize olanak tanımaktadır. Bu modellerden en çok bilinen ikisi hiç kuşkusuz Langmuir (Langmuir, 1916) ve Freundlich (Freundlich, 1906) tarafından önerilenlerdir. Diğer bazı modeller kullanılarak adsorpsiyon işlemi hakkında farklı bilgiler edinilebilmektedir.

Bu bölümde, CV ve Ni(II) için elde edilen denge adsorpsiyon verilerinin bazı izoterm modelleri temelinde modellenmesi üzerinde durulacak ve elde edilen verilerden de PHEMA-PDA'nın adsorban davranışı hakkında fikir edinilecektir.

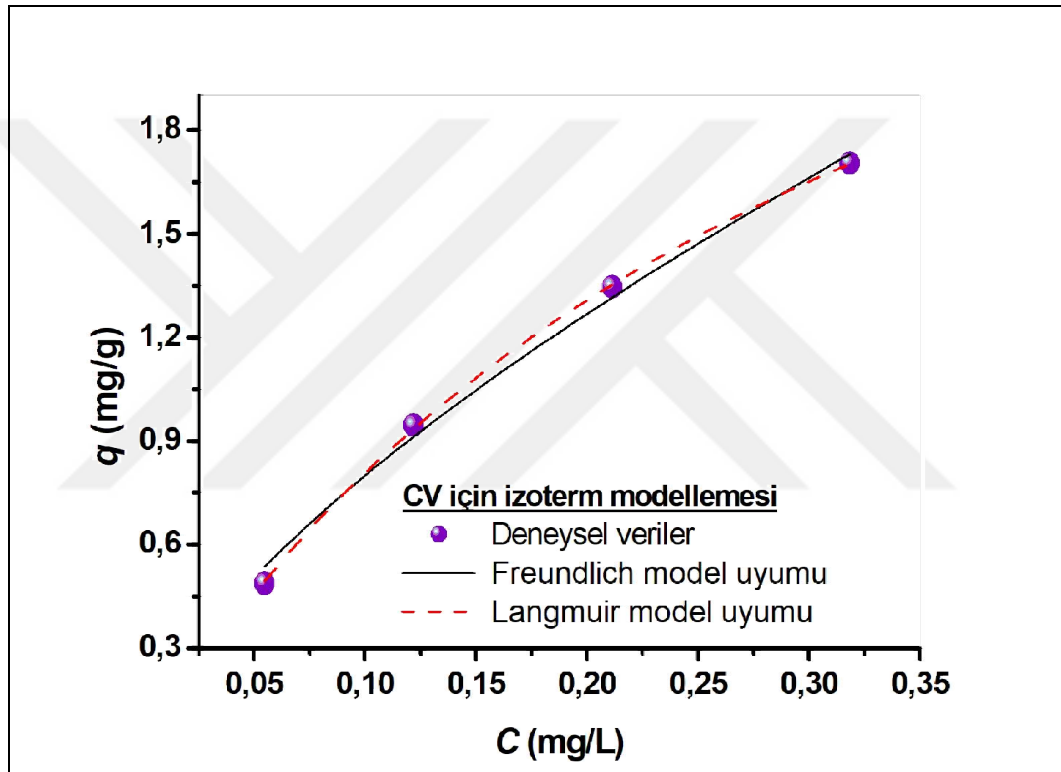
4.2.1 Kristal viyole adsorpsiyonu için izoterm modellemesi

Katyonik bir boya olan CV'nin PHEMA-PDA'ya adsorpsiyon davranışını incelemek için deneyler PHEMA-PDA'nın pH_{pzc} değerinden daha yüksek bir pH değerinde ($pH=7$) yürütülmüştür. Elde edilen denge adsorpsiyon verilerine önce Langmuir modelinin uyumu analiz edilmiştir. Lineer olmayan eğri uyum tekniği kullanılarak klasik Langmuir denkleminin uyumu tartışılmıştır.

Model uyumundan da görüldüğü üzere (Şekil 4.3 ve Tablo 4.1), Langmuir modeli deneysel verilere iyi bir uyum sergilemektedir. Teorik doyumluk kapasitesi, q_m , 3,5 mg/g olarak hesaplanmış olup bu değer yaklaşık olarak 8,5 $\mu\text{mol/g}$ 'a karşılık gelmektedir. Hesaplanan bu teorik doyumluk kapasitesinin literatürde CV için fonksiyonlandırılmış sporopolleninler ile elde edilen bazı verilerden daha iyi veya kıyaslanabilir düzeyde olduğu görülmüştür (Gezici vd., 2006b).

Langmuir modeli temelinde hesaplanan “ayırma faktörü, R_L ” değerinin ($R_L=1/(1+K_b \times C_0)$) 0,25–0,57 aralığında değiştiği görülmüş olup, $0 < R_L < 1$ aralığındaki değerler istemli bir adsorpsiyon işlemine atfedilir (Ahmaruzzaman and Sharma, 2005; Weber and Chakravorti, 1974).

