



**ÜZERİNDE TiO₂ OLUŞTURULMUŞ
Cp TİTANYUMUN KERATİN
ESASLI SİLİKA JEL İLE
KAPLANMASI VE YÜZEY
ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU**

Zerrin YETİM

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı
Prof. Dr. Taner TEKİN
2017
Her hakkı saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÜZERİNDE TiO_2 OLUŞTURULMUŞ Cp TİTANYUMUN KERATİN
ESASLI SİLİKA JEL İLE KAPLANMASI VE YÜZEY
ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Zerrin YETİM

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

ERZURUM
2017

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**ÜZERİNDE TiO_2 OLUŞTURULMUŞ Cp TİTANYUMUN KERATİN ESASLI SİLİKA JEL
İLE KAPLANMASI VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU**

Prof. Dr. Taner TEKİN danışmanlığında, Zerrin YETİM tarafından hazırlanan bu çalışma 07/07/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı- Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Taner TEKİN

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hatice BAYRAKÇEKEN

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Tuba YETİM

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 27.07. / 2017 tarih ve 30. / . 36 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÜZERİNDE TiO_2 OLUŞTURULMUŞ Cp TİTANYUMUN KERATİN ESASLI SİLİKA JEL İLE KAPLANMASI VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Zerrin YETİM

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği AnaBilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Taner TEKİN

Hasar görmüş veya çeşitli nedenlerle işlevini kaybetmiş biyolojik yapılarda, doğuştan hiç oluşmamış ya da anormal gelişmiş dokularda biyolojik sistemin işlevini yerine getirebilmesi için ilaç tedavisi ve cerrahi tedaviler uygulanır. Cerrahi tedavi uygulamalarında uygun vakalar için doku protezleri tercih edilmektedir. Bu tedavi şekli ağız diş sağlığında da sıkça kullanılmaktadır. Ağız içerisinde kullanılacak olan dental implantın mekanik, kimyasal ve biyouyumluluk özellikleri son derece önemlidir. Günümüzde dental implant tedavileri her ne kadar başarılı bir şekilde uygulanıyor olsa da tedavi sürecinde ve tedavi sonrasında bağ-doku oluşumunun tam olarak sağlanamaması, tedavi süresinin uzun olması, tedavi sonrasında implant çevresinde bakteriyel oluşumlar, implantın vücut tarafından reddedilmesi veya alerji yapması gibi sorunlar yaşanabilmektedir. Bu çalışmada bağ-doku oluşumunu sağlamak amacıyla titanyum taban malzemesi üzerine titanyum dioksit porozlu yapısı oluşturularak üzeri biyoaktif bir malzeme olan keratin ile katkılanan silika jel ile kaplanmış ve böylece biyouyumluluğun artırılması amaçlanmıştır.

2017, 68 sayfa

Anahtar Kelimeler: Cp-Titanyum, Keratin, Anodik Oksidasyon, Sol-jel, Silika-Jel

ABSTRACT

Master Thesis

TiO₂ COMPOSED ON CP TITANIUM COATING BY KERATIN BASED SILICA JEL AND CHARACTERISATION OF SURFACE PTOPERTIES

Zerrin YETİM

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
Unit Operations and Thermodynamics

Supervisor: Prof. Dr. Taner TEKİN

Drug therapy and surgical therapy are applied to carry out function of biological systems which are not grow or abnormal grown tissues. Tissue prosthesis are preferred appropriate cases in surgical therapies. This manner of treatment is often used for mouth and dental health too. Biocompatibility, mechanical and chemical properties of dental implants used in mouth are extremely important. Although dental implant treatments are applied successfully, some problems can occur as not providing of osseointegration completely, being long of duration of therapy, bacterial formation around implant after treatment, ignoring of implant by body. In this study titanium dioxide porous structure constituted on titanium to provide osseoinetgration. Then it was coated with keratin which is bioactive material, based silica gel to provide maximum biocompatibility.

2017, 68 pages

Keywords: Cp-Titanium, Keratin, Anodic Oxidation, Sol-gel, Silica gel

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve birikimlerini benimle paylaşan, hoşgörü ve anlayışı ile her zaman destek olan tez danışman hocam Sayın Prof. Dr. Taner TEKİN'e, ve çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Hasan ÖZDEMİR'e,

Teknik destek ve yardımlarından dolayı Sayın Arş. Gör. Hakan KIZILTAŞ'a ve sevgili arkadaşlarım Saltuk Buğra HANAY'a, Elif DAŞ'a, Gamze BOZKURT'a,

Moralimi hep yüksek tutan ve laboratuarda en eğlenceli anlarımızı paylaştığımız ekip arkadaşım Hande YILMAZ'a,

Ayrıca uzun yıllardan beri iyi kötü her durumda benimle olan, yorulduğum her anda bana dayanak olan, başlamak istediğim her işte beni yüreklendiren ve yüksek lisans çalışmam boyunca manevi desteklerini aldığım çok değerli arkadaşlarım Merve AYDIN'a, Kübra URÇAR'a, Melike YILMAZER'e, Fatmagül YEGİN'e, Şeyma KESMEZ'e,

Hayatımın her anında yanımda olarak bana destek olan, güç veren başta canım annem, babam ve ablam olmak üzere sevgili aileme,

Sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Zerrin YETİM

Temmuz, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	7
2.1. Biyomalzemeler ve Biyouyumluluk.....	7
2.2. Biyomalzeme Olarak Titanyum ve Titanyum Alaşımları	12
2.3. Anodik Oksidasyon	14
2.4. Biyopolimerler ve Keratin.....	18
2.5. Sol Jel Yöntemi	21
2.5.1. Ön başlatıcılar.....	22
2.5.2. Çözücüler.....	23
2.5.3. Katalizör	24
2.5.4. Sol jel yönteminde oluşan yapılar	24
2.5.5. Sol jel yönteminde gerçekleşen tepkimeler.....	25
2.5.6. Jelleşme	26
2.5.7. Yaşlanma	27
2.5.8. Kurutma.....	29
2.5.9. Sinterleme.....	31
2.6. Yapısal Analiz ve Karakterizasyonlarda Kullanılan Cihazlar.....	32
2.6.1. FT-IR spektroskopisi.....	32
2.6.2. SEM-EDS analizleri	32
2.6.3. XRD analizi.....	32
2.6.4. Su ile temas açısı	33
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	34
3.1. Anodik Oksidasyon Yöntemi ile TiO ₂ Oluşturulması	34

3.1.1. Taban malzemesi ve kaplama öncesi yüzey hazırlıkları	34
3.1.2. Anodik oksidasyon işlemi	34
3.2. Dip Coating Yöntemi ile Keratin Esaslı Silika Jel kaplama	36
3.2.1. Keratin üretimi	36
3.2.2. Solüsyon hazırlama	38
3.2.3. Tek kat dip coating kaplama	39
3.2.4. Çok katlı dip coating kaplama	40
3.3. Yapısal Analizler ve Karakterizasyon	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	42
4.1. Üzerinde TiO ₂ Oluşturulmuş Numunelerin Yüzey Karakterizasyonları.....	42
4.1.1. SEM analizleri	42
4.2. Keratinin Karakterizasyonu.....	43
4.2.1. FT-IR spektrumları.....	43
4.3. Keratin Katkılı/Katkısız Silika Jel ile Tek Kat Kaplanmış Numunelerin Yüzey Karakterizasyonları	47
4.3.1. SEM-EDS analizleri	47
4.3.2. XRD analizleri.....	51
4.4. Keratin Katkılı/Katkısız Silika Jel ile Tek Kat Kaplanmış Numunelerin Yüzey Karakterizasyonları	53
4.4.1. SEM-EDS analizleri	53
4.4.2. EDS analizleri.....	55
4.4.3. XRD analizleri.....	58
4.4.4. Su temas açısı	59
5. SONUÇLAR.....	61
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	69

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

C₂H₅OH	Etanol
Co-Cr	Kobalt krom alaşımı
Co-Cr-Mo	Kobalt krom molibden alaşımı (vitalyum)
Cp Ti	Ticari saf titanyum
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
H₃PO₄	Fosforik asit
HCl	Hidroklorik asit
NaF	Sodyum florür
NH₄OH	Amonyum hidroksit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEOS	Tetraetil Ortosilikat
Ti	Titanyum
TiO₂	Titanyum dioksit
XRD	X-Işını Kırınım Yöntemi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Osseointegrasyon gösterimi.....	11
Şekil 2.2. Anodizasyon sonucu elde edilen oksit tabakası	16
Şekil 2.3. Titanyumun a) florür iyonu içermeyen b) florlu ortamda anodizasyonu	17
Şekil 2.4. TiO ₂ nanotüp yapılarının oluşumu	18
Şekil 2.5. Sol jel prosesinin şematik gösterimi	22
Şekil 3.1. Üzerinde TiO ₂ oluşturulmuş Cp-Ti	35
Şekil 3.2. Anodik oksidasyon düzeneği.....	35
Şekil 3.3. Anodik oksidasyon yönteminin şematik gösterimi	36
Şekil 3.4. Perasetik asit ile işlem görmüş saç (keratin).....	37
Şekil 3.5. Hidrofilik özellikteki keratin	38
Şekil 3.6. Silika solüsyonu.....	38
Şekil 3.7. a) Katkısız solüsyon b) 0,021 g keratin içeren sol c) 0,042 g keratin içeren sol d) 0,063 g keratin içeren sol.....	39
Şekil 3.8. Keratin katkısız solüsyon (soldaki) ve oda şartlarında iki gün bekletilmiş 0,063 g keratin içeren solüsyon	40
Şekil 4.1. Anodizasyon yöntemi ile üzerinde TiO ₂ oluşturulmuş titanyumun yüzey morfolojisi.....	42
Şekil 4.2. İşlem görmemiş saç ve asit ile işlem görmüş saçın (keratin) FT-IR spektrumu	43
Şekil 4.3. Hidrofilik özellik kazandırılmış keratinin FT-IR spektrumu.....	45
Şekil 4.4. Üzeri silika jel ile kaplanmış TiO ₂ 'nin yüzey morfolojisi.....	47
Şekil 4.5. Silika jel ile kaplama yapılan 1 numaralı numunenin EDS grafiği	48
Şekil 4.6. 0,021 g keratin katkılı silika jel ile kaplama yapılan 2 numaralı numunenin EDS grafiği	49
Şekil 4.7. 0,042 g keratin katkılı silika jel ile kaplama yapılan 3 numaralı numunenin EDS grafiği	50
Şekil 4.8. 0,063 g keratin katkılı silika jel ile kaplama yapılan 4 numaralı numunenin EDS grafiği	51
Şekil 4.9. 1 numaralı numunenin XRD grafiği	52

Şekil 4.10. 2, 3 ve 4 numaralı numunelerin XRD grafiği.....	53
Şekil 4.11. Üzeri silika jel ile çok katlı kaplama yapılmış TiO_2 'nin yüzey morfolojisi	54
Şekil 4.12. Çok katlı kaplama yapılmış 1 numaralı numunenin EDS grafiği.....	55
Şekil 4.13. Çok katlı kaplama yapılmış 2 numaralı numunenin EDS grafiği.....	56
Şekil 4.14. Çok katlı kaplama yapılmış 3 numaralı numunenin EDS grafiği.....	57
Şekil 4.15. Çok katlı kaplama yapılmış 4 numaralı numunenin EDS grafiği.....	58
Şekil 4.16. 3 kat kaplama yapılmış 1,2,3,4 numaralı numunelerin XRD grafiği.....	59
Şekil 4.17. Çok katlı kaplama yapılmış 1, 2, 3 ve 4 numaralı numunelerin temas açısı ölçümleri	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Vücutta kullanılan malzemelerin sınıflandırılması.....	7
Çizelge 2.2. Metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri	8
Çizelge 2.3. Keratinin amino asit içeriği	20
Çizelge 3.1. Taban malzemesinin kimyasal bileşemi	34
Çizelge 3.2. Numune kaplamalarında kullanılan solüsyonların içerdiği keratin miktarları.....	39
Çizelge 4.1. İşlem görmemiş saçın FT-IR spektrumunun literatür ile karşılaştırılması	44
Çizelge 4.2. Keratinin FT-IR spektrumunun literatür ile karşılaştırılması	44
Çizelge 4.3. Hidrofilik keratinin FT-IR spektrumunun literatür ile karşılaştırılması	46

1. GİRİŞ

Kullanımı binlerce yıl öncesine dayanan biyomalzemeler geçmişten günümüze oldukça fazla yol katetmiş, bugün ise insan ömrünün uzamasıyla birlikte ortaya çıkan çeşitli sağlık sorunlarının tedavisinde önemli bir yere sahip olmuştur. Mısır mumyalarında bulunan yapay göz, burun ve dişler biyomalzeme tarihinin ne kadar eski olduğunu kanıtlar niteliktedir. 1880’de Themistocle Gluck tarafından fildişinden protezler geliştirilmiş ve ilk defa fildişinden omuz kemiği olarak kullanılmak üzere protez yapılmıştır (Anonim 2006). 1962’de bu alandaki ilk başarılı deneme Sir John Charnley tarafından geliştirilen düşük sürtünmeli artoplastide politetra floroetilen’in kullanımı olmuştur (Reynolds and Tansey 2006). Tarihin çok eski dönemlerinden biyoyumluluk ile ilgili çarpıcı bir örnek ise, 1996 yılında Amerika Birleşik Devletleri, Washington Eyaletinin Kennewick yakınlarında arkeologlar tarafından yaklaşık 9000 yıl önce yaşadığı tahmin edilen bir insan fosilinin kalça kemiğindeki taş bir mızrak ucunun tamamıyla kemik içinde iyileştiği ve yaşamsal aktivitelerine herhangi bir engel teşkil etmediğidir (Anonim 2014).

Biyomalzeme alanında kullanılan ilk metal protez 1938 yılında paslanmaz çelik ve vitalyumdan (Co-Cr-Mo alaşımı) üretilmiş ancak paslanmaz çeliğin, vitalyuma kıyasla korozyon direncinin çok daha yüksek olması bu malzemenin uygulanabilirliğini artırmıştır (Yarlagadda *et al.* 2005). 1960’lı yıllardan sonra biyoinert malzeme olarak kobalt-krom (Co-Cr), titanyum (Ti) ve alaşımları kullanılmaya başlanmış ve yaygınlaşarak devam etmiştir (Juodzbaly *et al.* 2003; Hrabe *et al.* 2010).

Titanyum ve alaşımlarının biyomalzeme olarak tercih edilmesinin en önemli nedeni; bileşiminde toksik maddenin bulunmaması, düşük yoğunluk, yüksek dayanım, uzun yorulma ömrü ve düşük elastisite modülüne sahip olması, oda sıcaklığında kolay şekillendirilebilmesi ve kalıplanabilmesi, çatlak yayılımına karşı dirençli, düşük sıcaklıkta yüksek tokluk ve yüksek korozyon direnci göstermesidir (He *et al.* 2003). Düşük yoğunluklu, yüksek mukavemetli ve tamamen biyoyumlu olan titanyum ve alaşımları, insan vücuduna implant olarak uyum sağlayan malzemeler içerisinde en çok

tercih edilenidir. Ti ve alaşımları arasında biyomedikal alanda kullanılan ticari saf titanyum (Cp- Ti) ve titanyum (6) alüminyum (4) vanadyum (Ti_6Al_4V) alaşımı, yaygın olarak yapay kemik, sert doku protezleri, eklemler ve dental implantlarda kullanılmaktadır (Mohan *et al.* 2011).

Kemik-implant bağının oluşumunda, implantın kimyasal bileşimi, yüzey pürüzlülüğü (morfolojisi), yüzey modifikasyonu ve ara yüzeyde oluşan reaksiyonlar oldukça önemlidir (Murugan *et al.* 2005). Yüzey modifikasyonu uygulanmadan kullanılan Ti ve alaşımlarının vücuda uyum sürecinin çok uzun zaman aldığı gözlenmiştir. Uzun uyumluluk süresi kemik-implant arasında zayıf bir ara yüzey bağlantısına, dokularda enfeksiyona (iltihaplanma, renk değişimi vb.) ve dokunun hasar görmesine neden olmaktadır (Mohan *et al.* 2011). İmplantların vücut dokuları ile bağ yapabilme yeteneğini ve vücut içinde kalma süresini arttırmak için biyouyumlu ve biyoaktif bir yüzeye ihtiyaç duyulmaktadır.

Titanyum ve alaşımlarında arzu edilen biyouyumluluğu sağlamak için yüzeyde oksit tabakası büyütmeyle yönelik yoğun çabalar sarf edilmektedir. İmplant ile doku arasında bağ oluşumunun sağlanabilmesi için yüzeyde büyütülen oksit tabakasının kararlı ve uniform olması gerekir. (Ratner 1993; Lausmaa 1996; Gardella and Hernandez 1996; Vogler 1996; Demri *et al.* 1997). Titanyum dioksit (TiO_2) tabakaları, kimyasal ve yapısal özellikleri bakımından geniş bir çeşitlilik gösterirler (Lausmaa *et al.* 1996). Oksit tabakasının biyolojik tepkisi, onun kimyasal bileşimine (kalitatif ve kantitatif analizler, sitokiyometri, safsızlıklar ve alaşım elementleri), kalınlığına, topografisine, pürüzlülüğüne ve kristalinitesini bağlıdır (Casaletto *et al.* 2001).

İmplantların biyouyumluluğunun, korozyon direncinin ve osseointegrasyonunun geliştirilmesi amacıyla, yüzeyde titanyum dioksit tabakasının büyütülmesi için sol-jel (Nguyen *et al.* 2004; Gan *et al.* 2004), anodik oksidasyon, iyon sıçratma (Renghini *et al.* 2008), elektroforetik kaplama (Kwok *et al.* 2009; Huang *et al.* 2010), kimyasal dağlama, fiziksel buhar biriktirme, plazma püskürtme (Moroni 1994) ve plazma

elektrolitik oksidasyon gibi birçok farklı kaplama yöntemleri mevcuttur (Ye *et al.* 2009; Paital *et al.* 2009).

Biyomedikal uygulamalarda kemik-implant bağlantısını daha uyumlu hale getirmek ve yüzeyde gözenekli ve pürüzlü bir yapı elde etmek için (Song *et al.* 2004; Tang *et al.* 2004) çevre dostu, yatırım maliyeti düşük, taban malzemeye kolay ve güçlü adezif bağlanma, kısa proses süresi, homojen kaplama gibi avantajları nedeniyle anodik oksidasyon yöntemi titanyum ve alaşımlarının kaplanması en çok tercih edilen yöntemlerden biridir (Yerokhin *et al.* 2000). Isıl işlem ile birlikte uygulanan anodik oksidasyon (anodizasyon) işleminde titanyum üzerinde oluşan TiO_2 yapısının apatit (kemik dokuda bulunan doğal kalsiyum fosfat) oluşumuna uygun bir zemin oluşturduğu görülmüştür (Yang *et al.* 2004). Oksit tabakasının veya taban malzemesinin biyoaktifliğini artırmak amacıyla TiO_2 üzerine ve/veya doğrudan taban malzeme üzerine hidroksiapatit, biyoaktif camlar, cam seramikler gibi biyoseramik kaplamalar büyütülmekte ve doku gelişimi artırılmaktadır (Hench 1991; Chen *et al.* 2006).

Anodik oksidasyon yöntemi mimari uygulamalarda, otomobil ve uzay araçlarının parçalarının korozyona karşı dirençlerinin artırılmasında ve elektrik yalıtkanlığı gibi farklı türde ve önemli uygulamalarda kullanılmaktadır (Anonim 2010; Alwitt 2002). Anodik oksit tabakası oldukça sert bir yapıdır. Böylece anodik oksit tabakası aşınmaya karşı büyük ölçüde direnç kazanır. Asidik kirletici maddeler veya nem anodik oksit kalınlığını yavaş bir şekilde azaltmaktadır (Furneaux *et al.*).

Anodizasyon ile, yüzeyde doğal olarak oluşan tabakaya nazaran daha kalın bir oksit yapısı elde edilmektedir. Ayrıca anodizasyon sonucu malzemeye uygun bir şekilde tespit işlemi uygulanırsa, malzemenin yüzey ömrü artmaktadır (Germesheid *and* Geisler 1972). Yeni Zelanda'da yapılan bir araştırmaya göre; oyuklanma korozyonu, 12 μm kalınlığındaki oksit tabakası varlığında %90 azalırken, 25 μm kalınlığındaki oksit tabakasında %93 azalmaktadır (Anonim 2009).

Anodik oksidasyon işlemi aslında bir elektrokimyasal dönüşüm sürecidir. Asit çözeltisi içerisinde anotta meydana gelen reaksiyonlar sonucu metal yüzeyi titanyum dioksit dönüşür. Oksit oluşumu malzemenin içerisine doğru gelişmektedir. Oluşan ilk oksit yüzeyi işlem süresince çözelti ile temas halindedir ve son oluşan oksit metal/oksit ara yüzeyindedir. Oksit tabaka içerisinde oluşan gözenekler yüzeye doğru büyüme gösterir (Miney *et al.* 2003). Anodizasyon sonrası meydana gelen oksit tabakası amorf yapıdadır (Amin *et al.* 2002; Mota *et al.* 2008). Alaşım özelliklerine, uygulanan voltaja, elektrolit sıcaklığına ve anodizasyon süresine bağlı olarak anodik oksit tabakanın kalınlığı ve özellikleri değişmektedir (Akolkar *et al.* 2007). Anodik oksidasyon işleminde çözelti olarak, kromik asit, oksalik asit, fosforik asit veya sülfürik asit gibi asitler kullanılmaktadır. Bunların arasında en çok yaygın olanı 1 M veya 150-200 gr/lt'lik seyreltilmiş sülfürik asittir. Kromik asit, oksalik asit ve fosforik asidin de kullanıldığı uygulamalar mevcuttur.

Oksit oluşumu morfolojisi kullanılan elektrolite ve anodizasyon parametrelerine bağlı olarak değişmektedir. Oksit tabakanın morfolojisi, borik asit ve/veya tartarik asit gibi elektrolit içerisinde çözünmediği durumlarda ince olur ve gözenekli değildir. Eğer oksit tabakası elektrolit içinde az bir miktarda çözünmeye uğruyorsa gözenekli bir yapı meydana gelir. Doğru akım altında oksit tabakası bir yandan büyümeye devam ederken bir yandan da çözünmeye devam eder ve gözenekli yapı içerisindeki porlar büyürler.