PHEMA-PDA üzerinde CV adsorpsiyon verilerine Freundlich modelinin uyumu da analiz edilmiş ve sonuçlar Şekil 4.3'te ve Tablo 4.2'de verilmiştir. Görüldüğü üzere, Freundlich modeli de CV için elde edilen deneysel verilere iyi bir uyum sağlamaktadır. Model parametrelerinden heterojenite indeksi, $1/n$, değerinin $0 < 1/n < 1$ aralığında bulunuyor olması, PHEMA-PDA'ya CV adsorpsiyonunun faydalı bir işlem olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir. Verilere hem Langmuir hem de Freundlich modelinin uyum sağlıyor olması, homojen bağlanma noktalarının adsorban yüzeyinde yoğun bir şekilde bulunduğunu düşündürmüştür (Gezici vd., 2006b).



Şekil 4.3. CV adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modellerinin uyumu

Tablo 4.1. CV için hesaplanan Langmuir izoterm model parametreleri

| q_m (mg/g) | K_b (L/mg) | r^2 |
|--------------|--------------|--------|
| 3,47±0,09 | 3,03±0,13 | 0,9998 |

Tablo 4.2. CV için hesaplanan Freundlich izoterm model parametreleri

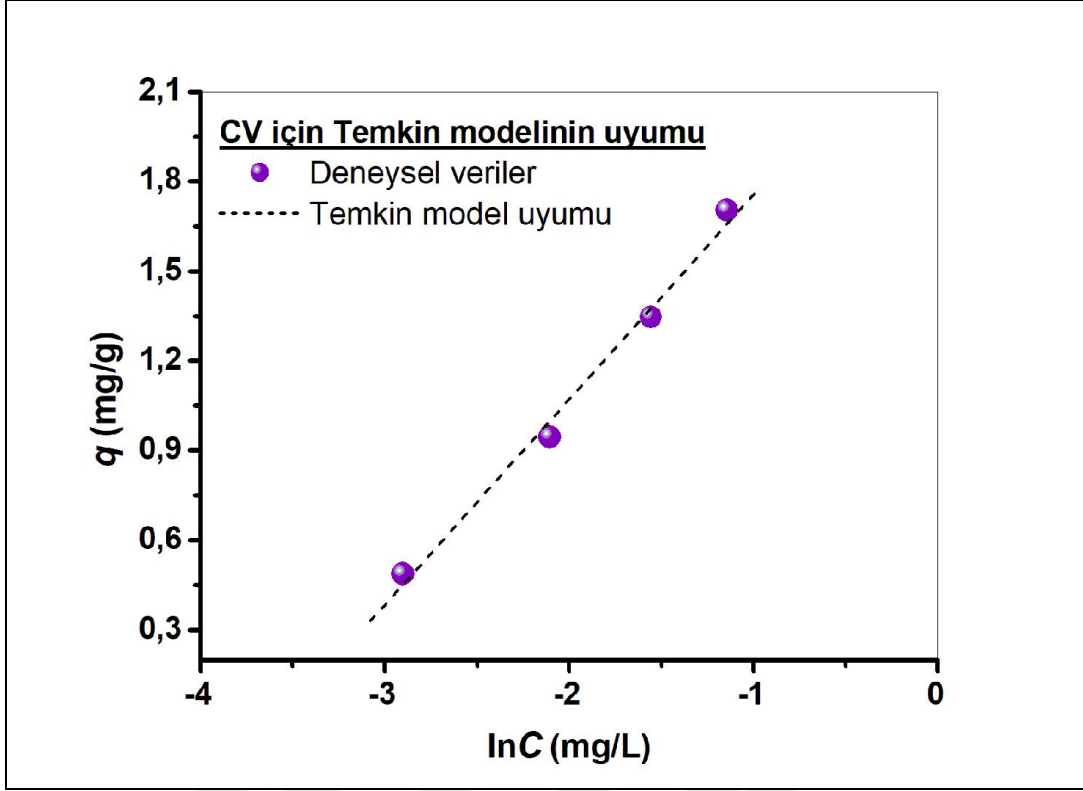
| $1/n$ | K_F | r^2 |
|-----------|-----------|--------|
| 0,67±0,05 | 3,71±0,26 | 0,9939 |

CV için elde edilen adsorpsiyon verileri, Temkin izoterm modeli temelinde de analiz edilerek söz konusu adsorpsiyon işlemi hakkında daha detaylı bilgilerin elde edilmesi amaçlanmıştır.

Şekil 4. 4'te görüldüğü gibi Temkin modeli denge adsorpsiyon verilerine iyi bir uyum sağlamıştır. Bu modelin verilere bu tarz iyi bir uyum sergilemiş olması, adsorpsiyon işlemi esnasında CV molekülleri arasında olası itme kuvvetlerinin etkili olmuş olabileceğini düşündürmüştür. Temkin modelinden yola çıkarak, bu itmelerin bir sonucu olarak tüm adsorplanan CV molekülleri için adsorpsiyon ısısında doğrusal bir düşüşün söz konusu olduğu söylenebilir. Yani, CV'nin PHEMA-PDA'ya adsorpsiyonunda CV molekülleri arasındaki itmelerin önemli olduğu sonucuna varılmıştır.

Temkin model parametresi b_T 3,6 kJ/mol olarak hesaplanmış olup (bkz. Tablo 4. 3), bu düzeydeki bir değer, CV'nin PHEMA-PDA'ya adsorpsiyonunda fiziksel etkileşmelerin daha baskın olduğunu gösterir. Esasında bu sonuç, CV moleküllerinin etil alkol kullanılarak PHEMA-PDA yüzeyinden neden kolayca sıyrılabilirdiğini de açıklamaktadır.

PHEMA-PDA'ya CV adsorpsiyonunu irdelemek için uygulanan her üç izoterm modelinden, CV'nin adsorbana başlıca fiziksel etkileşmeler temelinde adsorplandığı ve adsorpsiyon işleminde CV molekülleri arasındaki itmelerin önemli düzeyde olduğu düşünülmüştür. Adsorpsiyon işleminde rol alan bağlanma noktalarının genel anlamda homojen bir enerji dağılımına sahip oldukları sonucuna varılmıştır. Son olarak, PHEMA-PDA'ya CV adsorpsiyonunun faydalı ve istemli bir işlem olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 4. 4. CV adsorpsiyonu için Temkin modelinin uyumu

Tablo 4. 3. Temkin modeli için hesaplanan izoterm model parametreleri

| A_T (L/g) | b_T (kJ/mol) | r^2 |
|-------------|----------------|--------|
| 35,2±0,1 | 3,61±0,09 | 0,9913 |

4.2.2 Ni(II) adsorpsiyonu için izoterm modellemesi

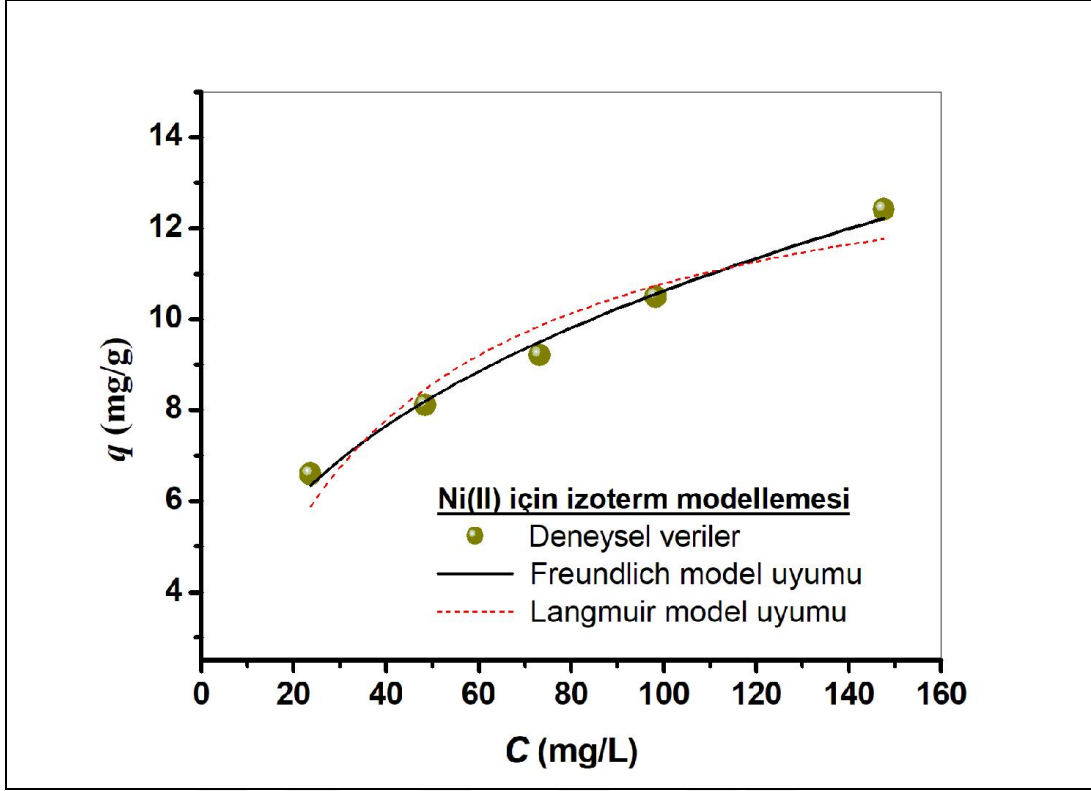
Yukarıda detaylı bir şekilde izah edildiği üzere, CV'nin PHEMA-PDA'ya adsorpsiyonunda fiziksel etkileşmelerin başat rol üstlendiği anlaşılmıştır. Katyonik karaktere sahip organik bir türe karşı PHEMA-PDA'nın sergilediği bu adsorban davranışının yine katyonik bir tür olan Ni(II)'ye karşı bir değişiklik sergileyip-sergilemeyeceğini incelemek üzere bazı deneyler yürütülmüştür. Elde edilen denge adsorpsiyon verileri önce Langmuir ve Freundlich model uyumu bakımından değerlendirilmiş ve son olarak Temkin modelinin uyumu da analiz edilmiştir.