Biyoaktif camlar silika (SiO_2) esaslı malzemelerdir ve üstün biyoyumluluk özelliğine sahiptirler. Doku ve implant arasında kimyasal bağlanma için kullanılırlar. Zayıf mekanik özelliklerinden dolayı yük taşıyan mekanizmalarda tercih edilmezler. Larry Hench tarafından üretilmiş olan 45S5 biyocamı kemik doku ile kimyasal bağ gerçekleştiren ilk yapay malzemedir. In vivo çalışmalarında biyoaktif camların diğer biyoaktif seramiklere göre kemik ile daha hızlı bağ oluşturduğu görülmüştür. In vitro çalışmalar ise biyoaktif camdan çözünen ürünlerin kemik üretimi için gerekli olan *osteoblast* ve *osteositleri* oluşturduğunu kanıtlamıştır (Pourhashem and Afshar 2014). Aynı zamanda biyoaktif camlar damarlardan filizlenme yolu ile yeni kan damarlarının oluşması ve gelişmesine olanak sağlar. Bunun yanında biyoaktif camların antibakteriyel

etkisi olduğu da gözlenmiştir. Cam-seramikler yüksek basma dayanımına sahip olmalarına rağmen düşük çekme dayanımına sahiptirler. Bu yüzden seramik malzemeler fazla yüke maruz kalan bölgelerde tercih edilmemektedir. Diğer yandan vücudun herhangi bir yerinde kullanılacak metaller için uygun bir kaplama malzemesidir. Kaplama yöntemi olarak genellikle sol jel tekniğı tercih edilmektedir (Garcia *et al.* 2006).

Cam-seramiklerin ve biyoaktif camların *osteoblast* davranışları farklı maddelerin yapıya eklenmesiyle beraber değıştirilebilir. Doğal bir polimer olan keratinin *osteoblast* oluşumunda pozitif katkısı olduğı bilinmektedir (Saul *et al.* 2011). Bir doğal polimer olan keratin saçın temel maddesidir. Keratinler suda çözünmediğı için biyoteknolojide kullanımı açısından pek uygun değildirlere. Bu nedenle bir takım işlemlere tabi tutularak suda çözünebilir hale getirilip biyomalzeme olarak kullanılırlar.

Yumuşak kimya olarak da bilinen sol jel yöntemi, bir sol veya jeli ara basamak olarak kullanarak genel olarak uygulanan yöntemlere göre daha düşük sıcaklıklarda, çözeltiden katı bir materyalin hazırlanması olarak ifade edilebilir. 1800'lerden beri kullanılan sol jel prosesi, inorganik polimerlerin ve organik-inorganik hibrit maddelerin sentezinde farklı bakış açıları ortaya koymaktadır (Li *et al.* 2004). Bu yöntem; sertlik, optik transparanlık, korozyon dayanımı, porozite gibi özelliklere sahip homojen inorganik oksit malzemelerin, inorganik camlara dönüşüm için gerekli olan yüksek erime sıcaklığına gerek kalmadan üretilmesini sağlar (Brinker and Scherer 1989).

Bu çalışmada taban malzemesi olarak mekanik özellikleri kemiğe çok yakın olan, biyoyoumluluğı yüksek ve dental implantlarda yaygın bir şekilde kullanılan ticari saf titanyum (Cp Ti) tercih edilmiştir. Çalışma kapsamında doku ve implant arasında başarılı bir *osseointegrasyon* gerçekleştirmek amacıyla ilk önce taban malzeme üzerinde anodik oksidasyon yöntemiyle TiO₂ nano tüp oluşturularak porozlu bir yapı elde edilmiştir. Daha sonra ise taban malzemenin biyoyoumluluğunu artırmak amacıyla sol jel yöntemi kullanılarak keratin esaslı silika jel kaplama yapılmıştır. Bu çalışma kapsamında keratin kaynağı olarak 28 yaşında erişkin insan sağı kullanılmıştır. Keratin

Üretim aşamalarında infrared spektrumları alınmıştır. Çalışmanın son aşamasında ise kaplanmış taban malzemenin taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ve x-ışını kırınım yöntemi (XRD) analizleri yapılmıştır.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Biyomalzemeler ve Biyouyumluluk

Biyolojik malzemeler; biyolojik sistem tarafından üretilen kemik, deri, ya da atardamar gibi malzemelerdir. Biyomalzemeler ise hasar gören biyolojik yapıyı onarmak, yaşam kalitesini artırmak veya insan vücudundaki dokuların görevini desteklemek amacıyla kullanılan sentetik ya da doğal biyouyumlu malzemelerdir. Clemson Üniversitesi Danışma Kurulunun resmi tanımına göre biyomalzeme; canlı sistem ile inkorporasyon veya canlı sistem içerisine implantasyon için dizayn edilen sistemik ve farmakolojik inert maddedir (Anonim 2016).

Biyomalzeme kullanımının nihai hedefi; vücudun doğal yaşam dokularını ve organların fonksiyonlarını onarmak ve insan sağlığını iyileştirmektir. Bu nedenle, biyomalzeme konusunda çalışabilmek için biyolojik malzemeleri, biyomalzemeleri ve ikisi arasındaki etkileşimi çok iyi anlamak gerekir. Çizelge 2.1’de biyomalzeme olarak kullanılan dört grup sentetik malzemenin avantajları, dezavantajları ve uygulama alanları verilmiştir.

Çizelge 2.1. Vücutta kullanılan malzemelerin sınıflandırılması

Malzeme	Avantajları	Dezavantajları	Uygulama Alanları
Polimerler (naylon, silikon, polyester, kauçuk, politetrafloretilen vb.)	Elastik İmalatı kolay	Mukavemetli değil Zamanla deforme olur ve bozunur	Cerrahi ipliklerde, kan damarlarında diğer yumuşak dokularda, kulak ve burunda
Metaller (Ti ve alaşımları, Co-Cr alaşımları, Au, Ag, Paslanmaz çelik)	Mukavemetli, Tok ve sünek	Korozyona uğrar Ağır Üretimi zor	Eklemlerde, diş implantlarında, plalaka veya vidalarda

Çizelge 2.1. (devam)

Seramikler		Gevrek	
(Alümina, Zirkona, Hidroksiapatit içeren Kalsiyum Fosfat, Karbon)	Biyouyumlu	Elastik değil Çekme Mukavemeti zayıf	Diş ve ortopedik implantlarda
Kompozitler		Üretimi zor	
(Karbon-Karbon, tel veya fiber takviyeli çimentosu)	Mukavemetli		Kemik çimentosu ve diş dolgusu

Bir biyomalzemenin mekanik, kimyasal etkilere dayanabilmesi ve kemikle bütünleşme özelliğine sahip olması gerekir. Biyomalzemelerin mekanik özelliklerinin vücut dokularıyla etkileşimde ne tür değişiklik göstereceği son derece önemlidir. Doku ile implant arasında biyomekanik uyumun olmadığı durumlarda kırılma, çatlama gibi çeşitli mekanik hasarlar meydana gelmektedir. Biyomalzemelerin, kullanıldığı yere bağlı olarak sertlik, çekme mukavemeti, uzama ve elastisite modülü gibi mekanik özelliklerinin çok iyi değerlendirilmesi gerekir. Kemiğin elastisite modülü kemiğin tipine göre 4-30 GPa arasında değişmektedir. Bu nedenle kemik yerine kullanılan biyomalzemelerin kemiğe benzer mekanik özelliklere sahip olması gerekir. (Black and Hasting 1998). Çizelge 2.2’de metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.2. Metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri

Metaller	Mekanik Özellikler			
	Akma Mukavemeti (MPa)	Max. Çekme (MPa)	Elastisite Modülü (MPa)	Max. Uzama %
Paslanmaz Çelik				
316	190	490	193	40
CoCr Alaşımları				

Çizelge 2.2. (devam)

CoCrWNi	310	860	210	20
CoNiCrMo	241	793	232	50
Ti ve alaşımı				
Saf Ti Grade 4	485	550	110	15
Ti6Al4V	798	860	116	10
Bozulabilir Metaller				
Saf Demir	150	210	200	40
Magnezyum Alaşımı	150	250	44	4

Sürekli veya belli aralıklarla vücut akışkanları ile temas halinde olan biyomalzemelerin seçiminde dikkat edilmesi gereken diğer bir husus ise metalik biyomalzemelerin korozyon davranışdır. Biyomalzemeler aşınma, elektrokimyasal ve her ikisinin birlikte meydana geldiği durumlarda malzeme kaybına uğramaktadırlar. Bu durum implantın yapısal mukavemetinin azalmasına ve bozulan (ayrışan) ürünlerin konak doku ile olumsuz reaksiyona girmesine neden olmakta ve implant malzemesini iki şekilde etkilemektedir. Birincisi bozunma süreciyle implantın bütünlüğünün değişmesi, ikincisi ise; bozulan malzemenin vücut içerisinde istenmeyen reaksiyonlara neden olmasıdır (Black and Hastings 1988; Jacobs *et al.* 1998). Biyomalzemelerin korozyon davranışını belirleyen birkaç değişken mevcuttur. Bunlar; geometrik (yüzeyin mikroyapısı, oksit yapısı ve bileşimi), mekanik değişkenler (gerilim ve bağlı hareket) ve çözelti (Ph, enzimler ve proteinler) değişkenidir. İmplantta meydana gelen korozyon; yorulmaya, oyuklanmaya, malzeme yüzeyinde hasara ve malzemenin yüzeyinde iyon salınımına neden olmaktadır. Korozyonun implantın mekanik özelliklerini bozmasının yanı sıra korozyon sonucu ortaya çıkan metal iyonları, vücut sıvısı içerisindeki klor iyonu ve çeşitli proteinler ile etkileşerek implantın zayıf kısımlarında toksik etki oluşmasına neden olur (Ratner 2004; Paital and Dahotre 2009).

Biyomalzemelerin istenilen mekanik ve korozyon davranışının yanı sıra aşınmaya karşıda dirençli olması gerekir. Aşınma yapay eklemlerin oynak yerlerinde her zaman meydana gelebilen bir durumdur. Bu durumda eklemlerden ayrılan mikroskobik boyuttaki partiküller eklem dokularının içine yerleşerek dokuya tutunur ve istenmeyen reaksiyonlara sebep olurlar. *Histiosit* veya çok büyük hücreler *fagositoz* olur ve parçalanırlar. *Endoprotezin* ilerlemesiyle meydana gelen aşınma, farklı malzeme kombinasyonları ve farklı yüzey işlemleri ile azaltılabilir.

Diğer taraftan, başarılı bir biyomalzeme uygulamasında en önemli faktör biyouyumluluktur. Mekanik ve fizikokimyasal özelliklerinin yanında arzu edilen biyolojik özellikleri taşımayan biyomalzemenin başarısından söz edilemez. Bir implantın doku ile en kısa sürede bağ oluşturması onun başarısının-biyouyumluluğunun göstergesidir. Biyouyumluluk bir materyalin canlı dokular ile temas halinde iken sistemik ve lokal toksisite, alerjik etki, mutajenik etki ve karsinojenik etki gibi doku reaksiyonları oluşturmamasıdır.

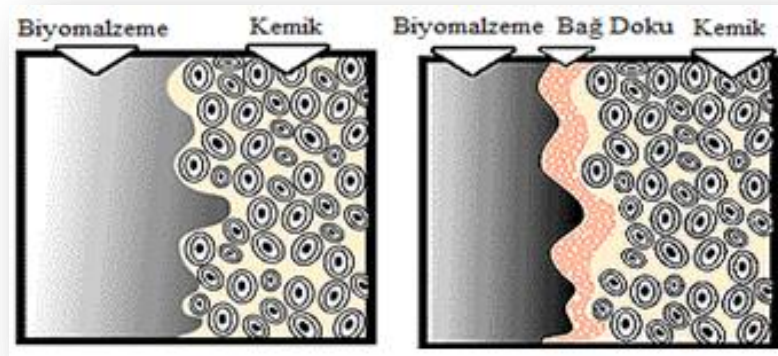
İmplantlar vücut içerisine yerleştirildikten sonra bazı istenilmeyen durumlar meydana gelebilir. Bunlar;

- İmplanttan ayrılan parçaların veya aşınma kalıntıları gibi yabancı cisimlerin implant ile reaksiyona girerek toksisite oluşturması,
- Mekanik travma esnasında kemikte hasar veya doku bozukluğu oluşması,
- Vücut sıvısının implantın bileşenlerine karşı basıncını (tepki) değiştirmesiyle kemik hareketinin sınırlandırılması,
- İmplantın yerleştirildiği kemik-doku arasındaki gerilmelerin azalması veya artması durumunda implantın monte edildiği yerden gevşeyerek çıkması (Montanaro *et al.* 2008).

Doğal kemik dokusunun karakteristik özellikleri incelenerek implantın hangi özelliklere sahip olması gerektiği öncelikle belirlenmelidir. Bunlar;

- Doku yüzeyinin implanta tepkisi (biyouyumluluk)
- Farmakolojik uygunluk
- Kimyasal olarak inert ve stabil olma durumu
- Yeterli mekanik mukavemet
- Yeterli yorulma ömrü
- Mükemmel mühendislik tasarımı
- Uygun ağırlık ve yoğunluk
- Üretim yöntemlerinin kolay, nispeten ucuz, tekrar üretilebilir olması.

Diğer taraftan kemik ve diğer dokularla birleşme kapasitesi olarak bilinen osseointegrasyon, kemik uygulamalarında metalik alaşımların kullanımı için oldukça önemli bir özelliktir. Şekil 2.1’de metal ile kemik arasında osseointegrasyon oluşumunu göstermektedir. Dokuların tepkisine göre implant malzemelerinin biyouyumluluğu; ‘biotoleran’ osteogenesis mesafesi (dolaylı temas ile kemik oluşumuna yardımcı olan materyal), ‘bioinert’ osteogenesis teması (direk temas halinde olan kemik oluşumuna yardımcı olan materyel), ‘bioactive’ osteogenesis bağı (kemik oluşumu için kimyasal ve biyolojik bağlanma gösteren materyel) olmak üzere üç kategoride sınıflandırılmaktadır (Heimke and Stock 1984).



Şekil 2.1. Osseointegrasyon gösterimi

İmplant yüzeyinin istenen özelliklere sahip olmaması durumunda, implant ile kemik arasında mikro boyutta hareketler meydana gelir ve implantın doku ile entegre olması engellenir (Viceconti 2000). İmplantın kemik ile uyumlu olması, implantın kullanım ömrünü ve etkinliğini artırmakta, implant üzerinde hücre büyümesini kolaylaştırmaktadır. Yapılan yüzey işlemleri çalışmalarında; yüzey pürüzlülüğünün artırılmış gözenekli bir morfolojiye sahip implantın kemik yüzeyine tepkisinin iyileştiği ve daha hızlı bağlandığını göstermiştir (Heimke and Stock 1984; Wennerberg 1996; Black and Hastings 1998; Calrsson *et al.* 2004).

2.2. Biyomalzeme Olarak Titanyum ve Titanyum Alaşımları

Titanyum metali ilk olarak 1790 yılında İngiliz jeolog William Gregor tarafından bir mineralde keşfedilmiştir. 1795 yılında Klaproth bu malzemeye titanyum adını vermiştir. (He *et al.* 2003). Titanyum düşük yoğunluk, yüksek korozyon direnci, yüksek dayanım, uzun yorulma ömrü ve düşük elastisite modülüne sahip olmasından dolayı uzay bilimleri, otomotiv, kimya ve petrokimya, spor aletleri, diş hekimliği ve medikal endüstride sıkça kullanılmaktadır (Niinomi 2002; Rack and Qazi 2006). Mekanik davranışları, yüksek korozyon direnci, işlenebilenebilirlik, şekillenebilirlik, yapısında toksik madde bulanmaması ve yüksek biyouyumluluk özelliklerinden dolayı biyomedikal alanda Ti ve alaşımları son yıllarda oldukça yoğun bir şekilde tercih edilmektedir. Biyomalzeme olarak dental implantlarda, kalp ve damar stentlerinde, yapay eklem ve kalça protezlerinde sıkça saf titanyum ve Ti_6Al_4V alaşımları kullanılmaktadır.

Titanyum ve alaşımlarını implant olarak tercih edilmesininin diğer bir nedeni de genelde titanyum esaslı malzemelerin oldukça ince, adhezif, koruyucu bir oksit tabakasının oluşumuna olanak sağlamasıdır (Meyer *et al.* 2004). Titanyum ve alaşımlarında pasifleşme esnasında kendiliğinden oluşan bu oksit filmin varlığı, biyouyumluluk ve yüksek korozyon direnci için büyük önem taşımaktadır.

Herhangi bir implant vücuda yerleştirildiğinde biyolojik, fiziksel, kimyasal, osseointegrasyon ve termal olaylar meydana gelir. İmplant-kemik birleşmesinin sağlanabilmesi için implant yüzeyinin pürüzlü ve gözenekli olması arzu edilmektedir. Titanyum ve alaşımlarının yüzey özelliklerinin modifiye edilmesiyle kemik dokuları ile istenilen birleşme sağlanabilmektedir. Oksit tabakasında oluşturulan (TiO_2) aktif bölgeler, kemik dokusuna benzer yapıların oluşmasını teşvik etmektedir (Leyens and Peters 2003).

Korozyona karşı dirençli çoğu metal ve alaşımlar pasif konumdadır. Pasif metaller, çevreden metali ayıran, ince bir oksit tabakasına (titanyum için TiO_2) sahiptir (Landolt 2007). Tipik olarak, bu metaller üzerinde oluşan pasif filmin kalınlığı yaklaşık 3-10 nm arasındadır. Titanyum taban malzemesinin yüzeyinde koruyucu ve kararlı bir TiO_2 tabakasının oluşturulması osseointegrasyonu artırır. Oksit tabakasının kararlılığı büyük ölçüde filmin kompozisyonuna ve kalınlığına bağlıdır (Zhu *et al.* 2004).

Sertliğinin zayıf olmasından kaynaklanan düşük aşınma direnci ve düşük tribolojik özellikleri; titanyum ve alaşımlarının geniş kullanımını sınırlandırmıştır (Kustas and Misra 1992; Freese *et al.* 2001; Fraczek *et al.* 2009). Titanyum kendisiyle veya başka bir malzeme ile sürtünmeye maruz kaldığında numuneden kopan partiküller implant malzemesinin yüzeyinde aşınmaya sebep olur. Bu durum, özellikle üçüncül elemanın varlığında pasif oksit tabakasının mekanik kararsızlığına ve adezyon mukavemetinin bir sonucu olarak daha şiddetli aşınmalara neden olur.

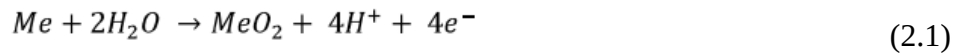
Aşınma esnasında implant malzemesinden kopan partiküllerin kana karışması doku iltihaplanmasına ve ayrıca kemiğin aşınmasıyla implant malzemesinde gevşemelere neden olur. Bu sorunu ortadan kaldırmak için implant malzemesinin değiştirilmesi gerekir. Bu yüzden biyouyumlu malzemelerin korozyon direnci, mukavemet, elastisite modülü, biyouyumluluk, osseointegrasyon gibi özelliklerini iyileştirmek ve dokuyla uyumlu hale getirebilmek amacıyla bir takım yüzey modifikasyon işlemlerine tabi tutulurlar.

2.3. Anodik Oksidasyon

Anodik oksidasyon işlemi yaklaşık 80 yıl önce geliştirilmiş ve ilk olarak 1930'lu yıllarda pencere iskeletleri için uygulanmıştır. Bu yöntem 1950 ve 1960 yıllar arasında gözle görülür şekilde gelişme göstermiştir. Günümüzle karşılaştırma yapıldığında çok az bir oranda yapılarda kullanılmaya devam edilse de, mimari uygulamalarda hala en sağlam bitirme işlemi olma özelliğini sürdürmektedir (Grubb 2007).

Bir kimyasal kaplama yöntemi olan anodik oksidasyon yöntemi anot ile katot arasına uygulanan elektrik akımının etkisiyle elektrolit içerisindeki asitin parçalanarak anot üzerinde oksit tabakası oluşturması esasına dayanır. Anodik oksidasyon prosesi yüzeyi kaplanılacak anot, katot, elektrolit, güç kaynağı ve karıştırıcı bulunan bir devreden oluşmaktadır. Anodizasyon sırasında uygulanan voltaj ile beraber çözelti ısınmakta ve buna bağlı olarak çözeltide yerel olarak sıcaklık artışları meydana gelir. Yerel olarak oluşan yüksek elektrolit sıcaklıkları oksit tabakanın mekanik özelliklerini düşürdüğü için çözeltinin karıştırılması gerekmektedir.

Sisteme akım verilmesiyle çözelti içerisinde bulunan asit ve suyun iyonlarına ayrışması ve bu iyonlardan negatif yüklü olan oksijen anyonlarının pozitif terminal olan anoda çekilerek yüzeyde reaksiyon oluşturması şeklinde açıklanmaktadır. Gerçekleşen reaksiyon sonucu anot malzemedeki oksit tabakası oluşmaktadır (reaksiyon 2.1). Oluşan oksit tabakası ile metalin yalıtkanlığı, korozyon ve aşınma direnci artar. Anodik olarak oksit tabakasının oluşumu ve bu tabakanın florür kompleksleri halinde çözünmesi (reaksiyon 2.2) arasındaki eş zamanlı rekabete dayanır.



Oksit elektrolit ara yüzeyde ise aşağıdaki reaksiyon gerçekleşmektedir.



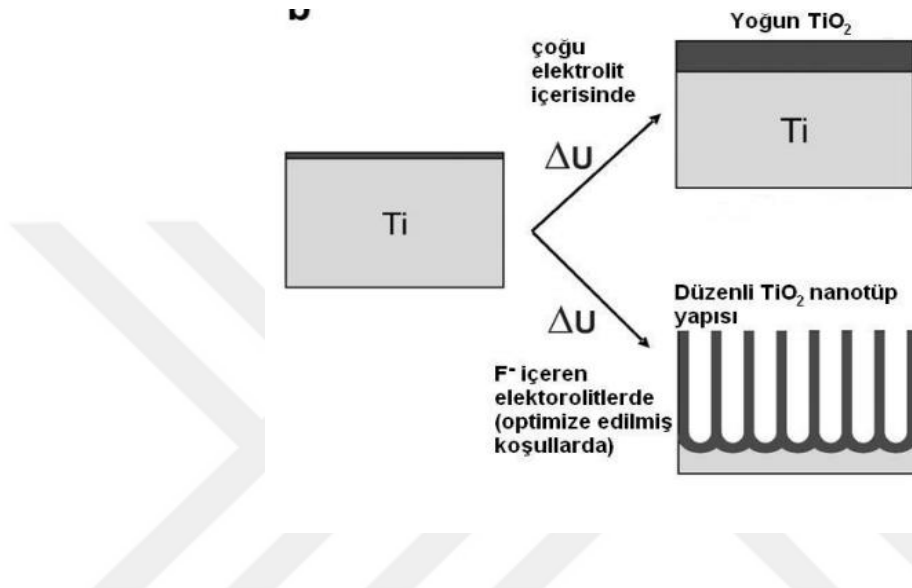
Anodik oksidasyon parametreleri belirlenerek ve etkin parametrelerin kontrolü sağlanarak oksit tabakasının kalınlığı, yoğunluğu, rengi gibi karakteristik özellikleri geliştirilebilir. Prosesin en etkin parametreleri uygun elektrolit seçimi sonrasında voltaj ve voltaj süresidir. Uygun elektrolit seçiminde dikkat edilmesi gereken nokta, oluşan oksit tabakasının elektrolit içinde çözünmemesidir. Sıkça kullanılan elektrolitler hidroflorik asit, sülfürik asit ve fosforik asit çözeltileridir. Proses süresince uygulanan voltaj 1 - 250 V aralığında olabilmektedir. Uygulama süresi ise oksit tabakasının kalınlığını direk etkileyeceği için optimum sürenin deneysel çalışmalar ile tespit edilmesi gerekmektedir. Ayrıca uygulanan voltaj değeri oksit tabakasının kalınlığıyla birlikte numune yüzeyindeki renk aralığını da belirlemektedir. Yüksek elektrolit sıcaklığı ve düşük akım yoğunluklarında nispeten daha ince ve daha poröz bir oksit yapısı oluşurken, düşük elektrolit sıcaklığı ve yüksek akım yoğunluklarında sert ve yoğun bir oksit yapısı oluşmaktadır.

Atmosfer koşulları altında altın hariç tüm metallerin yüzeyinde ince bir oksit tabakası oluşmaktadır. Metal yüzeylerinde oluşan oksit tabakasının özellikleri kontrollü bir oluşum süreci ile geliştirilebilir ve bunun sonucunda metali çevresel şartlara karşı koruyan bir yapı oluşturulabilir. Bu yöntem ile yapının yüzey pürüzlülüğü ve ıslanabilirlik özellikleri geliştirilerek dental ve ortopedik alanlarda kullanılan malzemelerdeki biyoyumluluk da artırılmaktadır.

Titanyumun anodik oksidasyon işlemiyle yüzeyde oluşturulan oksit filmi malzemenin aşınma direncini, korozyon direncini, yüzey pürüzlülüğünü ve biyoyumluluğu artırıcı bir rol oynamaktadır.

Anodik olarak oksit tabakasının oluşumu ve bu tabakanın florür kompleksleri halinde çözünmesi eş zamanlı olarak gerçekleşir. Şekil 2.2'te ve Şekil 2.3.a'da florür iyonu içermeyen elektrolit içerisindeki durum şematik olarak gösterilmiştir (Macak 2007).

Burada metal sudan gelen O^{2-} ile reaksiyona girerek oksit tabakası oluşturur. Oksit tabakasının büyümesi, büyüyen oksit filmi boyunca O^{2-} ve Ti^{4+} iyonlarının alan destekli taşınımıyla kontrol edilmektedir. Sabit potansiyel altındaki sistemlerde oksit içerisindeki elektrik alan, oksit tabakasının kalınlığının artmasıyla azalır.



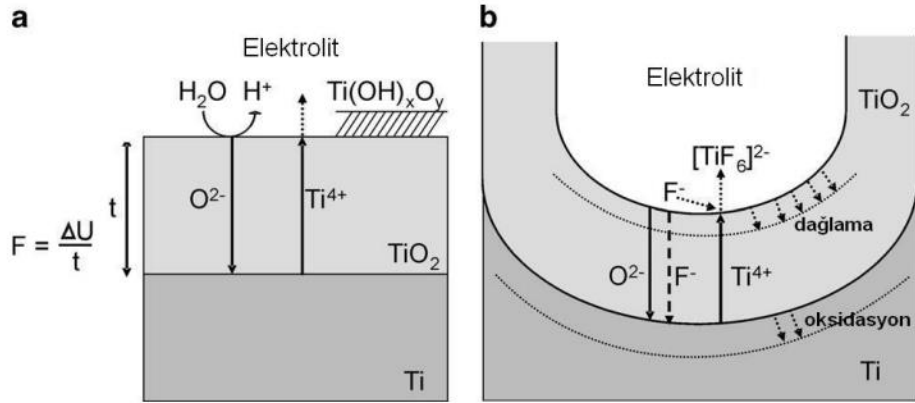
Şekil 2.2. Anodizasyon sonucu elde edilen oksit tabakası (Macak *et al.* 2007)

Yüzeyde ve ara yüzeyde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



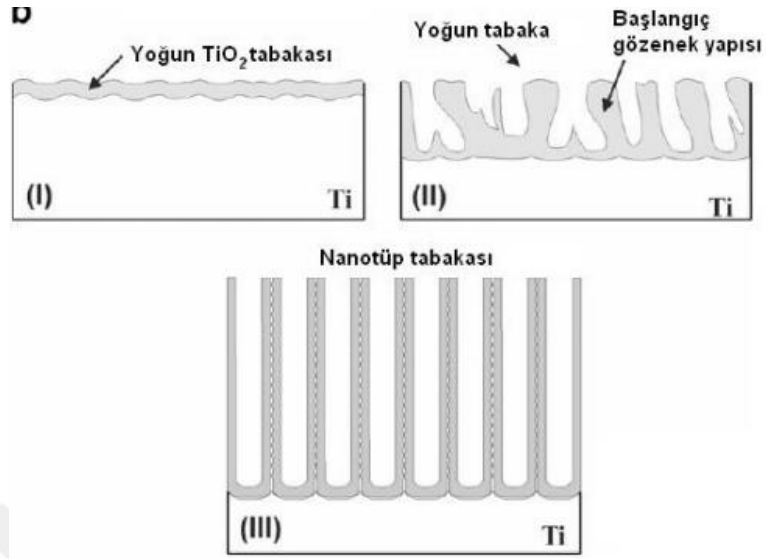
Çözelti içerisinde florür iyonlarının bulunması halinde Şekil 2.4.b’de gösterildiği gibi bir durum meydana gelir. Bu durum, florür iyonlarının çözünebilir $[TiF_6]^{2-}$ kompleksini oluşturabilmesi ve sahip olduğu küçük iyonik yarıçapları sayesinde büyüyen TiO_2

kafesinin içine girebilmeleri, bunun sonucunda da uygulanan alanla birlikte oksit boyunca taşınabilmeleri sayesinde gerçekleşir.



Şekil 2.3. Titanyumun a) florür iyonu içermeyen b) florlu ortamda anodizasyonu

Şekil 2.4'te görüldüğü üzere ilk olarak akım düşüşüne sebep olan bariyer oksit tabakası oluşmaktadır (I). Daha sonra yüzeyde yerel olarak aktifleşme ve rastgele gözeneklerin oluşması gözlenmektedir (II). Gözenek büyümesine ile birlikte aktif yüzey artmakta ve akım yükselmektedir. Bir süre gözeneklerin oluşumunun başlamasıyla, rastgele şekilli bir büyüme gerçekleşmektedir. Böylece bireysel gözenekler birbirini engellemeye ve mevcut akım için rekabet etmeye başlarlar. Bu da optimize edilmiş şartlarda gözeneklerin mevcut akımı eşit olarak paylaştığı bir duruma neden olur ve kararlı durum (III) altında düzenli yapı meydana gelir.



Şekil 2.4. TiO₂ nanotüp yapılarının oluşumu

Kararlı halin sonucunda oksit tabakasının kalınlığı ve akım yoğunluğu bir sınır değere ulaşır. Anodik oksidasyon süresince arayüzeyde oksit yapısının büyümesi sürekli olarak devam ederken, aynı zamanda oksit tabakasında çözünme olayı gerçekleşir. Metal/oksit arayüzeyindeki gözenek büyüme hızı, kalınlık azalışına sebep olan dış arayüzeydeki oksit çözünme hızına eşit olduğunda kararlı durum ortaya çıkar. Bu durumda nanotüp oksit tabakası, taban titanyumu sürekli olarak yemeye devam ederken, oksit tabakasında herhangi bir kalınlık artışı meydana gelmez (Macak 2007).

2.4. Biyopolimerler ve Keratin

Günlük hayatta sürekli kullanılmakta olan polimerler insanlara çok geniş bir yelpazede kullanım alanı sunmaktadır. Polimer terimi ilk defa 1883 yılında İsveçli bilim adamı Berzelius tarafından ortaya atılmıştır. 1907 yılında Amerikalı bilim adamı Leo Hendrick Baekeland tarafından tamamen sentetik ilk polimer olan fenol – *formaldehit* reçinelerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Alman kimyager Stauding, “makromolekük hipotezi” ile polimer teknolojisini deneme-yanılma yaklaşımından kurtarılmasını sağlamış 1924 yılında Nobel ödülünü almıştır. 1930 yılında Wallace Carothers naylonu sentezlemeyi başarmıştır. 1930 yılında üretilen *polistren* ile sonraki yıllarda üretilen

stiren – butadien kopolimeri (SBR sentetik kauçuğu) ve sentetik kauçuk olan *Neopren* (*Dupren*) polimer teknolojisinin önemli ürünlerindendir. 1935 yılında ilk sentetik fiber olan naylonun türevi *Nylon 6,6* DuPont firması tarafından üretilmiştir. II. Dünya Savaşı sonrasındaki yıllarda yeni polimerlerin sentezi artarak devam etmiş, 1947’de epoksi reçineleri, 1948’de Akrilonitril – Butadien Stiren Terpolimeri (ABS) sentezlenmiştir. 1953 yılında sentezlenen *polipropilen*, araştırmacıları Ziegler ve Natta’ya Nobel Ödülü kazandırmıştır.

Bir çok monomerin bir araya gelerek polimerleşme reaksiyonu sonucu oluşan polimerler doğada, canlı yapılarda bulunabileceği gibi sentetik olarak da üretilmektedir. Selüloz, kitin, DNA, saç, tırnak, doğal kauçuk en bilindik doğal polimerlerdir. Doğal polimerlerin bir takım işlemlerden geçirilerek biyoteknolojide kullanıma uygun hale getirilmesiyle biyopolimerler ortaya çıkmıştır. Biyopolimerler biyoyumluluk, biyobozunurluk, antibakteriyel olma özelliklerinden dolayı bugün protezden cerrahi malzemelere, ilaç sanayinden kozmetiğe bir çok sahada yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Bir doğal polimer örneği olan saç, keratin adı verilen yapılardan oluşmuştur. Bu yapılar suda çözünmediği için biyoteknolojide kullanımı açısından pek uygun değildirler. Bu nedenle bir takım işlemlere tabi tutularak suda çözünebilir hale getirilip biyomalzeme olarak kullanılırlar.

Saçın yapısını oluşturan keratin bir çok amino asit zincirinin (polipeptidlerin) bir araya gelerek *disülfid* bağlarına birbirine bağlanması sonucu ortaya çıkan lifli yapıda bir proteindir. Kendine özgü biyoaktivite, biyoyumluluk, biyobozunurluk ve doğada çok miktarda bulunması nedeniyle *hemostasi*, yara iyileşmesi, sinir onarımı, doku yenilenmesi, ilaç salınımı gibi çeşitli biyomedikal uygulamalarda (Saul *et al.* 2011) kullanılmak üzere toz, hidrojel, film, sünger gibi çok farklı şekillerde üretimi yapılmaktadır (Luo *et al.* 2016).

Silan kaplı titanyum insan saçı kullanılarak üretilen suda çözünebilir keratin çözeltisi içerisine daldırılarak titanyumun biyoaktivitesini artırmaya yönelik çalışmalar yapılmıştır (Dyke *et al.* 2009).

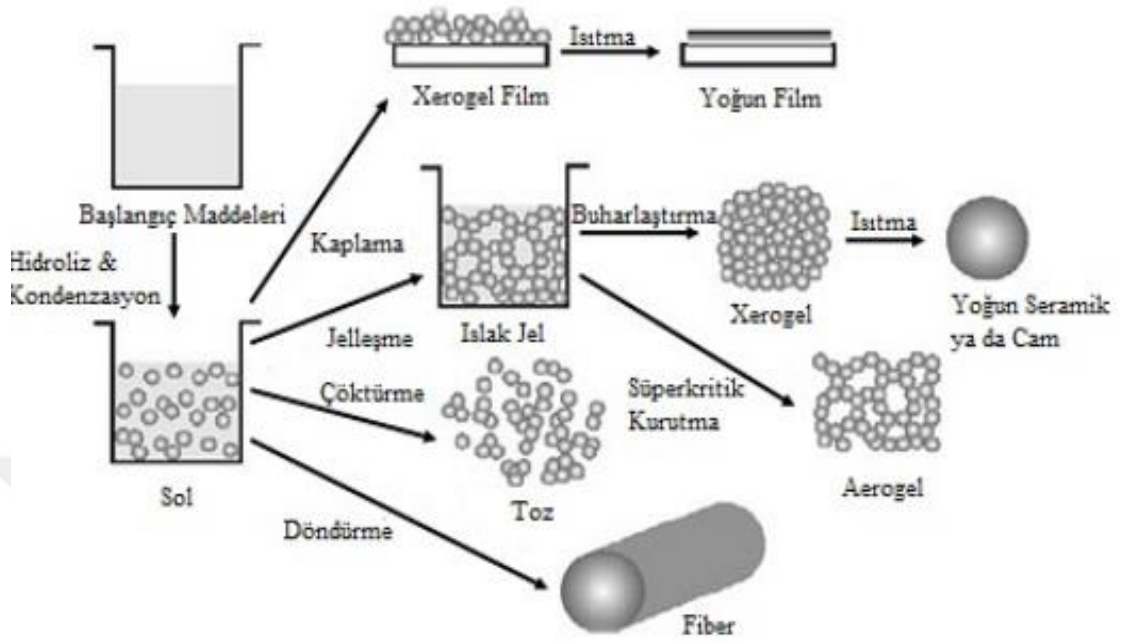
Yapılan *in vitro* ve *in vivo* çalışmalarda keratin hidrojelinin, titanyum diş implantları etrafında kemikle erken bütünleştiği görülmüştür (Campbell and Duncan 2014).

Tung ve Daoud (2010) kendi kendini temizleyen işlevselleştirme işleminin uygulanabilirliğini arttırmak için, titanyum dioksit formülasyonunun liflerin düşük gerilimli mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır. Kaplanmamış liflerin aksine kaplanmışların mükemmel bir UV koruma özelliğine sahip olduğunu görmüşlerdir. Kaplanmış liflerin UV filtreleme yeteneğinin artırılması titanyum dioksit kaplamanın UV radyasyondan koruma etkisini artırmıştır.

Modifiye edilmiş sol-jel kolloidler kullanılarak yapılan çalışmada keratin liflerine fotokatalitik olarak kendiliğinden temizlenme özelliği kazandırılmıştır (Tung *et al.* 2009).

2.5. Sol Jel Yöntemi

Sol jel yöntemi bir metal organik ön başlatıcının uygun bir çözücü içerisinde katalizörlü veya katalizörsüz olarak hidroliz ve kondenzasyonunu içerir. Jel oluşumu, tüm çözeltide etkili olan bir ağ oluşturmak için büyüyen polimer ağlarının bir araya gelmesiyle meydana gelir. Bu jel oluşumu noktasında, hem viskozite hem de elastisite zamanla artar. Sonrasında jel, kuru jeli oluşturmak için buharlaştırmayla, ya da arojel elde etmek için süper kritik akışkan ekstraksiyonu ile kurutulabilir. Sol jel yöntemi genel olarak ön başlatıcının hidrolizi, sol- jel aktif türlerinin alkol veya su kondenzasyonu, jel oluşumu, yaşlanma, kurutma ve kalsinasyon işlemlerinden oluşur. Prosesin genel şematiki Şekil 2.5’da gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Sol jel prosesinin şematik gösterimi

Sol jel uygulaması, uygun ve kontrol edilebilir proses şartlarına sahip olması nedeniyle oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Ancak her bir basamağın son ürün üzerinde önemli etkilere sahip olduğu için çalışma çok dikkatli bir şekilde yürütülmelidir.

Sol jel prosesinin temel bileşenleri ön başlatıcı, çözücü ve katalizör şeklindedir.

2.5.1. Ön başlatıcılar

Çözünebilen tüm ön başlatıcılar sol- jel işleminde kullanılırlar. Bunlar, iki ana gruba ayrılır:

a. Metal Tuzları

Metal tuzlarının genel formülü M_mX_n şeklindedir. Burada M metal, X bir anyonik grup, m ve n de stokiometrik sabitlerdir. Metal tuzlarına örnek olarak $AlCl_3$ verilebilir.

b. Metal Alkoksitler

Alkoksitler $M(OR)_n$ genel formülü ile ifade edilirler. Metal alkoksitlere alüminyum etoksit ($Al(OC_2H_5)_3$) örnek verilebilir.

Metal alkoksitler yapısında yüksek elektronegatif OR grubunun bulunmasından dolayı reaksiyonlara aktif olarak katılırlar. Bu bileşikler nem, ısı ya da ışık varlığında oldukça reaktiftirler. Metal tuzlarının aksine, yarattıkları safsızlıklar temel olarak organik gruplardan kaynaklanmaktadır.

2.5.2. Çözücüler

Metal tuzları ve metal alkoksitlerin çözelti kimyası oldukça farklı olduğu için çözücü seçimi ön başlatıcıya göre yapılır. Çözücü, su veya bir organik çözücü olabilir. Alkoksit ve su birbiri ile karışmadığından sol- jel prosesinde reaksiyonların yürümesi için uygun bir çözücüye ihtiyaç vardır. Çözücü olarak metal tuzları için su, metal alkoksitler için alkoller kullanılır.

Sol- jel yönteminde ön başlatıcı olarak kullanılan başlıca alkoller metanol, etanol ve bütanoldür.

Su, sol- jel prosesinde önemli bir etkiye sahip olduğundan alkollerden ayrı bir şekilde değerlendirilir. Su, diğer parametrelere (sıcaklık, katalist vb.) kıyasla moleküler yapıyı oluşturan ve kimyasal tepkimelere doğrudan dâhil olan bir bileşendir. Stokiyometrik olarak gerekli orandan daha az su verilerek reaksiyonun yavaşlatılabilmesi suyun sol- jel prosesindeki önemini göstermektedir. Sol- jel prosesinde su miktarı, su/ alkoksi oranı ile ifade edilip bu şekilde değerlendirilmektedir.

2.5.3. Katalizör

Sol jel yönteminde asit katalizör veya baz katalizör kullanılmaktadır. Baz katalizör olarak amonyum hidroksit tercih edilir. Asit katalizör olarak ise asetik asit, nitrik asit, hidroklorik asit ve hidroflorik asit kullanılır.

2.5.4. Sol jel yönteminde oluşan yapılar

Sol, bir alkoksit ön başlatıcının su, bir eş-çözücü ve asit veya baz katalizör ile oda sıcaklığında karışımından meydana gelen ilk yapıdır (Locher *et al.* 2006). Sol meydana gelmesi için katı parçacıklar, sıvının çevrelediği moleküllerden daha yoğun, fakat sıvı içinde dağılmayı sağlayan kuvvetlerden daha küçük kuvvette olmalı ve makroskopik olarak belirgin atomları içermelidirler. Taneciklerin küçük olması durumunda, moleküllerin çözeltide asıkıda kalması daha olasıdır.

Jel, sıvı bileşen içeren içyapısı yüksek yoğunlukta sıvı ve katı dağılımına sahip, gözenekli ve 3 boyutlu durumdur. Bütün sollar jel olmayabilirler. Jel oluşumu için önemli şart, en küçük çözücü parçacıkları ile çözünen parçacıklar arasında bağ oluşmasıdır. Eğer sıvı bağları koloidal sol partiküllerinden yapılmışsa jele koloidal adı verilir. Jeli oluşturan moleküller birbirine zayıf veya kuvvetli bağlarla bağlanarak, aralarındaki boşluklarda sıvı bulunan iskelet şeklinde dokular oluştururlar. Böylece sıvı bağlarıyla sıvı ortamının birleşmesiyle oluşan akıcı olmayan ortam, jel oluşur (Pierre 1998).

Sol- jel prosesinde ilk aşama solün oluşumudur. Sol, sıvı içerisinde katı partiküllerin koloidal bir süspansiyonudur (Siouffi 2003). Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sırasında gerçekleşen peptizasyon, çökeltilerin bir çözücü yardımı ile dağılması olarak tanımlanabilen bir dekoagülasyon olayıdır. Koagülasyon ise koloidal tanelerin elektrik yükünün sıfır olması sonucu büyüyerek çökelmeleridir. Sol yapısı peptizasyon sonucu meydana gelir. Hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri solün viskozitesini jel yapı oluşana kadar düşürür. Daha sonra sol üzerinde yoğunlaşma tepkimeleri oluşur (Brinker

and Scherer 1989). Jelleşme olayı parçalı kümelerde polimer ya da partiküllerin topaklaşmasıyla başlar, sonrasında kümeler bir yere kadar birbirlerinin içine geçerler. Sonuçta son ağ yapıyı oluşturmak üzere birbirlerine bağlanırlar (Kloskowski *et al.* 2010). Polimerizasyon boyutu ve polimerik moleküllerin çapraz bağlantıları uzayınca tüm çözelti katılaşır ve çapraz yapı meydana gelir (Pierre 1998). Jel sıvı tabakası, katı gibi görünse de aslında ıslak bir çözeltidir. Jel, sıvı içindeki gözenekli bir ağ yapı olarak düşünülebilir. Islak jelde alkol, su gibi maddeler de bulunmaktadır. Jel ısıtılarak su, organik çözücüler gibi maddelerden uzaklaştırılır (Pierre 1998). Bu prosesin en önemli basamağı, bu jelin çatlak oluşumuna imkân vermeden kurutulmasıdır. Kurutma işleminde çözücü fazlalığının giderilmesiyle jel büzüşür, ve yüksek gözeneklilik içeren kuru jel meydana gelir (Maruszewski *et al.* 2003). Bu aşamada jel miktarında oldukça büyük bir azalma meydana gelir (Pierre 1998).