Ni(II) adsorpsiyonu için Langmuir modelinin uyumuna bakıldığında (Şekil 4.5), r^2 temelinde (0,9241) model uyumunun (CV için elde edilen sonuçlara kıyasla, 0,9998) zayıf olduğu görülebilir. Bu durum, Ni(II) adsorpsiyonunun enerjetik olarak homojen olmayan bağlanma noktaları üzerinden gerçekleşmiş olabileceğini düşündürmüştür. Bu durumu test etmek amacıyla, deneysel verilerin Scatchard (Scatchard, 1949) koordinatları (q/C karşı q grafiği) üzerindeki dağılımları analiz edilmiştir (Şekil 4. 6). Sonuçlar, beklendiği üzere, verilerin farklı eğimlere sahip iki doğru üzerinde dağıldığını göstermiştir. Bu tür bir dağılım, farklı afiniteye ve farklı kapasiteye sahip iki-tip bağlanmanın Ni(II)'nin adsorpsiyonunda rol aldığını gösterir (Gezici vd., 2007). Dolayısıyla, çalışılan konsantrasyon aralığının tamamı için Langmuir modeli zayıf bir uyum sergilemekle birlikte, bazı konsantrasyon aralıklarında model uyumunun iyi olduğu söylenebilir.

Bu durumla uyumlu olarak, çalışılan konsantrasyon aralığında Freundlich modelinin deneysel verilere Langmuir modelinden daha iyi bir uyum sergilediği görülmüştür (Şekil 4.5 ve Tablo 4.4). Freundlich modelinin sergilediği bu uyum Scatchard eğri analizi ile uyumlu olup, adsorban yüzeyindeki bağlanma noktalarının Ni(II)'ye karşı üniform olmayan bir enerji dağılımı sergilediğini göstermektedir. Hesaplanan $1/n$ değerinin 0,36 düzeyinde olması bizi, PHEMA-PDA'ya Ni(II) adsorpsiyonunun da faydalı bir işlem olduğu sonucuna ulaştırmıştır (Tablo 4.4).

Langmuir modelinde olduğu gibi, Temkin modelinin de Ni(II)'nin deneysel verilerine iyi bir uyum sergilemediği görülmüş (Şekil 4. 7; $r^2=0,9601$) ve bu nedenle her iki model için izoterm parametreleri hesaplanmamıştır.

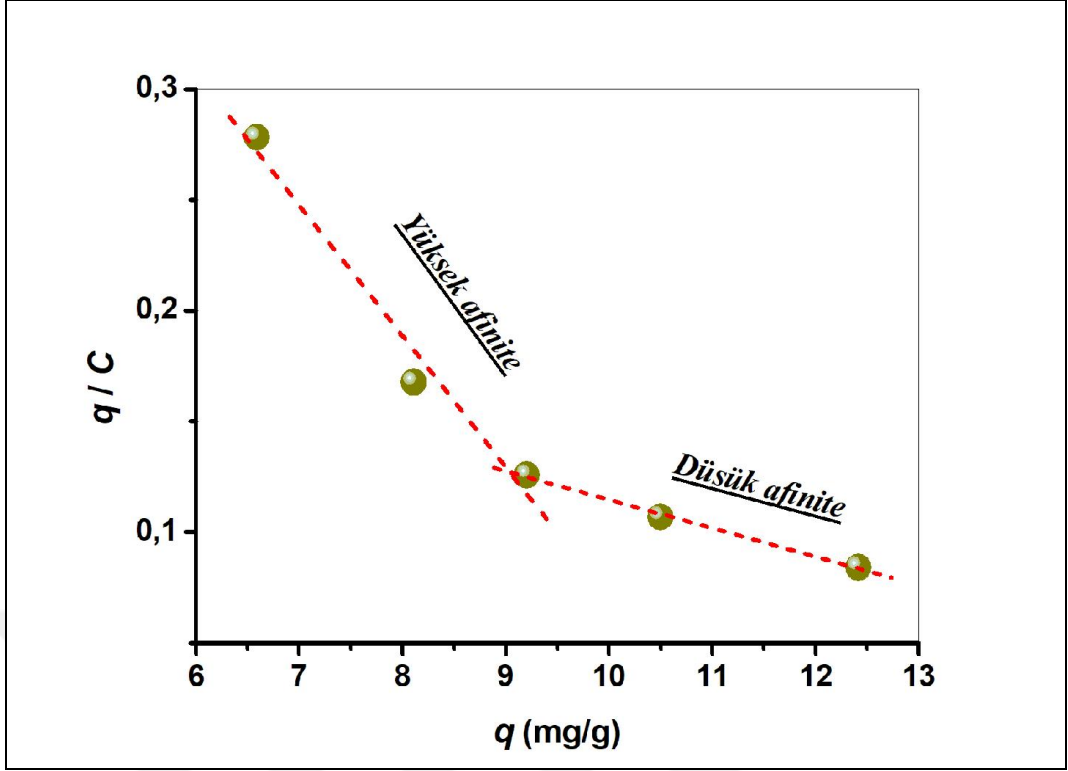
Sonuç olarak, PHEMA-PDA'ya Ni(II) adsorpsiyonunun farklı afinitelere sahip iki-tip bağlanma noktası üzerinden gerçekleştiği sonucuna varılmış olup, çalışılan deneysel şartlarda bu işlemin faydalı bir işleme tekabül ettiği anlaşılmıştır.