2.5.5. Sol jel yönteminde gerçekleşen tepkimeler

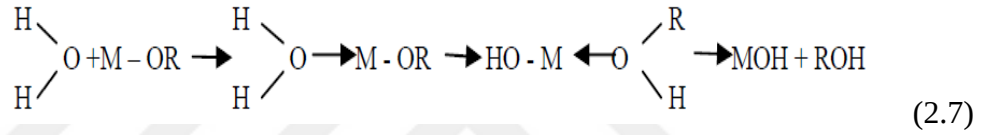
Sol- jel yönteminde gerçekleşen tepkimelerle homojen çözeltideki moleküler ön başlatıcı birbirini izleyen dönüşümler geçirir;

- A. Moleküler ön başlatıcının hidrolizi
- B. İyonların birbirini izleyen bimoleküler eklenmelerle polimerleşmesi, oluşan okso-, hidroksil ya da aqua- köprüleri
- C. Dehidrasyon yoluyla kondenzasyon
- D. Çekirdeklenme
- E. Büyüme (Znaidi 2010)

Hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri

Sol-jel yönteminde ilk olarak, çok saf olan başlangıç maddelerinden homojen çözeltiler hazırlandıktan sonra alkoksit su eklenmesiyle hidroliz işlemi meydana gelir. Eğer çözelti pH'ı 7'den farklı ise hidroliz reaksiyonu çok hızlı bir şekilde devam eder. Bu yüzden tepkimeyi hızlandırmak için ortama asit ya da baz eklenir (Maruszewski *et al.*

2003). Tepkime, asidik ya da bazik koşullar altında alkoksit ön başlatıcılarının hidrolizi ve gözenekli bir jel oluşturmak için hidroksillenmiş monomerlerin poli- kondenzasyonu ile ilerler (Aurobind *et al.* 2006). Hidroliz sonrası solün asitliği yaklaşık pH 7'ye doğru çekilir, ve bu durum jelleşmeyi olumlu yönde etkiler. Bu aşamada mekanik olarak kararlı olmayan ıslak jel oluşur. Islak jelin kurutulmasıyla da kuru jel meydana gelir. Kuru jel stabil, şeffaf olup birçok organik çözücünde ve suda çözünmez (Maruszewski *et al.* 2003). Asit ya da baz katalizör mevcut değilse, metal alkoksitler ilk olarak su moleküllerinin nükleofilik eklenmesiyle gerçekleşen hidroliz reaksiyonunu verirler. Sonrasında bunu, alkoksi grubuna sudan proton transferi şeklinde gerçekleşen alkolün ayrıldığı reaksiyon izler (reaksiyon 2.7) (Wright *and* Sommerdijk 2001).



2.5.6. Jelleşme

Jelleşme, bir çözeltinin akışkanlığının ani bir şekilde kaybederek elastik bir katı görünümüne geçtiği donma prosesini andıran bir olay olarak tanımlanabilir. Jelleşme tepkimelerinin hızına ve şekline bağlı olarak oluşan jellerin ve dolayısıyla da son ürünün mikro yapısı kontrol edilebilmektedir.

Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucunda kümeler büyüyerek bağlanıp jeli meydana getirirler. Katı faz bağlarının bağlanışının kalıcı (irreversible) ya da geri dönüşümlü (reversible) olup olmamasına göre jeller “güçlü ya da zayıf” olarak adlandırılırlar. Jelleşme basit olarak, kümeler çarpışmaya kadar partiküllerin topaklaşması ya da polimerlerin kondenzasyonu ile kümelerin büyümesi, sonrasında ise tek bir büyük kümeyi meydana getirmek için kümeler arasında bağların oluşumu olarak açıklanabilir. Bunların sonucunda oluşan yapıya ise “jel” adı verilir (Toygun vd 2013).

Bu büyük yayılmış kümeler bulundukları kabın genişliğinde uzanır, böylece kap devrildiğinde sol dökülmez. Bu anda jel oluşur; yayılmış fakat birbirine bağlanmamış birçok küme sol fazında olacaktır; zamanla, bunlar kademe kademe ağ ile bağlantılı hale gelecek ve jelin kıvamı artacaktır. Buna göre, dallanmış kümeyi oluşturmak için son bağ iki büyük küme arasında olduğu zaman jel meydana gelir. Bu bağ, sürekli bir katı ağ oluşturarak elastikiyetin ilk adımından sorumlu olması hariç, jel noktasının öncesinde ya da sonrasında oluşan diğer sayısız bağdan farklı değildir. Oluşan ağ örgüsü gözenekli sıvının akışını sınırlandırmaktadır.

Jel noktası, polimerizasyonun başlangıç aşamasında tüm katı kütlenin bağlantılı hale geldiği nokta olarak da tanımlanır (Aurobind *et al.* 2006). Yoğunlaşma ile gerçekleşen bu durum çözeltinin viskozitesinin artışından belli olur (Brinker and Scherer 1989). Sonrasında, çözücünün uzaklaştırılması ve alkoksilan hidroliziyle su tüketilir, konsantre çözelti ve istikrarsız-kararsız süspansiyon oluşur. Bu yüzden ürünün sertliği artar (Aurobind *et al.* 2006).

Son ürünün ebatı ve şekli jelleşme sırasında belirlendiği için bu aşamanın kontrolü çok önemlidir. Düşük yoğunlukta ve gözenekli ürünün elde edilmesi için jelleşme zamanı prosesin kritik parametrelerindendir. Partiküllerin yoğunluğu jelleşme süresinin artmasıyla artmaktadır (Dilsiz ve Akovalı 2002). Solün pH değerinin düşük olması da jelleşme süresinin uzamasına neden olmaktadır (Thitinun *et al.* 2003).

Jelleşme, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesiyle meydana geldiğinden bu reaksiyonları etkileyen her parametreden doğrudan etkilenir.

2.5.7. Yaşlanma

Hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleriyle sol yapıdan jelin oluşmasından sonra gelen basamak yaşlandırma değildir. Islak bir jelin uzun süre saklanıp içinde bulunan kimyasalların gerçekleştirdiği tepkimelerle kararlı yapıya dönüşmesi için beklenen süre yaşlandırma prosesi olarak adlandırılmaktadır (Pierre 1998). Yaşlandırma esnasında değişim süreci

polimerleşme, sineriz, olgunlaşma (coarsening) ve faz değişimi olarak sınıflandırılabilir (Brinker and Scherer 1989).

Polimerleşme kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşan ağ yapının bağlanabilirliğinin artmasıdır (Wright and Sommerdijk 2001). Sineriz ise jelin büzülmesiyle yapıdan sıvının atılması durumudur (Maruszewski *et al.* 2003). Olgunlaşma (coarsening), eğriliğin farklı yarıçapları ile yüzeyleri arasında kalan, çözelti

içerisindeki farklılıklardan, oluşan ayrışma ve tekrar çöktürme proseslerine denmektedir. Olgunlaşma (coarsening) çözünürlükle aynı faktörlerden etkilenmektedir (İler 1979). Yaşlandırma esnasında faz dönüşümü olarak mikrosinerizin (katı fazdan sıvının ayrışması) yanında sıvının iki ya da daha fazla faza ayrıldığı durumlar da görülebilmektedir.

Yaşlandırma kristalizasyonun oluşumunu da sağlar. Yaşlandırmada yapının ayrışıp tekrar çökmesiyle yapı tekrar organize olur. Ve kristal olarak ürünler meydana gelir. Jel yaşlandırılmadığı sürece amorf yapıda kalır. Yaşlandırmada dönüşümleri hızlandırmak amacıyla hidrotermal şartlar kullanılmaktadır (Brinker and Scherer 1989).

Yaşlandırma kristalizasyonu sağlamasının yanı sıra sol-jel prosesinin kurutma basamağını da etkilemektedir. Kurutma aşamasında meydana gelen kapiler basınç jelin ara yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Bu ara yüzey alanı olgunlaşma ile azalırsa kurutma aşamasında oluşacak basınç azalır. Böylece daha güçlü jel ağları oluşur ve kurutmada oluşabilecek çatlamanın önüne geçilir. Yaşlandırma aşamasındaki faz dönüşümü maddenin kalsinasyon aşamasına da etki etmektedir (Winkler 2003).

Yaşlandırma zamanı; faz kristalizasyonu, faz dönüşümü, kristal boyutu buna bağlı olarak da yüzey alanı üzerinde önemli etkilere sahiptir. Aynı zamanda yaşlandırma sırasında yapıdan uzaklaşan bir takım maddeler de son ürünün özelliklerini oldukça değiştirmektedir (Xingzhao *et al.* 1995).

Oda sıcaklığında yaşlandırma oldukça yavaş bir prosestir ve hızı formülasyona bağlıdır. Yaşlandırma olayının hızlandırılması için katalizör eklemesi yapılabilir. Jelleşme karışımına bir katalizör ilavesi uygulama zamanı içerisinde stabil özelliklerde matrisin elde edilmesine imkan verebilir ve bu durum pratik kullanımlarla da uyumludur (Keshmiri *et al.* 2006).

Jelleşmenin son basamağında, cam boşluklarından su ve organik çözücü buharlaşır ve katı matriksin hacmi gitgide büzülür. Kurutma aşamasında, daha küçük gözenekler çözücü ile ıslanmış kalırken, bazı büyük gözenekler boştur. Son ürün olarak gözenekli cama benzer kuru jeladı verilen katı elde edilir (Aurobind *et al.* 2006).

2.5.8. Kurutma

Gözenekli bir materyalin kurutma prosesi bir kaç aşamaya bölünebilir. İlk olarak; gövde, buharlaşan sıvı hacmiyle eşit bir miktarda büzülür ve sıvı- buhar ara yüzeyi gövdenin dış yüzeyinde kalır. Gövde büzülmek için çok fazla katılaştığı zaman ikinci aşama başlar ve sıvı, yüzeye yakın hava dolu gözenekleri terk ederek içe doğru geri çekilir. Havanın gözenekleri ele geçirmesi esnasında sürekli bir sıvı filmi dıştaki akışı destekler, böylece buharlaşma gövdenin yüzeyinden oluşmaya devam eder. Sonuç olarak, sıvı ceplere izole olur ve kuruma sadece dışarıdaki buharın difüzyonuyla ve gövde içerisindeki sıvının buharlaşmasıyla devam eder (Brinker and Scherer 1989).

Oluşan jel malzeme, hidroksil ve organik kalıntılar içermektedir. Ancak bu kalıntıların yok edilmesi gerekmektedir. Oluşan gözenekleri yok edebilmek için gözenek içindeki uçucu maddelerin dışarı atıldığı sırada jel şişmeye başlar ve bu da jelin yapısının bozulmasına neden olur (Jones 1989). Ortam basıncında kurutmada, sıvı ve buhar arasındaki yüzey gerilmesinden kaçınılamaz. Jel içindeki gerilim, kurutma hızı ve gözenek sıvısının viskozitesiyle orantılı, ıslak jelin geçirgenliğiyle de ters orantılıdır. Başlangıçtaki jel mukavemeti, ıslak jelin gözenek boyutu ve kurutmada kullanılan çözücü önemli parametrelerdir. Küçük gözenek boyutu, çok büyük miktardaki kapiler kuvvetten dolayı kurutma sırasında çatlamaya sebep olabilir. Gözenek boyut

dağılımında müdahale kurutma çözücüsüyle yapılabilir (Siouffi 2003).

Jelde oluşan gözenekler nanometre mertebesinde kılcal tüp olarak düşünüldüğünde içindeki sıvı hidrostatik basınç altındadır. Kılcal bir tüpün çapı ne kadar küçükse sıvı, sıvı basıncından dolayı tüpte o kadar yükselir (Jones 1989). Bu yüzden küçük gözeneklere sahip jellerin kırılması daha kolaydır (Brinker and Scherer 1989). Ayrıca, bitişik olan iki farklı boyuttaki gözenek, basınç farkının artmasına ve çatlakların oluşmasına sebep olabilir. Bu kırılmaları önlemek için kurutma işlemi çok yavaş yapılarak, meydana gelecek gerilmeler giderilebilir. Bunun yanı sıra çatlama ve kırılmaları önlemek amacıyla jelleşme, kurutma ve ısıtma hızı, solün katı madde içeriği ve bileşim geometrisi (örneğin, film kalınlığı) gibi birçok faktör hesaba katılmalıdır (Keshmiri *et al.* 2006).

Katalizör olarak kullanılan asit, jelde küçük gözeneklerin, baz ise büyük gözeneklerin oluşmasına neden olur (Jones 1989). Dolayısıyla katalizör kullanımıyla da jellerdeki çatlaklar önlenabilir. Kurutma sırasında, büyük gözeneklerin bazıları boşalırken, küçük gözenekler çözücü ile ıslak kalır ve bu büyük bir iç basınç farkı yaratır. Bu gerilim büyük monolitlerde çatlamalara neden olur.

Jelin kurutma hızını ayarlamak için alkoksit çözeltilerin içine bazı kimyasal katkılar eklenmektedir. Eklenen bu kimyasallar gözenekler içindeki buhar basıncını, gözenek boyutlarının dağılımını ve kurutma sırasındaki zorlanmayı ayarlarlar. Bunlar formamid, gliserol, oksalik asit olarak sayılabilir ve çözeltiliye eklendiklerinde gözeneklerin daralmasını, jel oluşumu esnasında jel yoğunluğunun ve jel dayanıklılığının artmasına yardımcı olurlar (Jones 1989).

Sol- jel prosesinde kritik öneme sahip olan kurutma aşamasının, gerçekleştirilme yöntemine bağlı olarak jel; aerogel, kuru jel ve criogel şeklinde temelde 3 farklı ara ürün olarak ortaya çıkar. Süperkritik kurutma ile elde edilen aerogeller genelde düşük yoğunluklu ve monolitik yapıdaki materyallerdir (Clapsaddle *et al.* 2004). Kuru jeller ise yaklaşık olarak ortam sıcaklığında ve atmosferik basınçlarda kurutma ile elde

edilirler.

2.5.9. Sinterleme

Sinterleme ara yüzey enerjisi ile yürüyen bir yoğunlaşma prosesidir. Materyal, katı-buhar ara yüzey alanı azalarak ve gözeneklilik ortadan kalkacak şekilde viskoz akış ya da difüzyonla hareket eder. Jellerde, bu alan çok büyüktür, bu yüzden itici güç, son derece düşük sıcaklıklarda sinterleme üretmek için yeterince büyüktür. Jellerin yoğunlaşma kinetikleri yapısal gevşeme ve dehidroksilasyon proseslerinin eş zamanlığıyla komplikedir. Kristalin jeller için faz dönüşümü ve tanecik büyümesi karışıklıklarından daha başkaları da söz konusudur. Jelin kristalizasyonundan önce sinterlemenin tamamlanması avantaj olarak görülmektedir.

Alkoksit türevli kuru jellerde sinterleme işlemi hidroksil-hidroksil içeriği ve yapıdaki değişikliklerle eş zamanlı yürür, bu yüzden kinetikleri çok daha karmaşıktır. Kuru jellerin yapıları hidroliz sırasında hâkim olan koşullara son derece bağlıdır. Baz katalizörlü yapılar daha az organik materyal tutan ve tanecikli tekstürde jeller üretirler. Asit katalizörü, tanecikli olmayan yoğun yapıda, fakat nispeten çizgisel, hafif çapraz bağlanmış polimerik kümeler içeren ince jellere neden olur. Asit katalizörlü jellerin çözeltide tamamen hidrolize olmasına rağmen, kuru jeller kurutma işlemi sırasında yeniden esterleşmesinden dolayı kimyasal olarak bağlı alkoksi gruplarını büyük bir sayıda içerebilirler. Jeller ısıtıldığı zaman, alkoksi ve hidroksil grupları kondenzasyon reaksiyonlarıyla uzaklaşırlar, bu büyük bir ağırlık kaybına neden olur. Bu reaksiyonlar yeni çapraz bağlanmış ve sertleşmiş yapı üretirler.

Klasik kalsinasyon yöntemlerinden farklı olarak, son dönemlerde mikrodalga kalsinasyonu yapılan çalışmalarda öne çıkmaktadır. Bunun nedeni geleneksel ısıtma yöntemlerinde materyallerin sadece dış yüzeyden ısıtılırken, mikrodalga ile hem içten hem de dıştan ısıtılıp fotokatalitik aktivite özelliklerinin geliştirilebilmesidir. Mikrodalga ile ısıtmanın ısıtılacak materyalin absorpsiyon kapasitesine bağlı olduğu belirtilmektedir (Zabova *et al.* 2009).

2.6. Yapısal Analiz ve Karakterizasyonlarda Kullanılan Cihazlar

2.6.1. FT-IR spektroskopisi

FT-IR spektroskopisi ile bir molekül veya bileşik yapısında bulunan kimyasal bağlar hakkında tanımlayıcı bilgiler elde edilir. Bu çalışmada işlem görmemiş saçın, keratinin ve hidrofilik yapıdaki keratinin infrared spektrumları alınarak bu maddelerin yapılarındaki değişimler incelenmiştir.

2.6.2. SEM-EDS analizleri

İlk taramalı elektron mikroskobu (SEM) Von Ardenne tarafından 1938’de geliştirilmiş, ilk ticari SEM ise 1965’te geliştirilmiştir. SEM malzemelerin topografisi, morfolojisi, kompozisyonu ve kristalografik bilgileri hakkında bilgi verir. Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ısınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Zeiss Sigma 300 markalı SEM cihazında, taban malzemeleri üzerinde oluşturulmuş TiO_2 yapıları incelenmiş, sol-jel kaplama yapıldıktan sonra yüzey morfolojisi tekrar incelenmiştir. Daha sonra yüzeyin bileşenlerinin tayin edilmesi amacıyla EDS analizleri yapılmıştır.

2.6.3. XRD analizi

X-ışını kırınım yöntemi (XRD) maddelerin bileşim ve yapısını incelemek açısından son derece kullanışlı bir yöntemdir. XRD, kristalin fazların kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. Bu çalışmada taban malzemelerinin yüzey analizleri için XRD analizi

yapılmıştır. XRD ölçümleri PANalytical Empyrean marka cihazda Cu-K α kaynağından $\lambda=1.5404 \text{ \AA}$ dalga boyunda, $5^\circ\text{-}90^\circ$ tarama aralığında, 4 derece/dk tarama hızında ve 0,013 derece tarama adımında gerçekleştirilmiştir.

2.6.4. Su ile temas açısı

Katı yüzey ile temas halinde olan bir sıvı damla belli miktarda bir açı oluşturur. Bu açı temas edilen katının ne olduğuna, temas eden sıvının ne olduğuna bağlı değişir. Temas açısı ıslanabilirlik derecesini ifade eder. Bu açının büyüklüğü kohezyon ve adezyon kuvvetlerinin büyüklüğüne bağlıdır.

Eğer temas açısı;

- > 90 – hidrofobik (ıslatmaz)
- < 90 – hidrofilik (ıslatma)
- > 140 – süper hidrofobik
- ≈ 0 – süper hidrofilik

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Anodik Oksidasyon Yöntemi ile TiO₂ Oluşturulması

3.1.1. Taban malzemesi ve kaplama öncesi yüzey hazırlıkları

Taban malzemesi olarak 30 mm x 20 mm ebatlarında ve 2 mm kalınlığında Çizelge 3.1’de kimyasal bileşenleri verilmiş olan ticari saf titanyum (Cp-Ti) kullanılmıştır.

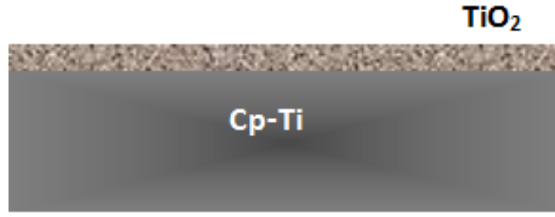
Çizelge 3.1. Taban malzemesinin kimyasal bileşimi (% ağırlık) (Tengvall and Lundstrom 1992)

<i>Cp- Ti</i>	Ti	C	Fe	H	N	O
	Bal.	0.1	0.3	0.015	0.03	0.25

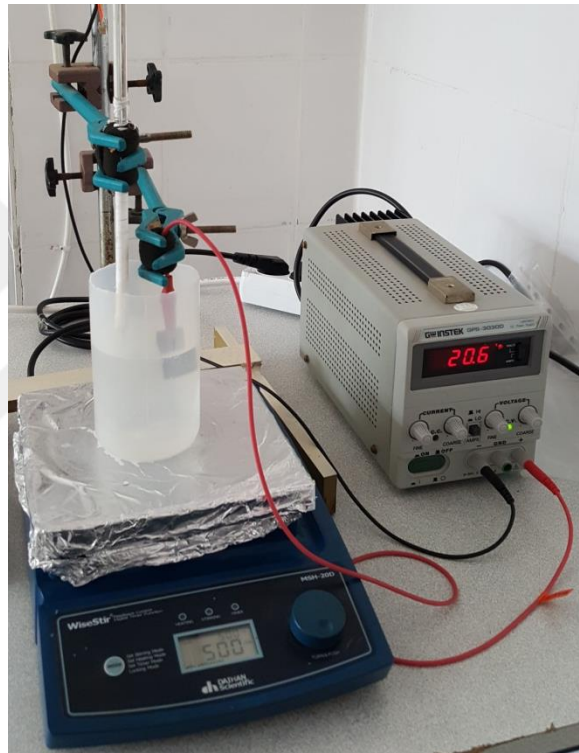
Taban malzeme yüzeyi sırasıyla 600, 800 ve 1000 tane boyutlu SiC zımpara ile parlatılarak önce su ile durulanmıştır. Sonrasında ultrasonik banyoda 15 dk sırasıyla saf su, aseton, etanol ve metanol ile muamele edilmiş ve her bir işlem arasında numune azot gazı ile kurutulmuştur. Titanyum bulunduğu ortamdan çok çabuk etkilenecek doğal oksit tabakası oluşturduğu için hazırlık işleminden hemen sonra anodizasyon yapılmalıdır. Doğal oksit tabakası ise anodizasyonun gerçekleşmesini engellediği için istenmeyen bir durumdur.

3.1.2. Anodik oksidasyon işlemi

Cp-Ti üzerinde Şekil 3.1’deki gibi TiO₂ oluşturulması için Şekil 3.2’de gösterilen sistem kullanılmıştır. Anodik oksidasyon işleminde kullanılan elektrolit çözeltiyi hazırlamak için 0,5 M fosforik asit (H₃PO₄) ve 0,14 M sodyum florür (NaF) kullanılmış olup gerilimi sağlamak amacıyla doğru akım güç kaynağı kullanılmıştır.

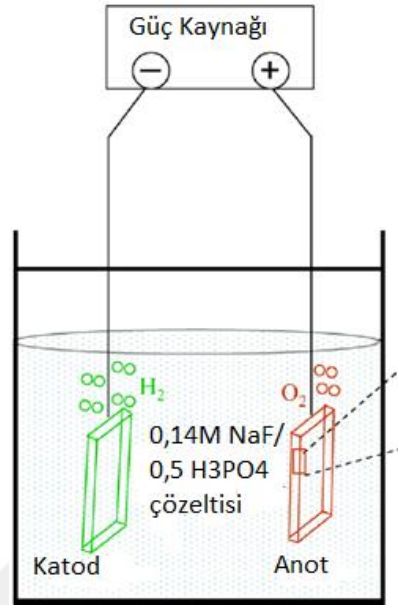


Şekil 3.1. Üzerinde TiO_2 oluşturulmuş Cp-Ti



Şekil 3.2. Anodik oksidasyon düzeneği

Anodizasyon işleminde kullanılan sistemde titanyum plaka anot, platin çubuk ise katot olarak kullanılmış ve aralarındaki mesafe 30 mm olacak şekilde ayarlanmıştır. Sistem şematiği Şekil 3.3'te verilmiştir. Anodizasyon için sisteme 1 saat süresince 20 volt gerilim uygulanmıştır. İşlem sırasında elektrolitin homojen dağılımını sağlamak amacıyla çözelti manyetik bir karıştırıcı tarafından sürekli karıştırılmıştır. Kaplama işlemi sonrası numuneler saf su ve alkol ile temizlenmiş ve kurutularak bir sonraki işlemde kullanılmak üzere muhafaza edilmiştir.

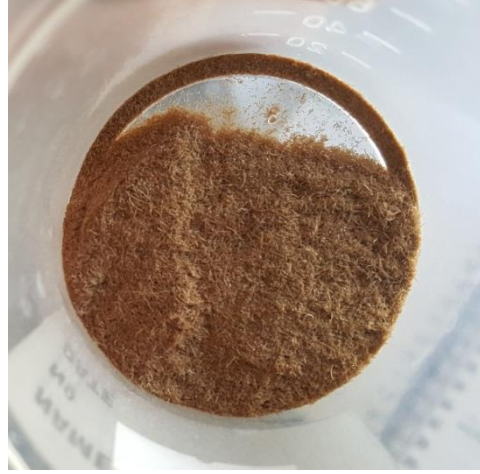


Şekil 3.3. Anodik oksidasyon yönteminin şematik gösterimi

3.2. Dip Coating Yöntemi ile Keratin Esaslı Silika Jel kaplama

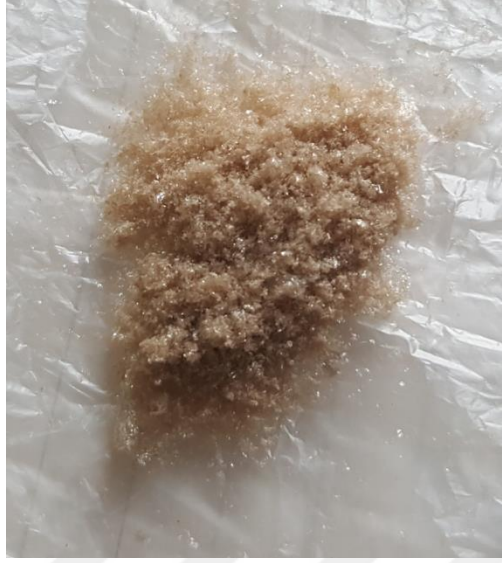
3.2.1. Keratin üretimi

Keratin kaynağı olarak 28 yaşında erişkin kadın saç kullanılmıştır. İlk olarak 6 gr saç ile 100 ml %30'luk perasetik asit muamele edilerek 8°C'de 24 saat bekletilmiştir. Bu işlem ile sisteik asit kalıntılarından protein üretmek için arta kalan ve doğal yolla oluşmuş disülfid bağları kısmen yükseltgenmiştir (Blanchard *et al.* 2002). Daha sonra oda sıcaklığında cam filtrede süzme işlemi gerçekleştirilmiş, durulama suyunun pH değeri en az 6 olana kadar saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan saç 50°C'de 7 gün etüvde bekletilmiştir. Kurutulan saç (Şekil 3.4) seramik havanda toz haline getirilerek (keratin) infrared spektrumu çekilmiştir.



Şekil 3.4. Perasetik asit ile işlem görmüş saç (keratin)

128 ml amonyum hidroksit (NH_4OH) ile 22 ml amonyum tiyoglikolat karıştırılarak hazırlanmış çözeltiden 37,5 ml alınarak 3 gr keratin üzerine eklenmiştir. Karışım 60°C sıcaklıkta 4 saat bekletilmiştir. Böylece protein yapısındaki sistein çökeltisi üretmek için kalan disülfid bağları parçalanmıştır. Bu noktada keratin proteini sisteik asit, sistein ve sistein-tiyoglikolat disülfid kalıntıları içermektedir. Sülfonik asit kalıntıları saçın hidrofilik özellik kazandığını gösterir (Blanchhard *et al.* 2002). Süspansiyonda çözünmemiş halde bulunan β -keratinleri ayırmak için oda sıcaklığında soğuyan karışım 45 rpm'de 10 dk santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonrasında üst faz alınarak bir hafta diyaliz işlemi yapılmıştır. Ardından çözücünün uzaklaştırılması için çözelti liyofilize edilmiş ve son ürün olarak hidrofilik özellikte keratin (Şekil 3.5) üretilmiştir. Son olarak da elde edilen bu ürünün infrared spektrumu alınmıştır.



Şekil 3.5. Hidrofilik özellikteki keratin

3.2.2. Solüsyon hazırlama

Dip coating işlemi için tetraetil ortosilikat (TEOS) ($C_8H_{20}O_4Si$) ile etanol (C_2H_5OH) molce 1:5 oranında karıştırılarak üzerine hidroklorik asit (HCl) eklenmiştir (TEOS:HCl molce oranı 1:0,14). Karışım manyetik karıştırıcıda karıştırılarak üzerine saf su (H_2O :TEOS molce oranı 4:1) eklenmiştir. Son olarak berrak bir çözelti edilmiş, oda koşullarında bir gün bekletildikten sonra beyazımsı nispeten viskoz solüsyon (Şekil 3.6) ile kaplama işlemi yapılmıştır



Şekil 3.6. Silika solüsyonu

3.2.3. Tek kat dip coating kaplama

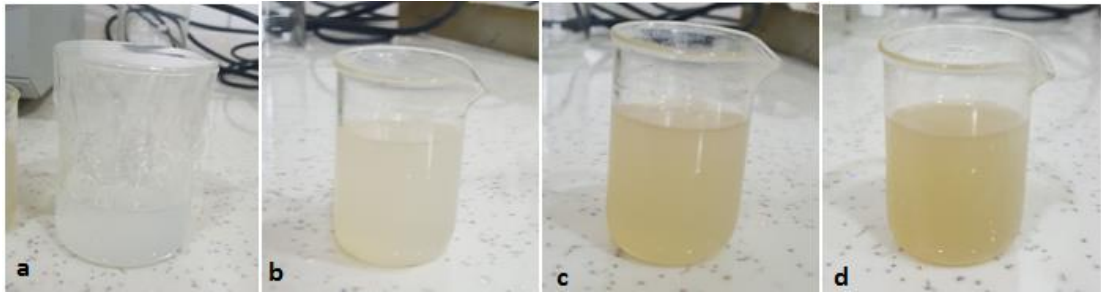
Dip coating işlemi için PTL-MMB02 markalı daldırma kaplama (dip coater) cihazı kullanılmıştır. Genel olarak prosedür şu şekilde uygulanmıştır: Daha önce üzerinde TiO_2 porozlu yapısı oluşturulmuş Cp-Ti plakalar oda şartlarında 1 gün bekletilen silika solüsyonuna daldırılmıştır. Daldırma işlemi daldırma ve çekme hızı 5 mm/dk, daldırma süresi ise 120 sn olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Daha sonra titanyum plakalar önce 110°C sıcaklıktaki fırında 30 dk bekletildikten sonra 450°C sıcaklıktaki kül fırında yine 30 dk bekletilerek kalsine edilmiştir.

İlk plakanın kaplama bu prosesi bu şekilde gerçekleştirilmiş, diğer plakalar ise ilk kaplamadan farklı olarak solüsyona değişik miktarlarda keratin katkılanıp (Çizelge 3.2) %40 amplitüt şiddetinde ultrases verilerek keratinin çözündürülmesi ile elde edilen solüsyonlarda kaplanmıştır. Keratin 20 ml'lik silika solüsyonlarına katkılanmıştır.

Çizelge 3.2. Numune kaplamalarında kullanılan solüsyonların içerdiği keratin miktarları

Numune No	Keratin Miktarı (g)
1	-
2	0,021
3	0,042
4	0,063

Solüsyonun orijinali ile keratin katkılı solüsyonlar Şekil 3.7'de görülmektedir.



Şekil 3.7. a) Katkısız solüsyon b) 0,021 g keratin içeren sol c) 0,042 g keratin içeren sol d) 0,063 g keratin içeren sol

Şekil 3.8’de keratinsiz silika solüsyonu ile oda şartlarında iki gün bekletilmiş 0,063 g keratin içeren silika solüsyon görülmektedir. Bu iki solüsyonun görsel olarak karşılaştırılmasından keratinin solüsyonda bir miktar çözündüğü ve çözünmeyen kısmın dibine çöktüğü görülmektedir.



Şekil 3.8. Keratin katkısız solüsyon (soldaki) ve oda şartlarında iki gün bekletilmiş 0,063 g keratin içeren solüsyon

3.2.4. Çok katlı dip coating kaplama

Deneyssel çalışmanın bu aşaması; 1, 2, 3 ve 4 numaralı numunelerin daha önce kaplandıkları keratin katkılı/katkısız kendi solüsyonları içerisine daldırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Daldırma işlemi 3 defa art arda gerçekleştirilmiş olup her bir daldırma sonrasında numuneler 110°C sıcaklıktaki etüvde 30 dk bekletilmiştir. Son olarak da 450°C sıcaklıktaki kül fırına alınarak bu sıcaklıkta 30 dk kalsine edilmiştir.

3.3. Yapısal Analizler ve Karakterizasyon

Taban malzemelerinin, üzerinde TiO₂ oluşturulduktan sonra SEM görüntüleri alınmıştır. Üzerinde TiO₂ oluşturulmuş taban malzemeler tek katlı ve çok katlı sol-jel kaplama yapıldıktan sonra yine SEM görüntüleri ile buna ek olarak yüzeylerinin XRD ve EDS

analizleri yapılmış ve su ile temas açısına bakılmıştır. Ayrıca işlem görmemiş saçın, keratinin (asit ile işlem görmüş saçın) ve hidrofilik yapıdaki keratinin ayrı ayrı infrared spektrumları alınmıştır.

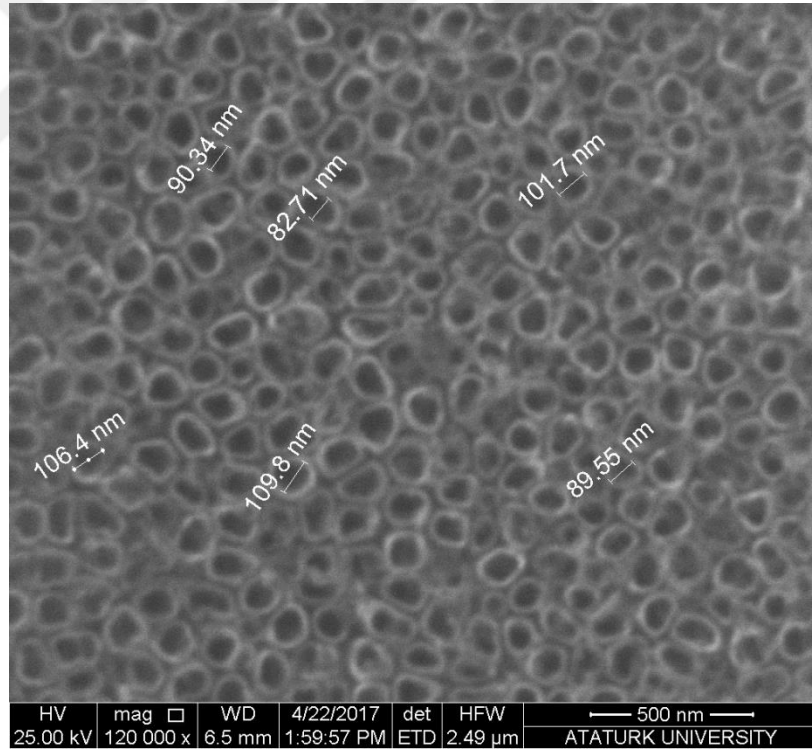


4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Üzerinde TiO₂ Oluşturulmuş Numunelerin Yüzey Karakterizasyonları

4.1.1. SEM analizleri

Üzerinde aynı proses şartlarında nano boyutta TiO₂ porozlu yapısı oluşturulan taban malzemenin SEM görüntüsü Şekil 4.1’de görülmektedir. Proses şartları aynı olduğu için diğer numunelerin SEM görüntülerine yaklaşık Şekil 4.1’deki gibidir. Şekilden görüldüğü üzere nano tüplerin ortalama çapı 96 nm’dir.

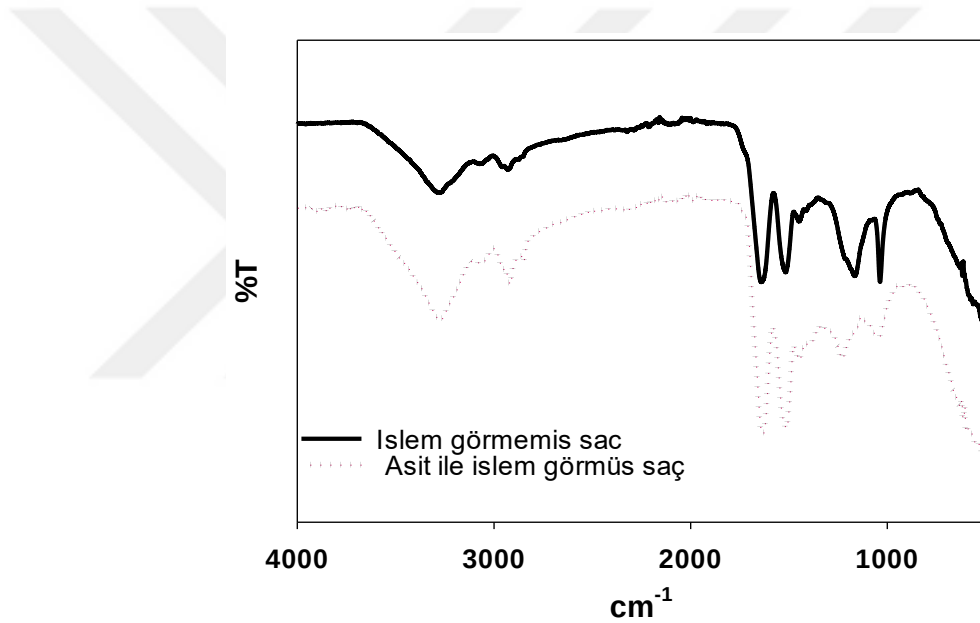


Şekil 4.1. Anodizasyon yöntemi ile üzerinde TiO₂ oluşturulmuş titanyumun yüzey morfolojisi

4.2. Keratinin Karakterizasyonu

4.2.1. FT-IR spektrumları

FT-IR spektrumları aynı saç numunesi üzerinden işlem yapıldıkça alınmıştır. İşlem görmemiş saçın ve keratinin infrared spektrumu Şekil 4.1’de görülmektedir. Spektrumda görülmekte olan pikler saç ve keratin için ayrı ayrı tablo halinde hazırlanarak literatürdeki değerler ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2).



Şekil 4.2. İşlem görmemiş saç ve asit ile işlem görmüş saçın (keratin) FT-IR spektrumu

Şekil 4.1’de görüldüğü üzere saç ile keratinin infrared spektrum paternleri neredeyse aynı çıkmış, ancak 1400 – 1000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında farklılıklar oluşmuştur.

Çizelge 4.1. İşlem görmemiş saçın FT-IR spektrumunun literatür ile karşılaştırılması

Saç için ölçülen pik değeri (cm ⁻¹)	Pik Şiddeti	Yaklaşık Tayin	Fonksiyonel grup	Literatür değeri (cm ⁻¹)
3280	Kuvvetli	v(NH) simetrik germe (stretch)	Amid A	3264 [*]
3089	Zayıf	v(CH) olefinik		3061 [*]
2938	Orta	v(CH) simetrik		2930 [*]
1642	Kuvvetli	v(CO) simetrik α helis	Amid I	1650 ^{**}
1517	Kuvvetli	δ(NH) v(CN) β sheet		1515 ^{**}
1458	Zayıf	δ(CH ₂)(CH ₃) deformasyonu		1456 [*]
1174	Orta	va(SO) sisteik asit		1173 ^{***}
1041	kuvvetli	vs(SO) sisteik asit		1040 ^{***}

* (Edwards *et al.* 1997), ** (Wojciechowska *et al.* 2004), *** (Fan and Yu 2012)

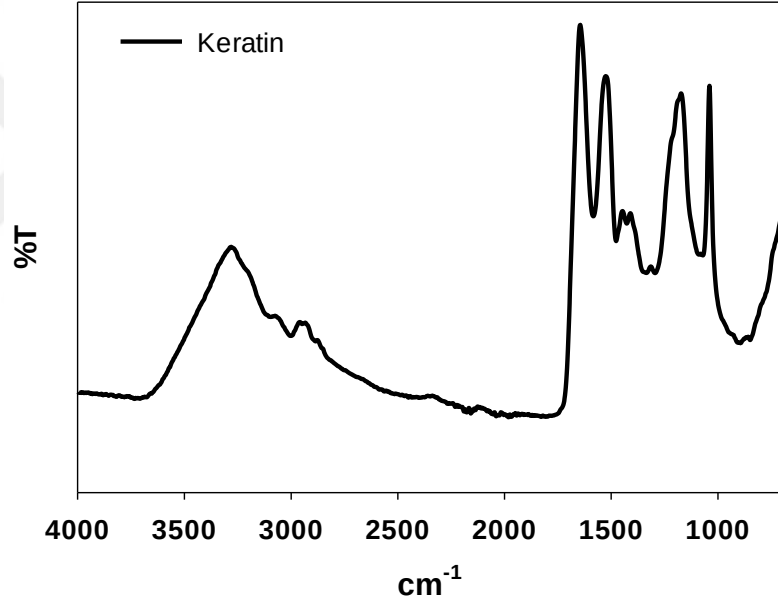
Çizelge 4.2. Keratinin FT-IR spektrumunun literatür ile karşılaştırılması

Keratin için ölçülen pik değeri (cm ⁻¹)	Pik şiddeti	Tahmini tayin	Fonksiyonel grup	Literatür değeri (cm ⁻¹)
3288	Kuvvetli	v(NH) simetrik germe (stretch)	Amid A	3264 [*]
3081	Zayıf	v(CH) olefinik		3061 [*]
2923	Orta	v(CH) simetrik		2930 [*]
1641	Kuvvetli	v(CO) simetrik α helis	Amid I	1650 ^{**}
1521	Kuvvetli	δ(NH) v(CN) β sheet		1515 ^{**}
1458	Zayıf	δ(CH ₂)(CH ₃) deformasyonu		1456 [*]
1238	Orta	ω(CH ₂) wagging; v(CN)		1245 [*]
1045	kuvvetli	vs(SO) sisteik asit		1040 ^{***}

* (Edwards *et al.* 1997), ** (Wojciechowska *et al.* 2004), *** (Fan and Yu 2012)

Çizelge 4.1 ile Çizelge 4.2 karşılaştırıldığında çok bariz bir farkın olmadığı görülmektedir. Sadece 1230 -1170 cm^{-1} dalga boyu aralığında, sisteik asitin dönüşümünden kaynaklanan bir farklılık söz konusudur. Ayrıca Şekil 4.1’de işlem görmemiş saçın spektrumunda görülen ve disülfid bağlarına ait olan 510 cm^{-1} deki düşük şiddetli pik (Rizzo *et al.* 2006) keratin spektrumunda daha da belirsizleşmiştir. Buradan hareketle saçın yapısındaki disülfid bağlarının büyük çoğunlukta koptuğu söylenebilir.

Şekil 4.3’de hidrofilik özellik kazandırılmış keratinin infrared spektrumu görülmektedir.