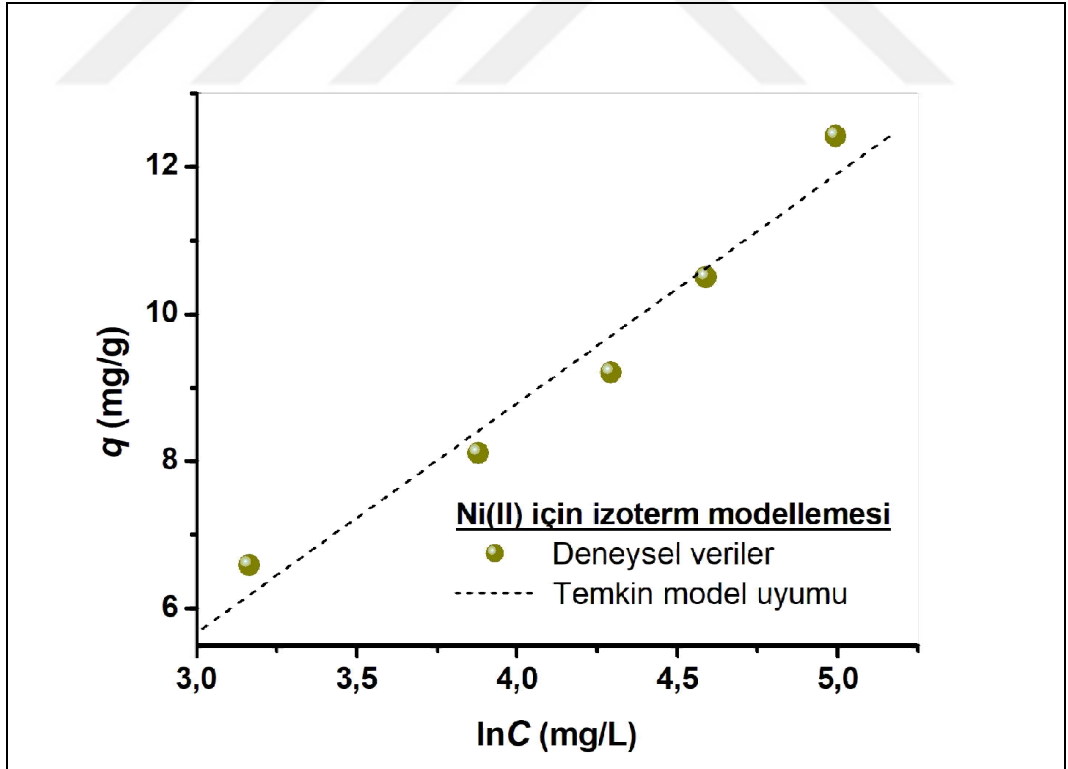
Şekil 4.5. Ni(II) için Langmuir ve Freundlich modellerinin uyumu

Tablo 4.4. Ni(II) için hesaplanan Freundlich izoterm model parametreleri

| $1/n$ | K_F | r^2 |
|-----------|-----------|--------|
| 0,36±0,02 | 2,04±0,20 | 0,9901 |



Şekil 4. 6. Ni(II) için Scatchard eğri analizi



Şekil 4. 7. Ni(II) için Temkin modelinin uyumu

BÖLÜM V

SONUÇ

Kriyojel esaslı monolitik bir malzeme ilk defa PDA nano kaplama yöntemi ile kaplanmış ve elde edilen malzemenin adsorban özellikleri ilk defa incelenmiştir.

PHEMA-PDA FTIR spektroskopisi ve pH_{pzc} gibi bazı teknik ve yöntemlerle karakterize edilmiştir. PDA kaplamasına ait titreşim bantları FTIR spektrumunda görülmüştür. PDA kaplamasından sonra PHEMA'nın pH_{pzc} değerinde düşüş gözlenmiştir.

PHEMA-PDA'nın adsorban özellikleri CV ve Ni(II) türlerine karşı incelenmiştir. Bu amaçla Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinin uyumundan faydalanılmıştır.

CV'nin adsorpsiyonunda fiziksel etkileşmelerin baskın olduğu anlaşılmış ve adsorpsiyon işleminin faydalı ve istemli bir proses olduğu görülmüştür.

Ni(II)'nin adsorpsiyonunda ise farklı afiniteye sahip bağlanma noktalarının etkin rol aldığı sonucuna varılmıştır.

Süpermakroporöz yapısına rağmen, PHEMA esaslı bir malzemenin iki farklı katyonik türe karşı sergilediği adsorban özellikleri bilinen izoterm modelleri temelinde izah edilebilmiş ve adsorpsiyon işlemlerinin karakteristiği irdelenebilmiştir.

Sonuç olarak; PDA nano kaplama işleminin fonksiyonel kriyojellerin hazırlanmasında son derece kolay ve bir o kadar da etkili bir yöntem olduğu anlaşılmıştır. Bu çalışmanın sunduğu temelden hareketle, ileride farklı tip kriyojeller ve farklı kimyasal türler ile yapılacak başka çalışmalarla kriyojel ve polidopamin kimyasının uyumunun daha iyi anlaşılabilir ve yeni tip monolitik malzemelerin sentezi için PDA nano kaplama esaslı çevreci yaklaşımlar keşfedilebilecektir.

KAYNAKLAR

Ahmaruzzaman, M., and Sharma, D. K., “Adsorption of phenols from wastewater” , *Journal of Colloid and Interface Science*, 287 (1), 14–24, 2005.

Araújo, C. S. T., Almeida, I. L. S., Rezende, H. C., Marcionilio, S. M. L. O., Léon, J. J. L., and de Matos, T. N., “Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb(II) onto lobeira fruit (*Solanum lycocarpum*) using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms”, *Microchemical Journal*, 137 , 348–354, 2018.

Arzillo, M., Mangiapia, G., Pezzella, A., and D’Ischia, M., “Eumelanin buildup on the nanoscale: Aggregate growth/assembly and visible absorption development in biomimetic 5,6-dihydroxyindole polymerization”, *Biomacromolecules*, 13 (8), 2379–2390, 2012.

Ayar, A., Gezici, O., and Küçükosmanoğlu, M., “Adsorptive removal of Methylene blue and Methyl orange from aqueous media by carboxylated diaminoethane sporopollenin: On the usability of an aminocarboxylic acid functionality-bearing solid-stationary phase in column techniques”, *Journal of Hazardous Materials*, 146 (1–2), 186–193, 2007.

Ayar, A., Gürsal, S., Gürten, A. A., and Gezici, O., “On the removal of some phenolic compounds from aqueous solutions by using a sporopollenin-based ligand-exchange fixed bed - Isotherm analysis”, *Desalination*, 219 (1–3), 160–170, 2008.

Chen, L., Zeng, R., Xiang, L., Luo, Z., and Wang, Y., “Polydopamine-graft-PEG antifouling coating for quantitative analysis of food proteins by CE”, *Analytical Methods*, 4 (9), 2852–2859, 2012.

Chen, Y., and Chen, Z., “COF-1-modified magnetic nanoparticles for highly selective and efficient solid-phase microextraction of paclitaxel”, *Talanta*, 165 , 188–193, 2017.

D'Ischia, M., Napolitano, A., Pezzella, A., Meredith, P., and Sarna, T., "Chemical and structural diversity in eumelanins: Unexplored bio-optoelectronic materials", *Angewandte Chemie - International Edition*, 48 (22), 3914–3921, 2009.

Dong, Z., Gong, H., Gao, M., and Liu, Z., "Polydopamine Nanoparticles as a Versatile Molecular Loading Platform to Enable Imaging-guided Cancer Combination Therapy", *Theranostics*, 6 (7), 1031–1042, 2016.

Dreyer, D. R., Miller, D. J., Freeman, B. D., Paul, D. R., and Bielawski, C. W., "Elucidating the structure of poly(dopamine)", *Langmuir*, 28 (15), 6428–6435, 2012.

Fang, M., Zhang, H., Chen, J., and Cao, X., "A facile approach to construct hierarchical dense membranes via polydopamine for enhanced polyethylene/nitrogen separation", *Journal of Membrane Science*, 499, 290–300, 2016.

Foo, K. Y., and Hameed, B. H., "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems", *Chemical Engineering Journal*, 156 (1), 2–10, 2010.

Freundlich, H. M. F., "Über die Adsorption in Lösungen", *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 57, 385–470, 1906.

Gezici, O., and Ayar, A., "Stepwise frontal analysis to derive equilibrium sorption data for copper and aniline on functionalized sporopollenin", *Clean - Soil, Air, Water*, 37 (4–5), 349–354, 2009.

Gezici, O., Guven, I., Özcan, F., Ertul, S., and Bayrakci, M., "Humic-makeup approach for simultaneous functionalization of polyacrylonitrile nanofibers during electrospinning process, and dye adsorption study", *Soft Materials*, 14 (4), 278–287, 2016.

Gezici, O., Kara, H., Ayar, A., and Topkafa, M., “Sorption behavior of Cu(II) ions on insolubilized humic acid under acidic conditions: An application of Scatchard plot analysis in evaluating the pH dependence of specific and nonspecific bindings” , *Separation and Purification Technology*, 55 (1), 132–139, 2007.

Gezici, O., Küçükosmanoğlu, M., and Ayar, A., (a) “The adsorption behavior of crystal violet in functionalized sporopollenin-mediated column arrangements”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 304 (2), 307–316, 2006.

Gezici, O., Küçükosmanoğlu, M., and Ayar, A., (b) “The adsorption behavior of crystal violet in functionalized sporopollenin-mediated column arrangements”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 304 (2), 307–316, 2006.

Guiochon, G., Shirazi, S. G., and Katti, A. M., *Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography*, *Academic Press*, Boston, 1994.

Güven, I., Gezici, O., Bayrakci, M., and Morbidelli, M., “Calixarene-immobilized monolithic cryogels for preparative protein chromatography”, *Journal of Chromatography A*, 1558 , 59–68, 2018.

Jalilzadeh, M. “Designing of ion-imprinted cryogels and their use for heavy metal removal”, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Ankara, s. 14-16, 2014.

Jinhao, G. A. O., Hongwei, G. U., and Bing, X. U., “Multifunctional magnetic nanoparticles: design, synthesis, and biomedical applications”, *Accounts of Chemical Research*, 42 (8), 1097–1107, 2009.

Karacan, P. “Makrogözenekli dna jellerinin sentezi ve sulardan kanserojen maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılması”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, s. 15-17, 2011.

Kavoshchian, M. “Bilirubin uzaklaştırılması için hsa takılı phema kriyojellerin hazırlanması”, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s. 15-17, 2015.

Kılıç, E. “Preparation of chitosan-zeolite composites for adsorption of textile dyes and analyses of adsorption kinetics”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, s. 19-20, 2014.

Ku, S. H., Ryu, J., Hong, S. K., Lee, H., and Park, C. B., “General functionalization route for cell adhesion on non-wetting surfaces”, *Biomaterials*, 31 (9), 2535–2541, 2010.

Langmuir, I., “The constitution and fundamental properties of solids and liquids”, *J. Am. Chem. Soc.*, 38 , 2221–2295, 1916.

Lee, H., Dellatore, S. M., Miller, W. M., and Messersmith, P. B., “Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings”, *Science*, 318 (5849), 426–430, 2007.

Lee, H., Rho, J., and Messersmith, P. B., “Facile conjugation of biomolecules onto surfaces via mussel adhesive protein inspired coatings”, *Advanced Materials*, 21 (4), 431–434, 2009.

Lee, H., Scherer, N. F., and Messersmith, P. B., “Single-molecule mechanics of mussel adhesion”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103 (35), 12999–13003, 2006.

Li, B., Liu, W., Jiang, Z., Dong, X., Wang, B., and Zhong, Y., “Ultrathin and stable active layer of dense composite membrane enabled by poly(dopamine)”, *Langmuir*, 25 (13), 7368–7374, 2009.

Li, X. L., Zhu, L. P., Jiang, J. H., Yi, Z., Zhu, B. K., and Xu, Y. Y., “Hydrophilic nanofiltration membranes with self-polymerized and strongly-adhered polydopamine as separating layer”, *Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)*, 30 (2), 152–163, 2012.

Liang, R. P., Wang, X. N., Liu, C. M., Meng, X. Y., and Qiu, J. D., “Facile preparation of protein stationary phase based on polydopamine/graphene oxide platform for chip-based open tubular capillary electrochromatography enantioseparation”, *Journal of Chromatography A*, 1323 , 135–142, 2014.

Liu, Y., Ai, K., and Lu, L., “Polydopamine and its derivative materials: Synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields”, *Chemical Reviews*, pp. 5057–5115.

McCloskey, B. D., Park, H. B., Ju, H., and Freeman, B. D., “Influence of polydopamine deposition conditions on pure water flux and foulant adhesion resistance of reverse osmosis, ultrafiltration, and microfiltration membranes”, *Polymer*, 51 (15), 3472–3485, 2010.

Nematollahzadeh, A., Shojaei, A., Abdekhodaie, M. J., and Sellergren, B., “Molecularly imprinted polydopamine nano-layer on the pore surface of porous particles for protein capture in HPLC column”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 404 , 117–126, 2013.

Noh, J. S., and Schwarz, J. A., “Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration” , *Journal of Colloid And Interface Science*, 130, 157–164, 1989.

Özkan, A. E., Hüyük Madde Esaslı Monolitik Kriyojellerin Hazırlanması ve Ayırma İşlemlerinde Kullanılabilirliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde, s. 2-4, 2016.

Özkan, A. E., Guven, I., and Gezici, O., “Protein ion-exchange chromatography on a biomacromolecule-immobilized monolithic cryogel”, *Turkish Journal of Chemistry*, 42 (2), 355–370, 2018.

Perçin, I., Khalaf, R., Brand, B., Morbidelli, M., and Gezici, O., “Strong cation-exchange chromatography of proteins on a sulfoalkylated monolithic cryogel”, *Journal of Chromatography A*, 1386 , 13–21, 2015.

Pourfaraj, R., Fatemi, S. J., Kazemi, S. Y., and Biparva, P., “Synthesis of hexagonal mesoporous MgAl LDH nanoplatelets adsorbent for the effective adsorption of Brilliant Yellow”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 508 , 65–74, 2017.

Reale, S., Crucianelli, M., Pezzella, A., D’Ischia, M., and De Angelis, F., “Exploring the frontiers of synthetic eumelanin polymers by high-resolution matrix-assisted laser/desorption ionization mass spectrometry”, *Journal of Mass Spectrometry*, 47 (1), 49–53, 2012.