Şekil 4.3. Hidrofilik özellik kazandırılmış keratinin FT-IR spektrumu

Hidrofilik keratinin FT-IR spektrumunda görülen piklerin literatür ile karşılaştırılması Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Hidrofilik keratinin FT-IR spektrumunun literatür ile karşılaştırılması

Hidrofilik keratin için ölçülen pik değeri (cm ⁻¹)	Pik şiddeti	Tahmini tayin	Fonksiyonel grup	Literatür değeri (cm ⁻¹)
3295	Kuvvetli	$\nu(\text{NH})$ simetrik germe (stretch)	Amid A	3264 [*]
2971	Zayıf	$\nu(\text{CH}_3)$ asimetrik		2963 [*]
1650	Kuvvetli	$\nu(\text{CO})$ simetrik α helis	Amid I	1650 ^{**}
1535	Kuvvetli	$\delta(\text{NH})$ $\nu(\text{CN})$ α helis	Amid II	1547 ^{**}
1454	Zayıf	$\delta(\text{CH}_2)$ $\nu(\text{CH}_3)$ deformasyonu		1456 [*]
1446	Zayıf	$\delta(\text{CH}_2)$ $\nu(\text{CH}_3)$ deformasyonu		1456 [*]
1324	Zayıf	$\delta(\text{CH}_2)$ deformasyonu		1338 [*]
1180	Kuvvetli	$\nu(\text{SO})$ sisteik asit	Sistein oksit	1173 ^{***}
1039	Kuvvetli	$\nu(\text{SO})$ sistein-S-sülfonat		1022 ^{****}

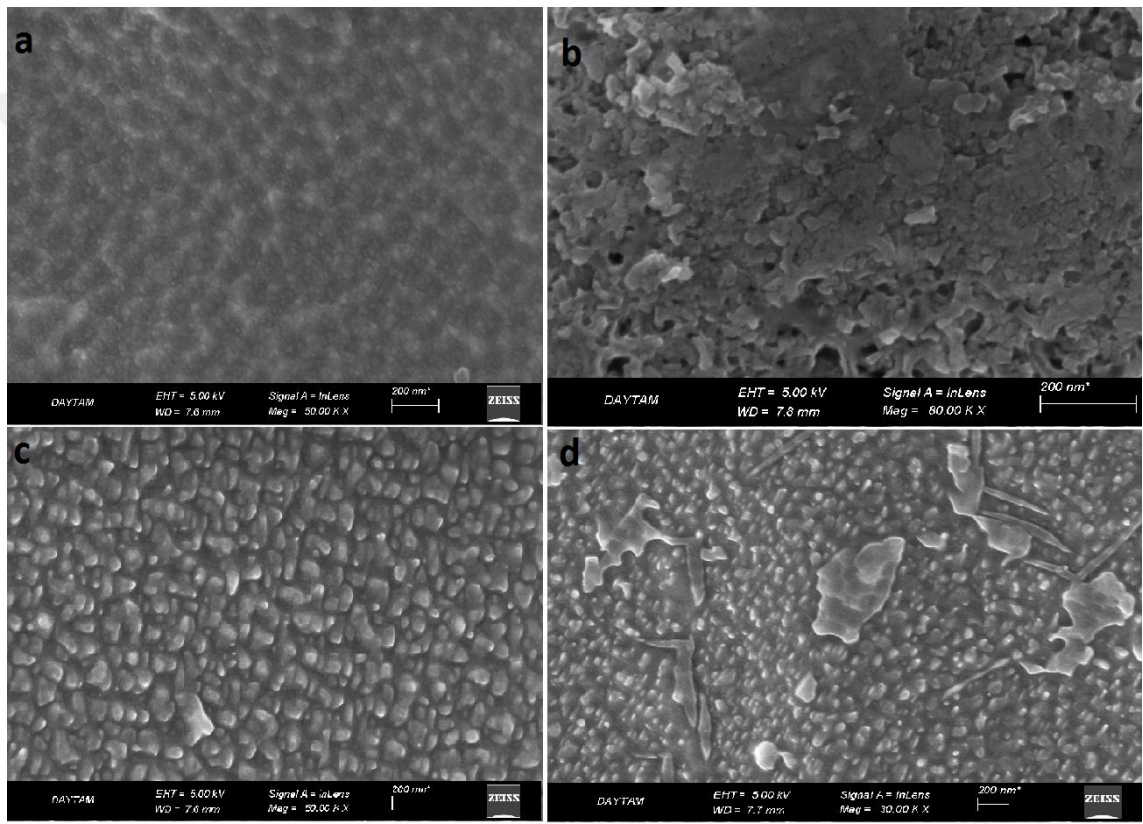
* (Edwards *et al.* 1997), ** (Wojciechowska *et al.* 2004), *** (Fan and Yu, 2012), **** (Joy *et al.* 1991)

Saçın, keratinin ve hidrofilik keratinin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında; saç ve keratinin spektrumlarında görülen β keratinin hidrofilik keratide olmadığı görülmüştür. Yine sadece hidrofilik keratinin spektrumunda görülen sülfonatlar ise keratinin artık hidrofilik özellik kazandığını göstermektedir (Blanchard *et al.* 2002). Bunu ispatlamak amacıyla keratin katkılı solüsyon ile kaplanmış yüzeylerin su ile temas açısına bakılmıştır.

4.3. Keratin Katkılı/Katkısız Silika Jel ile Tek Kat Kaplanmış Numunelerin Yüzey Karakterizasyonları

4.3.1. SEM-EDS analizleri

Şekil 4.4’de silika jel ile kaplanmış 4 numunenin SEM görüntüleri görülmektedir.



Şekil 4.4. Üzeri silika jel ile kaplanmış TiO_2 'nin yüzey morfolojisi

a) Numune 1 b) Numune 2 c) Numune 3 d) Numune 4

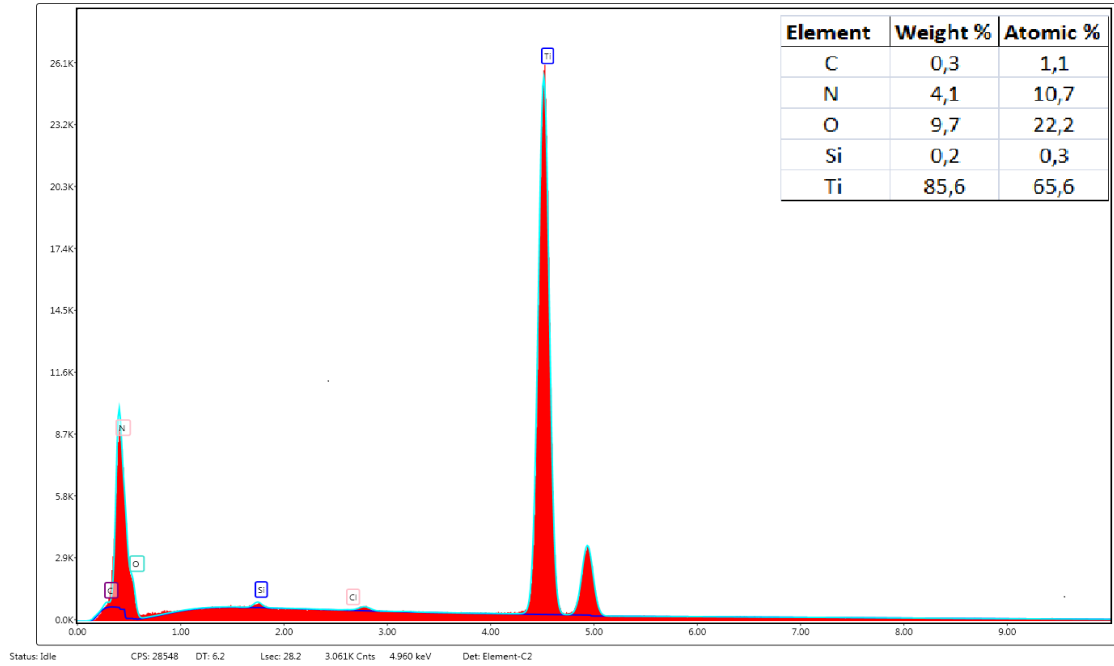
a) 1 numaralı numune keratin katkısız silika jel ile kaplandığı için nano tüpler üzerinde homojen zar gibi bir görüntü oluşmuştur.

b) 2 numaralı numune, 1 numaralı numune için kullanılan solüsyonun hacmi ile aynı hacimdeki solüsyona 0,021 g keratin katkılanarak kaplanmıştır. Katkılanan keratin solüsyonda çözünmüş ve nanotüpler üzerinde tomurcuk gibi bir yapı oluşturmuştur.

c) 3 numaralı numune yine aynı hacimdeki solüsyona 0,042 g keratin katkılanarak kaplama işlemi yapılmıştır. Bunun sonucunda keratinin bir kısmı solüsyonda çözünmüşken bir kısım keratin ise çözünmeden kalmıştır. Yüzeyde tomurcuklu yapının oluşmasının yanı sıra çözünmeden kalmış keratin parçacıkları da görülmektedir.

d) 0,063 gr keratin katkılanarak hazırlanan solüsyon ile kaplanan 4 numaralı numune yüzeyinde ise yine tomurcuklu yapı oluşmuş bunun yanı sıra 3 numaralı numunenin yüzeyine nazaran daha fazla keratin parçacığı bulunduğu görülmektedir.

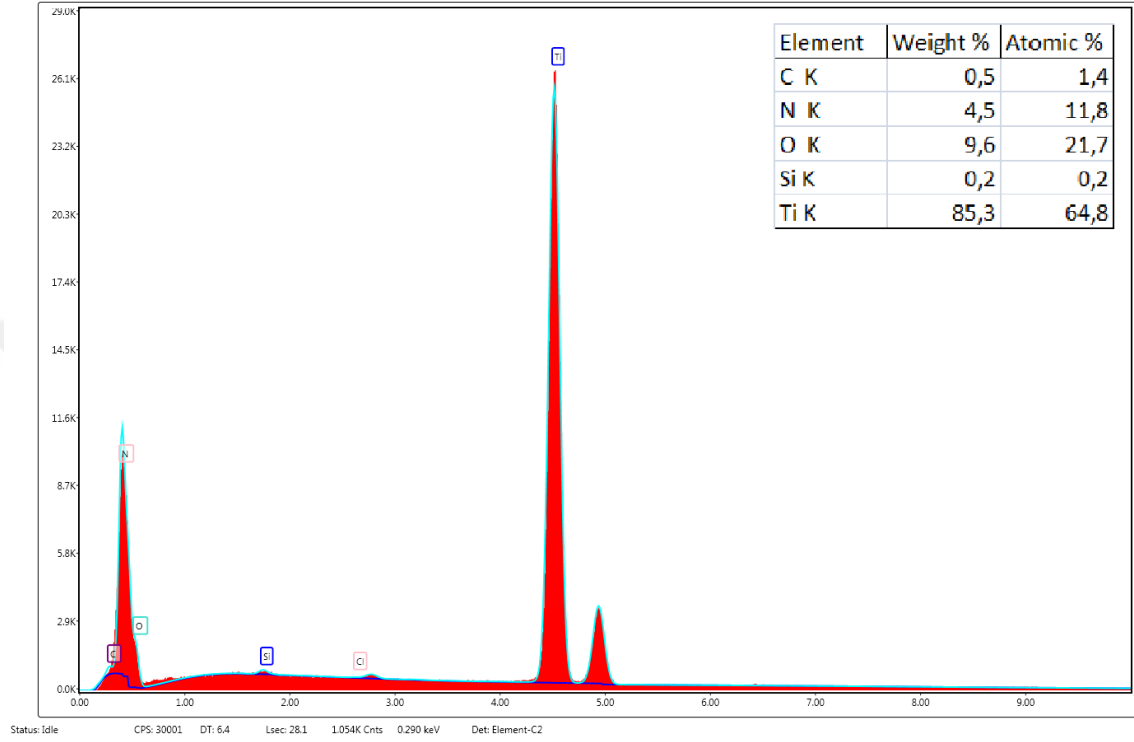
Silika jel ile kaplanan taban malzemelerin elementel olarak yüzey analizi EDS grafikleri çekilmiştir. Şekil 4.5’de 1 numaralı numunenin EDS grafiği görülmektedir. Bu grafikte silisyum ve karbon piki düşük şiddettedir. Bu durum yüzeyde çok ince bir kaplama olduğu şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 4.5. Silika jel ile kaplama yapılan 1 numaralı numunenin EDS grafiği

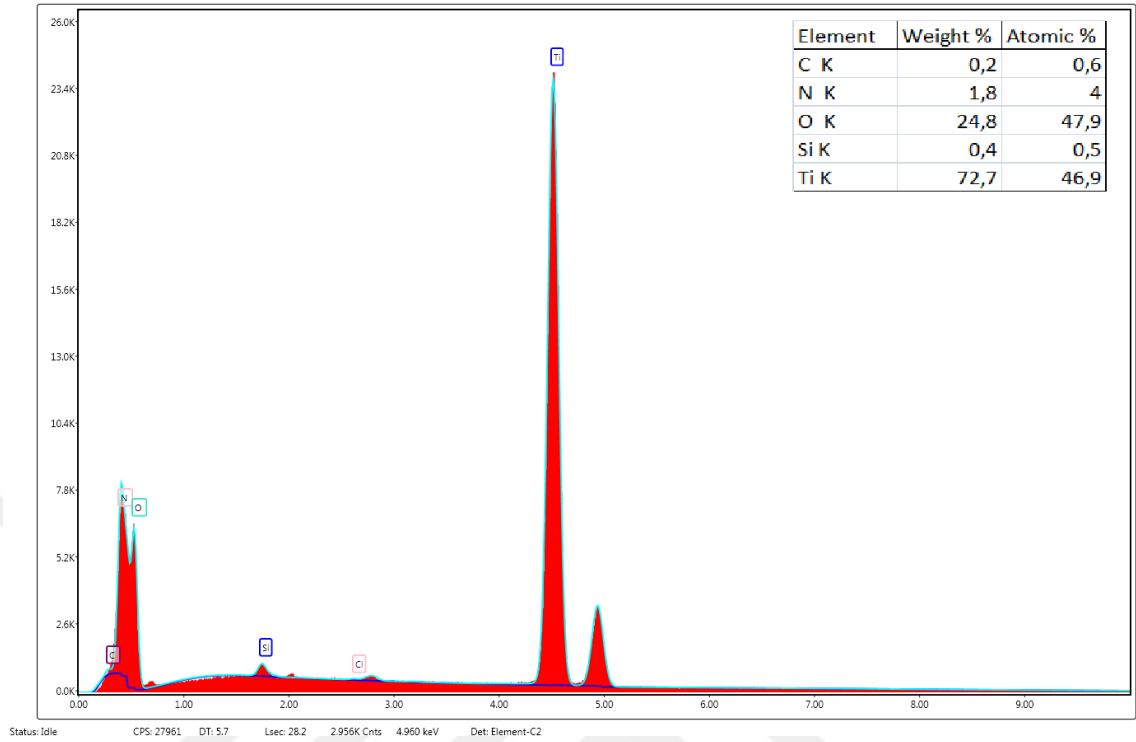
Şekil 4.6’da, solüsyonuna 0,021 g keratin katkılanmış 2 numaralı numunenin EDS grafiği görülmektedir. İnce film kaplamadan dolayı silisyum piki de düşük çıkmıştır.

Keratin 20 ml solüsyona eser miktarda eklendiği ve tamamen solüsyonda çözündüğü için grafikte keratin yapısında bulunan kükürt elementi görülememektedir.



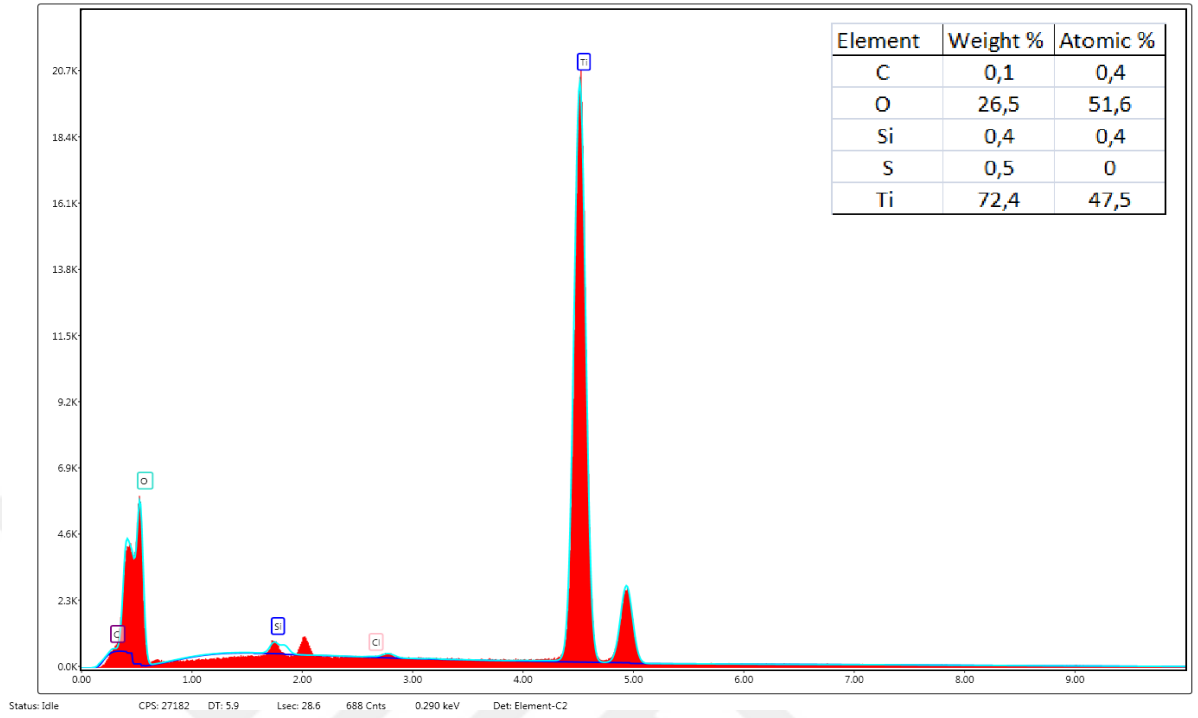
Şekil 4.6. 0,021 g keratin katkılı silika jel ile kaplama yapılan 2 numaralı numunenin EDS grafiği

Şekil 4.7’de, solüsyonuna 0,042 g keratin katkılanmış 3 numaralı numunenin EDS grafiği görülmektedir. Yine film kaplamadan dolayı silisyum piki düşük şiddette çıkmış kükürt piki keratin miktarının artmasına bağlı olarak belli belirsiz görülmektedir.



Şekil 4.7. 0,042 g keratin katkılı silika jel ile kaplama yapılan 3 numaralı numunenin EDS grafiği

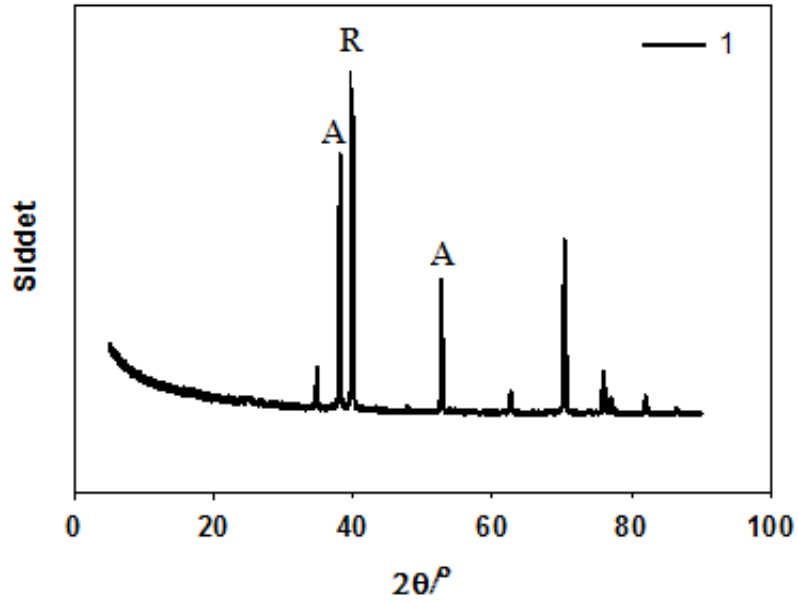
Şekil 4.8’de, solüsyonuna 0,063 g keratin katkılanmış 4 numaralı numunenin EDS grafiği görülmektedir. Burada silisyum pikinin yanı sıra kükürt piki de görülmektedir. Kükürt pikinin belirgin olarak görülmesi solüsyondaki keratin miktarının artmasına bağlanabilir. Diğer taraftan analizin yapıldığı yüzeyde keratin parçacığı da denk gelmiş olabilir.



Şekil 4.8. 0,063 g keratin katkılı silika jel ile kaplama yapılan 4 numaralı numunenin EDS grafiği

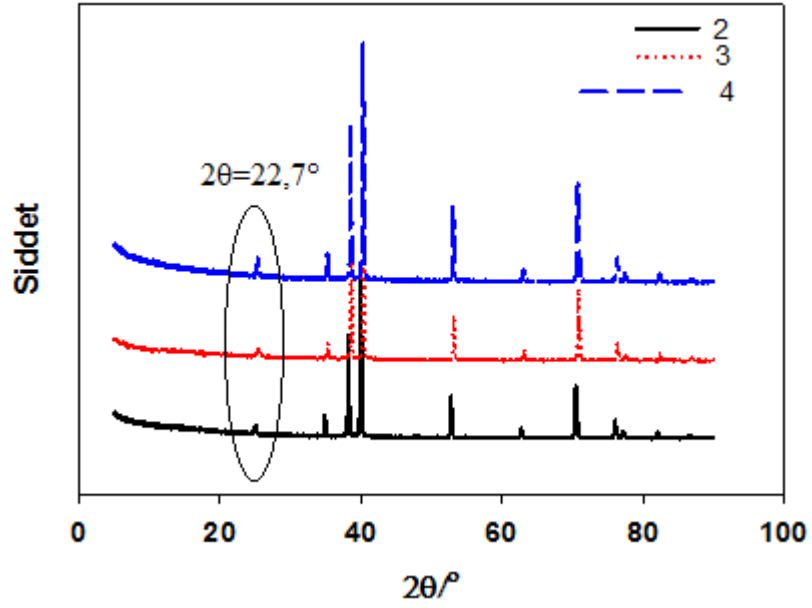
4.3.2. XRD analizleri

Şekil 4.9’da anodizasyon yöntemi ile sentezlenen keratinsiz TiO_2 nanotüplerine ait XRD analiz neticeleri gösterilmektedir. Şekilden en şiddetli pikler, (111) düzleminde $2\theta=40^\circ$ ’de rutil faza, (004) düzleminde $37,801^\circ$ ’de anataz fazına aittir. Anataz fazın (105) düzleminde $53,891^\circ$ (204) düzleminde $62,690^\circ$ açıları ile ICDD tarafından oluşturulan JCPDS standartlarına göre 21-1272 JCPDS kart numarası uyumluluk göstermektedir.



Şekil 4.9. 1 numaralı numunenin XRD grafiği

Keratin katkılı silika jel ile kaplanmış TiO_2 yüzeylerine ait XRD grafiği Şekil 4.9’da verilmiştir. Farklı miktarlarda keratin kullanılarak elde edilen numuneler için keratin miktarları şöyledir: 1. numune 0,021; 2. numune 0,042 ve 3. numune 0,063’tür. Her üç numune örneğinde de $2\theta=22,7^\circ$ elde edilen pik keratinin α -heliks yapısına aittir. $2\theta=19,03^\circ$ ’de gözlenmesi beklenen keratine ait β -sheet yapısına ait pikin TiO_2 zincirlerinin araya eklenmesiyle baskılandığı düşünülmektedir.

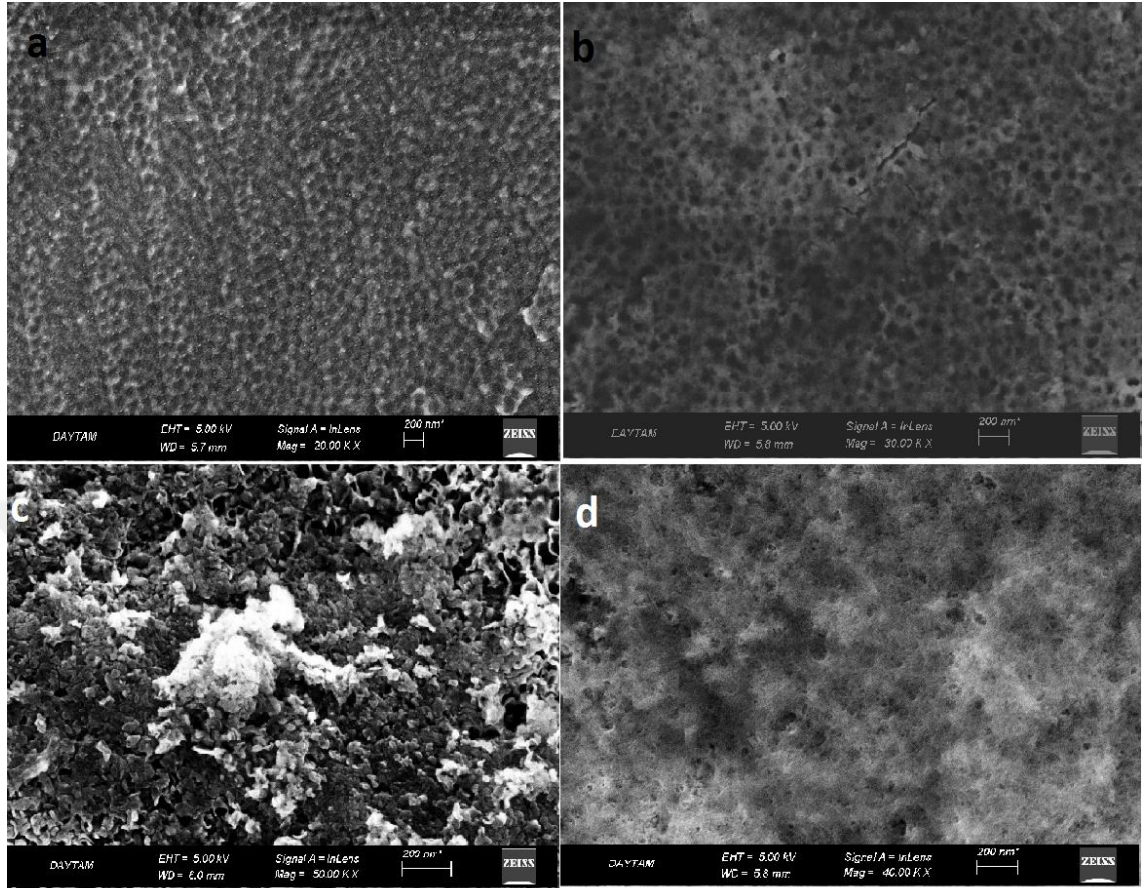


Şekil 4.10. 2, 3 ve 4 numaralı numunelerin XRD grafiği.

4.4. Keratin Katkılı/Katkısız Silika Jel ile Tek Kat Kaplanmış Numunelerin Yüzey Karakterizasyonları

4.4.1. SEM-EDS analizleri

Şekil 4.11’de çok katlı keratin katkılı/katkısız silika jel ile kaplanmış numunelerin SEM görüntüleri görülmektedir.

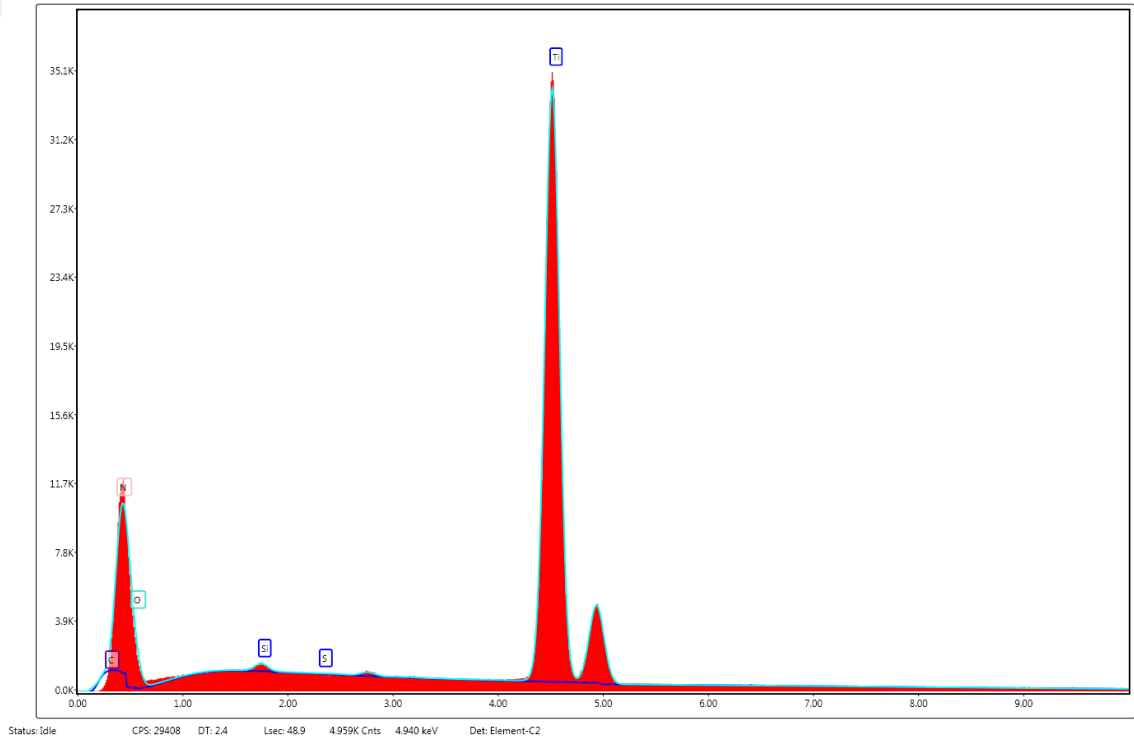


Şekil 4.11. Üzeri silika jel ile çok katlı kaplama yapılmış TiO_2 'nin yüzey morfolojisi
a) Numune 1 b) Numune 2 c) Numune 3 d) Numune 4

- a) 1 numaralı numune keratin katkısız silika jel ile çok katlı kaplandığı için nano tüpler üzerinde homojen zar gibi bir görüntü oluşmuştur. Oluşan görüntü neredeyse tek katlı kaplama ile aynıdır.
- b) 2 numaralı numune yüzeyinde tek katlı kaplanmış yüzeye nazaran daha tomurcuklu bir yapı görülmektedir.
- c) 3 numaralı numune çok katlı kaplama yapılmış olmasından dolayı bulut gibi bir görüntü ortaya çıkmıştır. Ve keratin parçacıkları görülmektedir.
- d) 4 numaralı numune yüzeyinde kaplama kalınlığına bağlı olarak ağ görünümünde bir yapı gözlenmektedir.

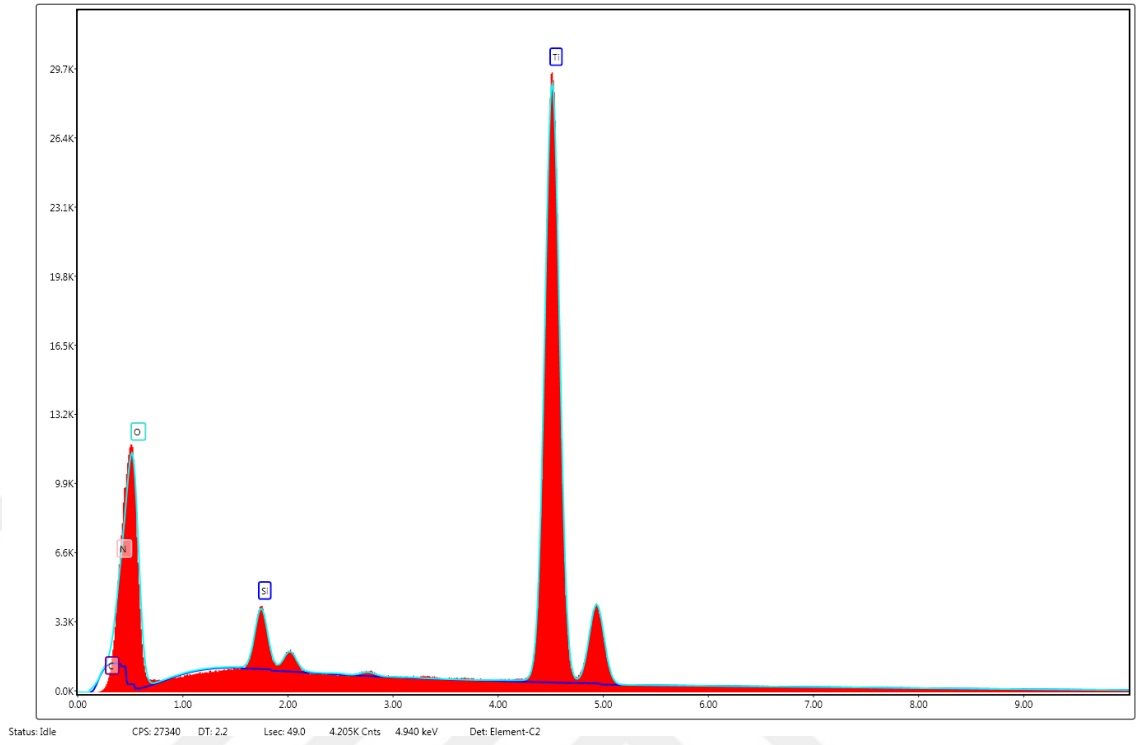
4.4.2. EDS analizleri

Silika jel ile kaplanan taban malzemelerin elementel olarak yüzey analizi EDS grafikleri çekilmiştir. Şekil 4.12’de çok katlı kaplama yapılmış 1 numaralı numunenin EDS grafiği görülmektedir. Bu grafikte silisyum ve karbon piki düşük şiddettedir. Ancak tek katlı kaplanmış numune yüzeyinin EDS grafiği ile karşılaştırıldığında piklerin daha güçlü olduğu görülmektedir. Bu durum yüzeyde ilk kaplamaya nazaran daha kalın bir kaplama olduğu şeklinde yorumlanabilir.



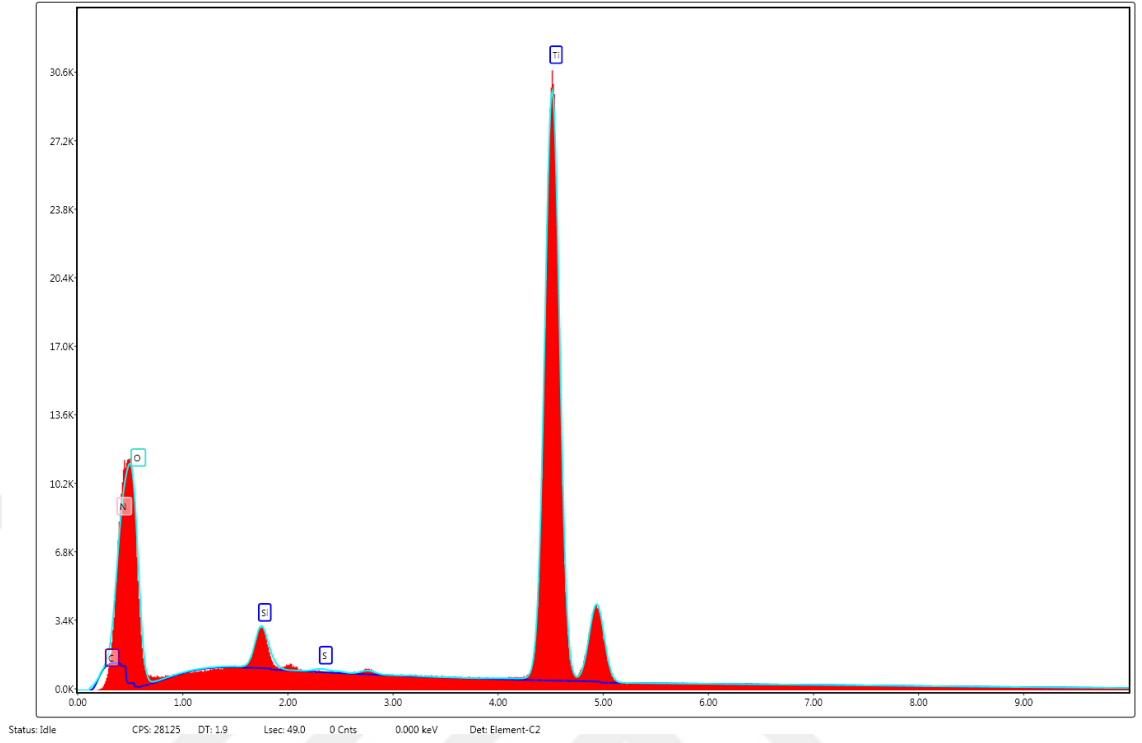
Şekil 4.12. Çok katlı kaplama yapılmış 1 numaralı numunenin EDS grafiği

Şekil 4.13’de, çok katlı kaplama yapılmış 2 numaralı numunenin EDS grafiği görülmektedir. 2 numaralı numunenin tek katlı kaplanmış yüzeyinin EDS grafiği ile karşılaştırıldığında silisyum pikinin daha şiddetli olduğu görülmekte ve kaplama kalınlığının arttığı anlaşılmaktadır. Sülfür pikinin de daha şiddetli görünmesi kaplama kalınlığının arttığını kanıtlamaktadır.



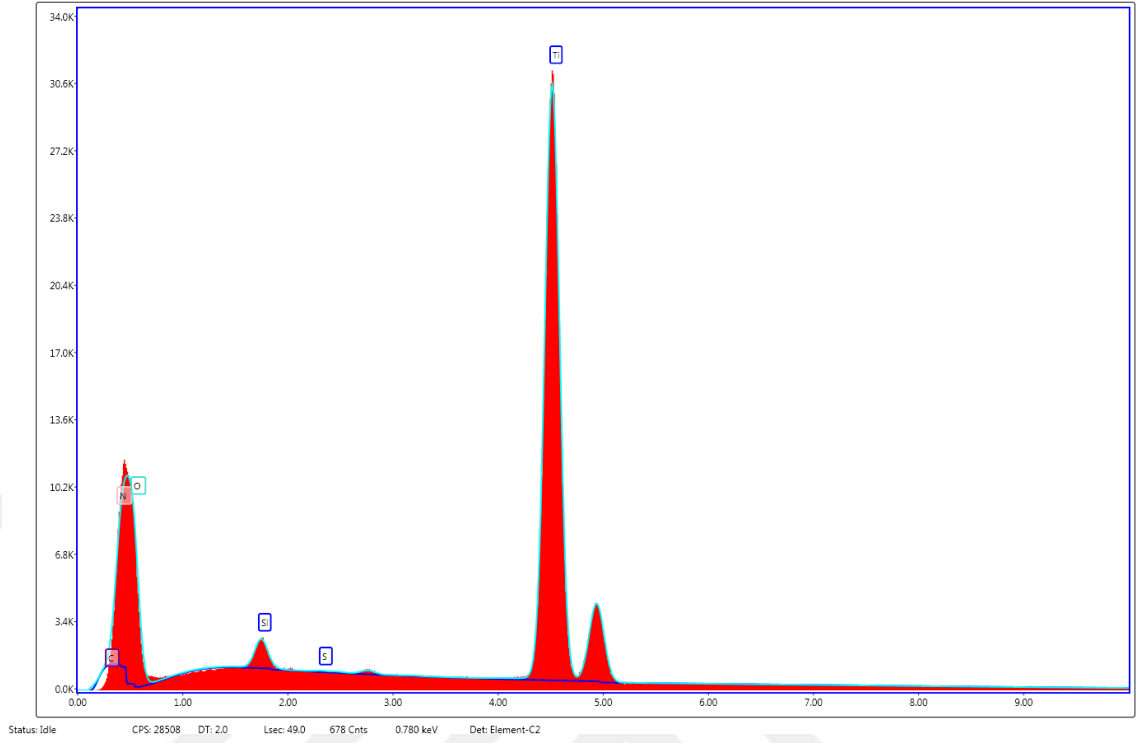
Şekil 4.13. Çok katlı kaplama yapılmış 2 numaralı numunenin EDS grafiği

Şekil 4.14’de çok katlı kaplama yapılmış 3 numaralı numunenin EDS grafiği görülmektedir. Yine kaplama kalınlığının artmasına bağlı olarak silisyum piki şiddetli görülmektedir.



Şekil 4.14. Çok katlı kaplama yapılmış 3 numaralı numunenin EDS grafiği

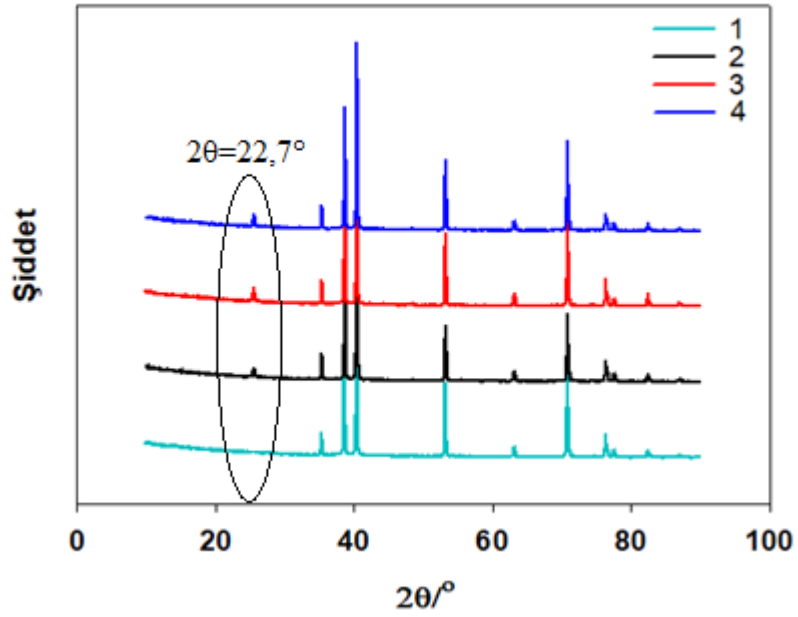
Şekil 4.15’de, çok katlı kaplama yapılmış 4 numaralı numunenin EDS grafiği görülmektedir. Burada silisyum piki diğer numunelerde de olduğu gibi güçlü çıkmış olup kaplama kalınlığının tek kat kaplama yapılmış yüzeye nazaran arttığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.15. Çok katlı kaplama yapılmış 4 numaralı numunenin EDS grafiği

4.4.3. XRD analizleri

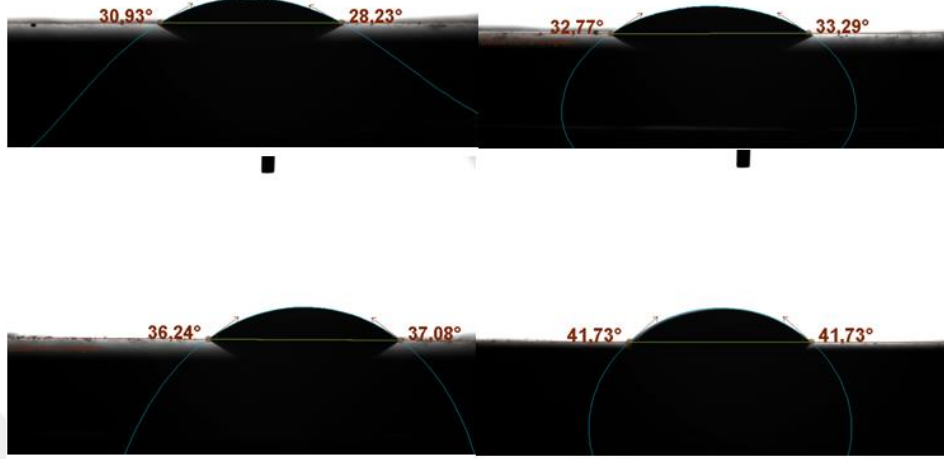
Şekil 4.11’de kaplama kalınlığının etkisini incelemek için üç defa dip-coating yapılarak elde edilen numunelere ait XRD analiz sonuçları görülmektedir. 1 numaralı numune keratinsiz kaplama 2 numaralı numune 0,021, 3 numaralı numune 0,042 ve 4 numaralı numune 0,063gr keratin kullanılarak yapılan kaplamalara aittir. Keratin, yaklaşık 20° ve 30° arasında düşük kristal dar piklere sahiptir. Şekil 4.9’da görüldüğü gibi keratine ait karakteristik $22,7^\circ$ piki keratin kaplama yapılan her numunede mevcuttur. Her numune TiO_2 için anataz fazında, (004) düzleminde $37,801^\circ$ ’de (105) düzleminde $53,891^\circ$ de (204) düzleminde $62,690^\circ$ de, rutil fazında ise (111) düzleminde 40° ’de pikler gözlenmiştir.



Şekil 4.16. 3 kat kaplama yapılmış 1,2,3,4 numaralı numunelerin XRD grafiği

4.4.4. Su temas açısı

Şekil 4.17’de çok katlı kaplama yapılmış 1, 2, 3 ve 4 numaralı numunelerin temas açısı ölçümleri görülmektedir. Bu çalışmada hidrofobik özellikte olan keratin hidrofilikleştirilip numunelerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Hazırlanan numuneler için yapılan temas açısı deneyleri sonucunda artan keratin miktarıyla sırasıyla $41,73^\circ$ $36,24^\circ$ $32,77^\circ$ $30,93^\circ$ olan temas açısının azaldığı ve hidrofilikliğin arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.17. Çok katlı kaplama yapılmış 1, 2, 3 ve 4 numaralı numunelerin temas açısı ölçümleri

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada ilk olara insan saçından hidrofilik karakterde keratin üretilmiştir. Protezlerde sıklıkla tercih edilen titanyumun biyouyumluluğu artırmak amacıyla Cp – Ti plakalar üzerinde anodik oksidasyon yöntemi kullanılarak nano boyutta TiO_2 porozlu yapısı oluşturulmuş ve sol jel yöntemi ile üzeri keratin esaslı silika jel kaplanmıştır. Keratin canlı yapısında bulunan doğal bir polimer olduğu için, canlı yapısına implante edilecek protez ve implantlarda bu kaplama ile vücuda hızlı uyum sağlama ve *osseointegrasyon* özelliği göstermesi beklenmektedir. Bu çalışma kapsamında yüzey kaplaması yapılarak yüzeyin karakterizasyonu incelenmiştir. Çalışmanın sonraki aşamasında ise in vitro ve in vivo deneyleri yapılarak biyouyumluluk özelliği ve *osseointegrasyon* hızı incelenecektir.