Reymond, J. and Kolenda, F., “Estimation of the point of zero charge of simple and mixed oxides by mass titration”, *Powder Technology*, 103 (1), 30–36, 1999.

Ryou, M. H., Lee, Y. M., Park, J. K., and Choi, J. W., “Mussel-inspired polydopamine-treated polyethylene separators for high-power Li-ion batteries”, *Advanced Materials*, 23 (27), 3066–3070, 2011.

Scatchard, G., “The Attractions of Proteins for Small Molecules and Ions”, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 51 (4), 660–672, 1949.

Schwarz, J., Driscoll, C., and Bhanot, A. “The zero point of charge of silica—alumina oxide suspensions” , *Journal of Colloid and Interface Science*, 97 (1), 55–61, 1984.

Şenlik, K. “Ligand değiştirici monolitik katı faz üzerinde nitroanilinlerin adsorpsiyon davranışlarının incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Niğde Ömer Halis Demir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde, s. 2-3, 2016.

Tempkin, M. J., and Pyzhev, V., “Recent modification to Langmuir isotherms”, *Acta Physiochem. USSR*, 12 , 217–225, 1940.

Türü, İ. C., ”Ekzopolisakkaritlerin ayrıştırılmasına yönelik lektin bağlı kriyojellerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. İzmir, s. 2-5, 2015.

Waite, J. H., “Surface chemistry: Mussel power” , *Nature Materials*, pp. 8–9.

Wang, Y., Ma, X., Ding, C., and Jia, L., “pH-responsive deoxyribonucleic acid capture/release by polydopamine functionalized magnetic nanoparticles”, *Analytica Chimica Acta*, 862 , 33–40, 2015.

Wang, Y., Wang, S., Niu, H., and Meng, Z., “Preparation of polydopamine coated Fe₃O₄ nanoparticles and their application for enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples”, *Journal of Chromatography A*, 1283 , 20–26, 2013.

Weber, T. W., and Chakravorti, R. K., “Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers”, *AIChE Journal*, 20 (2), 228–238, 1974.

Xiao, X., Wang, W., Chen, J., and Jia, L., “Polydopamine-coated open tubular column for the separation of proteins by capillary electrochromatography”, *Journal of Separation Science*, 38 (16), 2893–2899, 2015.

Yao, K., Yun, J., Shen, S., and Chen, F., “In-situ graft-polymerization preparation of cation-exchange supermacroporous cryogel with sulfo groups in glass columns”, *Journal of Chromatography A*, 1157 (1–2), 246–251, 2007.

Yin, Y., Yan, L., Zhang, Z., and Wang, J., “Magnetic molecularly imprinted polydopamine nanolayer on multiwalled carbon nanotubes surface for protein capture”, *Talanta*, 144 , 671–679, 2015.

Yu, Y., Shapter, J. G., Popelka-Filcoff, R., Bennett, J. W., and Ellis, A. V., “Copper removal using bio-inspired polydopamine coated natural zeolites”, *Journal of Hazardous Materials*, 273 , 174–182, 2014.

Zangmeister, R. A., Morris, T. A., and Tarlov, M. J., “Characterization of polydopamine thin films deposited at short times by autoxidation of dopamine”, *Langmuir*, 29 (27), 8619–8628, 2013.

Zeng, R., Luo, Z., Zhou, D., Cao, F., and Wang, Y., “A novel PEG coating immobilized onto capillary through polydopamine coating for separation of proteins in CE” , *Electrophoresis*, 31 (19), 3334–3341, 2010.

Zhang, C., Lv, Y., Qiu, W. Z., He, A., and Xu, Z. K., (a) “Polydopamine Coatings with Nanopores for Versatile Molecular Separation”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9 (16), 14437–14444, 2017.

Zhang, Y. Y. Y., Zhang, Y. Y. Y., Chen, W., and Wang, Q., (b) “Enantiomeric separation of tryptophan by open- tubular microchip capillary electrophoresis using polydopamine/gold nanoparticles conjugated DNA as stationary phase”, *Analytical Methods*, 9 , 3561–3568, 2017.

Zhou, Q., Yang, P., Xiao, X., and Jia, L., “Polydopamine-functionalized monolithic silica column for mixed-mode chromatography”, *Journal of Separation Science*, 36 (9–10), 1516–1523, 2013.

ÖZ GEÇMİŞ

Gözde ÖZBEK, 04.01.1985 tarihinde Niğde’de doğdu. İlk ve orta öğretimini Niğde’de tamamladı. 2004 yılında girdiği Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümü’nden 2008’de mezun oldu. 2009-2010 eğitim öğretim yılında Niğde Üniversitesi Kimya Bölümü’nde yüksek lisans öğrenimine başladı. 2014 yılında Mardin–Nusaybin ilçesine Kimya Öğretmeni olarak atanarak göreve başladı. 2013 yılında evlenip ve 2016 yılında anne olmuştur. Şu an Sivas ta Kimya öğretmeni olarak göreve devam etmektedir