Keratin üretimi esnasında, kullanılacak olan saç numunesinin üretime başlanmadan önce, asit ile muamele edilerek keratin üretildikten ve bu keratine hidrofilik özellik kazandırıldıktan sonra ayrı ayrı infrared spektrumları çekilmiştir. Bu spektrumlarda, saçın yapısında bulunan disülfid bağlarının koptuğu, daha sonra uygulanan işlemler ile sülfonat gruplarının oluştuğu görülmüştür. Saçın yapısındaki disülfid bağlarının kopması ile keratin elde edilmiş, sülfonat gruplarının oluşması ile de keratin hidrofilik özellik kazanmıştır.

Protez ve implantlarda yüzeyde iyi bir *osseointegrasyon* gerçekleşmesi için porozlu yapı önem arz etmektedir. Bu amaçla dört taban malzeme üzerinde yaklaşık aynı boyutta nano TiO_2 tüpler oluşturularak SEM görüntüleri alınmıştır. Tek katlı keratin katkılı/katkısız silika jel ile kaplama yapıldıktan sonra tekrar sem görüntüleri alınarak karşılaştırma yapılmıştır. Bunun sonucunda keratin içermeyen silika jel kaplama yapılmış olan numune yüzeyinde zar gibi bir yapının nanotüplerin üzerini kapladığı görülmüştür. Farklı miktarlarda keratin içeren silika jel kaplamalarda da yüzey üzerinde tomurcuk gibi bir yapı olduğu ve solüsyon içerisindeki keratin miktarının artışına bağlı olarak yüzeyde keratin parçacıklarının olduğu görülmüştür. TiO_2 üzerine yapılan silika jel kaplamalarda yüzey porozluluğu kaybolmuş onun yerine yüzeyde tomurcuk gibi

yapılar ortaya çıkmıştır. Bu tarz yüzeyler ise osseointegrasyon açısından tercih edilen bir durum değildir.

Yapılan EDS analizlerinde silisyum ve sülfür çok düşük miktarlarda çıkmıştır. Bu durum silika jelin nano boyutta kaplanmasından ve solüsyonlara solüsyon hacmine nazaran eser miktarda keratin katkılanmasından kaynaklanmıştır.

Daha sonra aynı numuneler daha önce kaplandıkları solüsyonda üç kat daha kaplama yapılarak SEM, EDS, XRD analizleri ile su temas açısına bakılmıştır.

XRD analizi sonucunda hazırlanan numuneler için TiO_2 nin en aktif fazı olan anataza ait karakteristik pikler gözlenmiştir. Keratin 20° ve 30° arasında dar pikler veren bir kristal yapıya sahiptir. α -heliks ve β -sheet yapısına ait piklerden $2\theta=19,03^\circ$ α -heliks yapısı keratin katkılama yapılan her numunede görülmüştür. XRD analiz sonuçlarıyla TiO_2 için anataz fazı keratin için α -heliks yapısının başarıyla elde edildiğini söyleyebiliriz.

Kaplama kalınlığının artmasına bağlı olarak yüzeylerde daha homojen bir yapı elde edilmiş olup EDS analizlerinden silisyum miktarının arttığı görülmüştür. Bu üretilen yeni malzeme kullanılarak oluşturulacak protezlerde biyouyumluluğun artması beklenmektedir.

Temas açısı ölçümleri, yüzeyin ıslanabilirliğinin ve ara yüzey geriliminin bir göstergesi olarak, sıklıkla kullanılan deneysel bir ölçüttür. Pratik uygulamalarda ölçümü alınan açı değeri, görünür açı değeri olarak göz önüne alınır. Temas açısı ölçümleri yüzey üzerindeki damlanın, taban baz alınarak yüzeye yaptığı tanjant açısı olarak değerlendirilir. Yüzey üzerinde denge halinde olan damlanın, yüzeye yaptığı bu açı gözlemlenerek, yüzeyin hidrofobiklik ölçütü ve yüzey gerilimi hakkında fikir edinilebilir. Bu çalışmada Hidrofobik özellikte olan keratin hidrofilikleştirilerek temas açısı ölçülmüş ve temas açısının azalmasına bağlı olarak hidrofilikliğin arttığı gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Akkanat, Ö., 2016. Keratin temelli biyokompozit sentezi. Y.Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Akolkar, R., Wang, Y.M., Kuo, H.H., 2007. Kinetics of the electrolytic coloring process on anodized aluminium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 37, 291-296.
- Alwitt, R. S., 2002. Anodizing; *Electrochemistry Encyclopaedia* Boundary Technologies Inc: Northbrook, IL, USA.
- Amin, M.A., Rehim, S.S.A., Hassan, H.H., 2002. Galvanostatic anodization of pure Al in some aqueous acid solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 32, 1257-1264.
- Anonim. 2006. Web sitesi: <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/metals/8E.pdf>. Erişim Tarihi: 27.06.2017.
- Anonim. 2006. Web sitesi: <http://www.turkseramik.com/index.php?topic=163.0>. Erişim Tarihi: 28/06/2017.
- Anonim. 2006. Web sitesi: <https://blog.aku.edu.tr/evcin/files/2016/09/giris.pdf>. Erişim Tarihi: 28/06/2017.
- Anonim. 2010. Web sitesi: <http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-a02-anodizing.htm>. Erişim Tarihi: 10/06/2017.
- Anonim. 2014. Web sitesi: <https://onedio.com/haber/bilimin-hala-aciklayamadigi-20-iliginc-olay-418913>. Erişim Tarihi: 28/06/2017.
- Arslan, T.S., 2017. Keratin temelli iskele üretimi ve doku mühendisliği uygulamaları için etkinliğinin değerlendirilmesi. Y.Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- Aurobind, S.V., Amirthalingam, K.P., Gomathi, H., 2006. Sol-gel based surface modification of electrodes for electro analysis. *Advances in Colloid and Interface Science*, 121, 1–7.
- Black, J., Hastings G.W., 1998. *Handbook of biomaterials properties*. London UK: Chapman and Hall, London.
- Blanchard, C.R., Timmons, S.F., Smith, R.A., 2000. Keratin-Based Hydrogel for Biomedical Applications and Method of Production. United States Patent, US 6159496 A.
- Brinker, C.J., Scherer, G.W., 1989. *Sol- gel science- the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic, New York.
- Calrsson, L.V., Macdonald, W., Jacobsson, C.M., Albrektsson, T., 2004. *Osseointegration Principles in Orthopedics: Basic Research and Clinical Applications*. Biomaterials in Orthopedics, Ed: M.J. Yaszemski, D.J. Trantolo, K. Lewandrowski, V. Hasirci, D.E. Altobelli, D.L. Wise. United States of America: Marcel Dekker, USA, 223-240.
- Campbell, D.I., Duncan, W.J., 2014. The Effect of a Keratin Hydrogel Coating on Osseointegration: An Histological Comparison of Coated and Non-coated Dental Titanium Implants in an Ovine Model. *Journal of Maxillofacial and Oral Surgery*, 13 (2), 159-164.

- Casaletto, M.P., Ingo, G.M., Kaciulis, S., Mattogno, G., Pandolfi, L., Scavia G., 2001. Surface studies of in vitro biocompatibility of titanium oxide coatings. *Applied Surface Science*, 172, 167-177.
- Chen, J., Shi, Y., Wang, L., Yan, F., Zhang, F., 2006. Preparation and Properties of Hydroxyapatite Containing Titania Coating by Micro-arc Oxidation. *Materials Letters*, 60, 2538-2543.
- Clapsaddle, B.J., Sprehn, D.W., Gash, A.E., Satcher, Jr.J.H., Simpson, R.L., 2004. A versatile sol–gel synthesis route to metal–silicon mixed oxide nanocomposites that contain metal oxides as the major phase. *Journal of Non-Crystalline Solids* 350, 173–181.
- Copland, D.A., .Anthony, J.A., Helen, J.C., ,Wendy, L.A., Rachael, G., Bruce, E.M., Peter, A.S., 2006. Priming of semantic features in Parkinson’s disease. *Brain and Language*, 99, 100-101.
- Demri, B., Hage-Ali, M., Moritz, M., Kahn, J.L., Muster, D., 1997. Surface characterization of C/Ti-6Al-4V coating treated with ion beam. *Application Surface Science*, 108-245.
- Dilsiz, N., Akovalı G., 2002. Study of sol–gel processing for fabrication of low density alumina microspheres. *Materials Science and Engineering A*, 332, 91–96.
- Dyke, M.V., Ranch, F.O., 2009. Bioactive coating for medical devices. US 2009/0148488 A1.
- Edwards, H.G.M., Hunt, D.E., Sibley, M.G., 1998. FT-Raman Spectroscopic Study of Keratotic Materials: Horn, Hoof and Tortoiseshell. *Spectrochimica Acta Part A*, 54, 745–757.
- Fan, J., Yu, W., 2012. High Yield Preparation of Keratin Powder from Wool Fiber. *Fibers and Polymers*, 13 (8), 1044-1049.
- Fraczek, T., Olejnik, M., Tokarz, A., 2009. Evaluations of plasma nitriding efficiency of titanium alloys for medical applications. *Metalurgija*, 48 (2), 83-86.
- Freese, H., Volas, M.G., Wood, J.R., 2001. *Titanium in Medicine*. Ed: D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen. Springer: Berlin, 25-51.
- Furneaux, R.C., Gantois, G., Buyser, 1972. X. Anodized aluminium - The natural finish for designers and arcitects, TSC Surface Critical Products Ltd, Warwick, England. Germscheid, H.G., Geisler, R., US Patent, 3, 657, 77.
- Gan, L., Pilliar, R., 2004. Calcium Phosphate Sol-Gel-Derived Thin Films on Porous-Surfaced Implants for Enhanced Osteoconductivity. Part I: Synthesis and Characterization. *Biomaterials*, 25, 5303 p.
- Garcia, C., Cere, S., Duran, A., 2006. Bioactive coatings deposited on titanium alloys. *Journal of Non-crystalline Solids*, 352, 3488-3495.
- Gardella J.A.Jr., Hernandez de Gatica, N.L., 1996. The determination of structure and reactivity at the surfaces of materials used in biology: needs and requirements for electron and ion spectroscopy for surface analysis. *Journal of Electron Spectroscopy Related Phenomena*, 81 (3), 227-236.
- Grubbs, C.A., 2007. Anodizing of Aluminium and Surface Treatments. *Charlie Grubbs Consulting* 105, 397-412.
- He, G., Eckert, J., Dai, Q.L., Sui, M.L., Löser, W., Hagiwara, M., Ma, E., 2003. Nanostructured Ti-based Multicomponent Alloys with Potential for Biomedical Applications. *Biomaterials*, 24 (5), 115–200.

- Heimke, G., Stock D., 1984. Clinical application of ceramic osseo – or soft tissue – integrated implant. *Orthopedic Ceramic Implants*, 4, 1-19.
- Hench, L.L., 1991. Bioceramics: From Concept to Clinic. *Journal of the American Ceramic Society*, 74 (7), 1487–1510.
- Hrabe, N.W., 2010. Characterization of Cellular Titanium for Biomedical Applications, Doctor of Philosophy, University of Washington.
- Huang, J.C., Ni, Y.J., Wang, Z.C., 2010. Preparation of Hydroxyapatite Functionally Gradient Coating on Titanium Substrate Using a Combination of Electrophoretic Deposition and Reaction Bonding Process. *Surface and Coating Technology*, 204, 3387–3392.
- Iler, R. K., 1979. The chemistry of silica. Wiley, New York.
- Jacobs, J.J., Gilbert, J.L., Urban, R.M., 1998. Corrosion of metal orthopaedic implants. *Journal of Bone and Joint Surgery*, 80, 268-282.
- Jones, R.W., 1989. *Fundamental Principles of Sol-Gel Technology*. The Institute of Metals, London.
- Joy, M., Lewis, D.M., 1991. The use of Fourier transform infra-red spectroscopy in the study of the surface chemistry of hair fibres. *International Journal of Cosmetic Science*, 13, 249–261.
- Juodzbalsys, G., Sapragoniene, M., Wennerrberg, A., 2003. New Acid Etched Titanium Dental Implant Surface. *Stomatologija, Baltic Dental and Maxillofacial Journal*, 5, 101-105.
- Keskin, Z., 2015. Keratin içeren bakteriyel selüloz tabanlı yeni bir kompozit biyomalzeme üretimi, karakterizasyonu ve biyoyapay deri geliştirilmesinde kullanım potansiyelinin araştırılması. Y.Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Kloskowski, A., Pilarczyk, M., Chrzanowski, W., 2010. Sol-Gel Technique—A Versatile Tool for Adsorbent Preparation. *Analytical Chemistry*, 40, 172–186.
- Kustas, F.M., Misra, M.S., 1992. Friction and Wear of Titanium Alloys. *Friction, Lubrication and Wear Technology*, Ed: S.D. Henry. United States of America:ASM International, USA, 1585-1598.
- Kwok, C.T., Wong, K., Cheng, F.T., Man, H.C., 2009. Characterization and Corrosion Behavior of Hydroxyapatite Coatings on Ti6Al4V Fabricated by Electrophoretic Deposition. *Application Surface Science*, 255, 6736–6744.
- Landolt, D., 2007. *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*. EPFL Press, 622 p, Lausanne Switzerland.
- Lausmaa, J., 1996. Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials. *Journal of Electron Spectroscopy Related Phenomena*, 81 (3), 343-361.
- Leyens, C., Peters, M., 2003. *Titanium and Titanium Alloys*, Wiley-VCH, 499 p, Köln, Germany.
- Li, W., Fries, D.P., Malik, A., 2004. Sol–gel stationary phases for capillary electro chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1044, 23–52.
- Locher, M., Romano, V., Weber, H.P., 2005. Rare-earth doped sol–gel materials for optical waveguides. *Optics and Lasers in Engineering*, 43, 341–347.
- Luo, T., Hao, S., Chen, X., Wang, J., Yang, Q., Wang, Y., Weng, Y., Wei, H., Zhou, J., Wang, B., 2016. Development and assessment of kerateine nanoparticles for use as a hemostatic agent. *Material Science and Engineering:C*, 63, 352–358.

- Macak, J.M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S., Schmuk, P., 2007. TiO₂ Nanotubes: Self-organized Electrochemical Formation, Properties and Applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11, 3-18.
- Maruszewski, K., Streck, W., Jasiorowski, M., 2003. Technology and Applications of Sol-Gel Materials. *Radiation Effects & Defects in Solids*, 158, 439-450.
- Meyer, S., Gorges, R., Kreisel, G., 2004. Preparation and characterisation of titanium dioxide films for catalytic applications generated by anodic spark deposition. *Thin Solid Films*, 450, 276-281.
- Miney, P.G., Colavita, P.E., Schiza, M.V., Priore, R.J., Haibach, F.G., Myrick, M.L., 2003. Growth and Characterization of a Porous Aluminum Oxide Film Formed on an Electrically Insulating Support. *Electrochem solid state Lett.*, 6 (10), B42-B45.
- Mohan, N., Dormer, N.H., Caldwell, K.L., Key, V.H., Berkland, C.J., Detamore, M.S., 2011. Continuous gradients of material composition and growth factors for effective regeneration of the osteochondral interface. *Tissue Engineering Part:A*, 17 (21-22), 2845-2855.
- Montanaro, L., Campoccia, D., Arciola, C.R., 2008. Nanostructured materials for inhibition of bacterial adhesion in orthopedic implants: a minireview. *International Journal of Artificial Organs*, 31, 771-776.
- Moroni, A., Caja, V.L., Egger, E.L., Trinchese, L., Chao, E.Y.S., 1994. *Biomaterials*, 15, 926 p.
- Mota, R.O., Liu, Y., Mattos, O.R., Skeldon, P., Thompson, G.E., 2008. Influences of ion migration and electric field on the layered anodic films on Al-Mg alloys. *Corrosion Science*, 50, 1391-1396.
- Murugan, R., Ramakrishna, S., 2005. Development of nanocomposites for bone grafting. *Composites Science and Technology*, 65 (15,16), 2385-2406.
- Nguyen, H.Q., Deporter, D.A., Pilliar, R.M., Valiquette, N., Yakubovich, R., 2004. *Biomaterials*, 25, 865 p.
- Niinomi, M., 2002. Recent metallic materials for biomedical applications. *Metallurgical and Materials Transactions*, 33A, 477-486.
- Paital, S., Dahotre, N., 2009. Calcium Phosphate Coatings for Bio-Implant Applications: Materials, Performance Factors and Methodologies. *Materials Science and Engineering R*, 66, 1-70.
- Pierre, A., C., 1998. *Introduction to Sol-Gel Processing*. Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London.
- Pourhashem, S., Afshar, A., 2014. Double layer bioglass-silica coatings on 316L stainless steel by sol-gel method. *Seramics International*, 40, 993-1000.
- Rack, H.J. and Qazi, J.I., 2006. Titanium alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*, 26, 1269-1277.
- Ratner, B.D., 1993. New ideas in biomaterials science--a path to engineered biomaterials. *J Biomed Res*, 27 (7), 837-50.
- Ratner, B.D., 2004. *Biomaterials Science: An Introduction To Materials In Medicine*. Elsevier Academic Press, 473 p, Alabama, USA.
- Renghini, C., Girardin, E., Fomin, A.S., Manescu, A., Sabbioni, A., Barinov, S.M., Komlev, V.S., Albertini, G., Fiori, F., 2008. Plasma sprayed hydroxyapatite

- coatings from nanostructured granules. *Material Science and Engineering:B*. 152 (1-3), 86-90.
- Reynolds, L.A., Tansey, E.M., 2006. Early development of total hip replacement. London.
- Rizzo, N.V., Gardner, K.H., Walls, D.J., Keiper-Hrynko, N.M., Ganzke, T.S., Hallahan, D.L., 2006. Characterization of the structure and composition of gecko adhesive setae. *Journal of the Royal Society Interface*, 3 (8).
- Saul, J.M., Ellenburg, M.D., Guzman, R., Dyke, M.V., 2011. Keratin hydrogels support the sustained release of bioactive ciprofloxacin. *Society for Biomaterials*, 98, 544-553.
- Siouffi, A.M., 2003. Silica gel-based monoliths prepared by the sol-gel method: facts and figures. *Journal of Chromatography A*, 1000, 801-818.
- Tengvall, P., and Lundstrom, I., 1992. Physico-chemical considerations of titanium as biomaterials. *Clinic. Mater.*, 9, 115-134.
- Thitinun, S., Thanabodeekij, N., Jamieson, A.M., 2003. Sol-gel processing of spiro-silicates. *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 417-427.
- Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y., 2013. General principles of sol-gel. *Journal of Engineering and Natural Science*, 31, 456-476.
- Tung, W.S., Daoud, W.A., 2010. Self-cleaning surface functionalisation of keratins: effect of heat treatment and formulation preparation time on photocatalysis and fibres mechanical properties. *Surface Engineering*, 26 (7), 525-531.
- Tung, W.S., Daoud, W.A., Leung, S.K., 2009. Understanding photocatalytic behavior on biomaterials: Insights from TiO₂ concentration. *Journal of colloid and interface science*, 339 (2), 424-433.
- Vogler, E.A., 1996. On the biomedical relevance of surface spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy Related Phenomena*, 81, 237-247.
- Wennerberg, A., 1996. On surface roughness and implant incorporation. Sweden: Biomaterials/Handicap Research; Institute of Surgical Sciences, Göteborgs Universitet.
- Wojciechowska, E., Rom, M., Włochowicz, A., Wysocki, M., Wesełucha-Birczynska, A., 2004. The use of Fourier transform-infrared (FTIR) and Raman spectroscopy (FTR) for the investigation of structural changes in wool fibre keratin after enzymatic treatment. *Journal of Molecular Structure*, 704, 315-321.
- Wright, J.D., Sommerdijk, N.A.J.M., 2001. Sol-gel materials: chemistry and applications. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam.
- Xingzhao, D., Ju, L., Zhenzhong, Q., 1995. Effect of hydrolysis catalysts on structural evaluation of sol- gel derived titania nanocrystalline powders. *Chinese Physics Letters*, 12, 2- 123.
- Yang, B., Uchida, M., Kim, H.M., Zhang, X., Kokubo, T., 2004. Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation of treatment. *Biomaterials*, 25, 1003-1010.
- Yarlagadda, P.K., Chandrasekharan, M., Shyan, J.Y., 2005. Recent advances and current developments in tissue scaffolding. *Biomedical and Material Engineering*, 15 (3), 159-177.
- Ye, H., Liu, X., Hong, H., 2009. Cladding of Titanium of Titanium/Hydroxapatite Composites onto Ti6Al4V for Load-Bearing Implant Applications. *Materials Science and Engineering C*, 29 (6), 2036-2044.

- Zabova, H., Sobek, J., Cirkva, V., Solcova, O., Kment, S., Hajek, M., 2009. Efficient preparation of nanocrystalline anatase TiO₂ and V/TiO₂ thin layers using microwave drying and/or microwave calcinations technique. *Journal of Solid State Chemistry* 182, 3387–3392.
- Zhu, X., Chen, J., Scheideler, L., R. Reichl, R., Geis-Gerstorfer, J., 2004. Effects of topography and composition of titanium surface oxides on osteoblast responses. *Biomaterials*, 25, 4087-4103.
- Znaidi, L., 2010. Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering B*, 174, 18–30.



ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Erzurum’da doğdu. İlköğretim ve orta öğretim eğitimlerini Erzurum’da aldı. 2006 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Matematik Bölümü’ne başladı. 2008 yılında bu bölümden ayrılarak aynı yıl Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümüne başlayarak 2012 yılında bu bölümden mezun oldu. 2013 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda, 2014 yılında da Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı.