

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**TETRASİKLİN GİDERİMİNDE MANYETİK İTRİYUM ALJİNAT
BONCUKLARIN KULLANIMI**

Büşra GEZER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
STRATEJİK HAMMADDELER VE İLERİ TEKNOLOJİ UYGULAMALARI
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Doç. Dr. Nagihan KARAASLAN AYHAN

TUNCELİ – 2025

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**TETRASİKLİN GİDERİMİNDE MANYETİK İTRİYUM ALJİNAT
BONCUKLARIN KULLANIMI**

Büşra GEZER
(210090020)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
STRATEJİK HAMMADDELER VE İLERİ TEKNOLOJİ UYGULAMALARI
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Doç. Dr. Nagihan KARAASLAN AYHAN

TUNCELİ - 2025

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

TETRASİKLİN GİDERİMİNDE MANYETİK İTRİYUM ALJİNAT
BONCUKLARIN KULLANIMI

Büşra GEZER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
STRATEJİK HAMMADDELER VE İLERİ TEKNOLOJİ UYGULAMALARI
ANABİLİM DALI

Bu tez 07/01/2025 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

İmza	İmza	İmza
Doç. Dr. Murat TOPAL (Munzur Üniversitesi)	Doç. Dr. Nagihan KARAASLAN AYHAN (Munzur Üniversitesi)	Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem ER ÇALIŞKAN (Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi)
BAŞKAN	DANIŞMAN	ÜYE

Bu tez, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Stratejik Hammaddeler ve İleri Teknoloji Uygulamaları Anabilim Dalı'nda hazırlanmıştır.

Prof. Dr. Altuğ KAZAR
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Munzur Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: YLMUB023-11

NOT: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı “Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu”ndaki hükümlere tabidir.

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

İmza

Büşra GEZER

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez sürecim boyunca beni yönlendiren, değerli bilgilerini ve deneyimlerini benimle paylaşan ve bana yardımcı olabilmek için elinden geleni yapan değerli danışman hocam Doc. Dr. Nagihan KARAASLAN AYHAN'a çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca desteğini, yardımlarını ve tecrübesini esirgemeyen Seda ŞEKER'e teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve desteğini esirgemeyen sevgili eşim Mehmet Fatih GEZER'e ve beni bugünlere sevgi ve saygı kelimelerinin anlamlarını bilecek şekilde yetiştirerek getiren ve benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen bu hayattaki en büyük şansım olan aileme de sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasını YLMUB023-11 numaralı tez projesi ile maddi olarak destekleyen Munzur Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkürlerimi sunarım.

Büşra GEZER
TUNCELİ-2025

İÇİNDEKİLER

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
TABLOLAR LİSTESİ	VII
RESİMLER LİSTESİ	VIII
SEMBOLLER LİSTESİ	IX
KISALTMALAR LİSTESİ	X
ÖZET	XII
ABSTRACT	XIII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Antibiyotikler	2
1.2. Antibiyotik Kaynakları ve Çevresel Etkileri	3
1.3. Tetrasiklin Antibiyotikleri	4
1.3.1. Tetrasiklinler.....	5
1.4. Tetrasiklin Gideriminde Kullanılan Yöntemler.....	6
1.4.1. Adsorpsiyon	6
1.4.1.1. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	7
1.4.2. Adsorban özellikleri	8
1.4.2.1. Aljinat	8
1.5. Nadir Toprak Elementleri.....	9
1.5.1. İtiryum	10
1.6. Literatürde Tetrasiklin Giderimi ile İlgili Yapılan Bazı Çalışmalar.....	10
2. MATERYAL ve METOT	13
2.1. Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler.....	13
2.2. Tetrasiklinin Standart Çözeltilerinin Hazırlanması	13
2.3. Manyetik İtiryum Aljinat (m@Y/Alg) Boncukların Hazırlanması Hazırlanması.....	14
2.4. m-Y@Alg Boncukların Karakterizasyonu	14
2.5. Tetrasiklinin Adsorpsiyon Çalışmaları.....	15
2.6. İzoterm Modellerinin Oluşturulması	15
2.7. Kinetik Modellerinin Oluşturulması.....	16
2.8. m-Y@Alg Boncukların Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları	16
2.9. Farklı Su Örneklerine Tetrasiklin Uygulaması.....	16
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	17
3.1. Manyetik Fe ₃ O ₄ , Alg ve m-Y@Alg Boncukların FTIR Analizleri	17
3.2. Manyetik Fe ₃ O ₄ , Alg ve m-Y@Alg Boncukların SEM-EDX Analizleri	17
3.3. Manyetik Fe ₃ O ₄ , Alg ve m-Y@Alg Boncukların TGA Analizleri.....	17
3.4. Tetrasiklin Adsorpsiyon Çalışmaları	20
3.4.1. pH'ın etkisi	21
3.4.2. Temas süresinin etkisi	22
3.4.3. m-Y@Alg boncuk miktarının etkisi	23
3.4.4. Başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunun etkisi.....	25
3.4.5. Sıcaklığın etkisi	25
3.5. Adsorpsiyon İzotemleri	26
3.6. Adsorpsiyon Kinetikleri	29
3.7. Adsorpsiyon Termodinamikleri.....	31
3.8. m-Y@Alg Boncukların Yeniden Kullanılabilirliği	32

3.9. Farklı Su Örneklerine Tetrasiklin Uygulaması.....	33
3.10. Literatürdeki Bazı Çalışmalar ile m-Y@Alg Boncukların Karşılaştırılması	34
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	36
5. KAYNAKLAR.....	38
ÖZGEÇMİŞ	



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Tetrasiklinin moleküler yapısı.....	5
Şekil 2.1. m-Y@Alg boncukların hazırlanması.....	14
Şekil 3.1. (a) Manyetik Fe ₃ O ₄ (b) Alg (c) m-Y@Alg boncukların FTIR spektrumları	18
Şekil 3.2. (a) Manyetik Fe ₃ O ₄ (b) Alg (c) m-Y@Alg boncukların SEM görüntüleri ve EDS spektrumları.....	19
Şekil 3.3. m-Y@Alg boncukların EDS haritalama görüntüleri.	19
Şekil 3.4. (a) Manyetik Fe ₃ O ₄ (b) Alg (c) m-Y@Alg boncukların TGA analizleri.....	20
Şekil 3.5. Tetrasiklinin kalibrasyon grafiği.....	21
Şekil 3.6. pH'nın tetrasiklin giderimine etkisi (t:80 dk, m:10 mg, C ₀ :10 mg/L, T:25 °C.....	22
Şekil 3.7. Temas süresinin tetrasiklin giderimine etkisi (pH:5, m:10 mg, C ₀ :10 mg/L, T:25 °C).....	23
Şekil 3.8. m-Y@Alg boncuk miktarının tetrasiklin giderimine etkisi (pH:5, t:80 dk, C ₀ :10 mg/L, T: 25 °C).....	23
Şekil 3.9. Başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunun giderime etkisi (pH:5, t:80 dk, m:10 mg, T: 25 °C)	24
Şekil 3.10. Sıcaklığın tetrasiklin giderimine etkisi (pH:5, t:80 dk, m:10 mg, C ₀ :5 mg/L)	26
Şekil 3.11. m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklinin adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm grafiği.....	28
Şekil 3.12. m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklinin adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm grafiği.....	28
Şekil 3.13. m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklinin adsorpsiyonu için sözde birinci derece kinetik model grafiği.....	30
Şekil 3.14. m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklinin adsorpsiyonu için sözde ikinci derece kinetik model grafiği.....	30
Şekil 3.15. m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklinin adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik model grafiği.....	30
Şekil 3.16. m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklinin adsorpsiyonu için lnk değerlerinin 1/T ile değişim grafiği.....	32
Şekil 3.17. m-Y@Alg boncukların yeniden kullanılabilirliği.....	33

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Tetrasiklinin kimyasal özellikleri.....	13
Tablo 3.1. Manyetik Fe_3O_4 , Alg ve m-Y@Alg boncukların FTIR spektrum pikleri.....	17
Tablo 3.2. m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklin adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich grafiklerden hesaplanan izoterm parametreleri	29
Tablo 3.3. m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklin adsorpsiyonu için sözde birinci derece, sözde ikinci derece ve partikül içi difüzyon grafiklerden hesaplanan kinetik parametreleri.....	31
Tablo 3.4. Tetrasiklin gideriminde aljinat içerikli bazı adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri	35

RESİMLER LİSTESİ

- Resim 2.1.** Tetrasiklin çözeltisinin en iyi adsorpsiyon koşullarında m-Y@Alg boncuklar ile adsorpsiyon öncesi ve sonrası görünümü.....26



SEMBOLLER LİSTESİ

C_0	: Başlangıç konsantrasyonu
C_t	: t anındaki konsantrasyon
C_e	: Denge anındaki konsantrasyon
q_e	: Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi
q_t	: t anındaki adsorpsiyon kapasitesi
m	: Adsorban miktarı
V	: Çözelti hacmi
$\%R$	: Boya giderim verimi
q_m	: Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi
b	: Adsorpsiyon kabiliyeti
K_f	: Freundlich sabiti
n	: Freundlich adsorpsiyon sabiti
t	: Zaman
T	: Sıcaklık
k_1	: Sözde birinci mertebeden kinetik hız sabiti
k_2	: Sözde ikinci mertebeden kinetik hız sabiti
k_i	: İç difüzyon sabiti
R	: İdeal gaz sabiti
ΔG^0	: Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH^0	: Entalpi değişimi
ΔS^0	: Entropi değişimi

KISALTMALAR LİSTESİ

m-Y@Alg	: manyetik İtiryum aljinat
UV-Vis	: UV-visible spektrofotometre
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
SEM -EDS	: Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı spektroskopi
TGA	: Termogravimetrik Analiz



ÖZET

Bu çalışmada manyetik Fe_3O_4 ve aljinat ile nadir toprak elementlerinden itriyum (Y) kullanılarak manyetik itriyum aljinat (m-Y@Alg) boncuklar hazırlandı. m-Y@Alg boncukların oluşumu için Y elementi çapraz bağlayıcı olarak kullanıldı. Hazırlanan bu boncukların tetrasiklin gideriminde kullanımı araştırıldı. Bu amaçla en iyi adsorpsiyon koşulları belirlendi ve bu koşullar pH:5, temas süresi (t):80 dk, m-Y@Alg boncuk miktarı (m):10 mg, başlangıç tetrasiklin konsantrasyonu (C_0):5 mg/L, sıcaklık (T):25 °C'dir. Belirlenen en iyi adsorpsiyon koşullarında adsorpsiyon izotermi, kinetik ve termodinamik çalışmaları gerçekleştirildi. Adsorpsiyon sürecinin tek katmanlı Langmuir izotermiyle uyumlu olduğu ve m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklinin adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 16.24 mg/g olduğu hesaplandı. Adsorpsiyon kinetiğinin sözde ikinci dereceye kinetik modele uyumlu olduğu ve parçacık içi difüzyon ile adsorpsiyon süreci açıklandı. Adsorpsiyon reaksiyonunun doğasının kendiliğinden, endotermik ve artan rastgeleliğe sahip olduğu adsorpsiyon termodinamik çalışmalarında belirlendi. m-Y@Alg boncukların yeniden kullanılabilirliği 15 ardışık adsorpsiyon/desorpsiyon çalışmasında test edildi ve etkin bir şekilde bu boncukların kullanılabildiği belirlendi. Özetle, basit hazırlanması, tekrar kullanım imkânı ve doğal olması gibi avantajlara sahip m-Y@Alg boncukların tetrasiklin adsorpsiyonunda etkin olduğu belirlendi.

Anahtar kelimeler: Tetrasiklin, adsorpsiyon, manyetik, itriyum, aljinat

ABSTRACT

Use of Magnetic Yttrium Alginate Beads for Tetracycline Removal

In this study, magnetic yttrium alginate (m-Y@Alg) beads were prepared using magnetic Fe_3O_4 and alginate and rare earth element yttrium (Y). Y element was used as a crosslinker for the formation of m-Y@Alg beads. The use of these prepared beads in tetracycline removal was investigated. For this purpose, the best adsorption conditions were determined, and these conditions were pH:5, contact time (t):80 min, m-Y@Alg bead amount (m):10 mg, initial tetracycline concentration (C_0):5 mg/L, temperature (T):25 °C. Adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic studies were carried out under the determined best adsorption conditions. The adsorption process was found to be compatible with the single-layer Langmuir isotherm and the maximum adsorption capacity for the adsorption of tetracycline by m-Y@Alg beads was calculated as 16.24 mg/g. The adsorption kinetics were found to be consistent with the pseudo-second-order kinetic model and the adsorption process was explained by intraparticle diffusion. The nature of the adsorption reaction was determined to be spontaneous, endothermic and increasingly random in adsorption thermodynamic studies. The reusability of m-Y@Alg beads was tested in 15 consecutive adsorption/desorption studies and it was determined that these beads could be used effectively. In summary, it can be stated that m-Y@Alg beads, which have advantages such as simple preparation, reusability and naturalness, are effective in tetracycline adsorption.

Keywords: Tetracycline, adsorption, magnetic, yttrium, alginate

1. GİRİŞ

Antibiyotikler, insanlarda, hayvanlarda ve bitkilerde belirli hastalıkların önlenmesi ve tedavisinde kullanılan ilaçlar olarak bilinir (Yesilova ve ark., 2018). Tıpta ve veterinerlikte kullanılan antibiyotik ilaçlar mantar, bakteri, virüs gibi mikroorganizmaların gelişmesini baskılar ya da ortadan kaldırır. Bir antibiyotik türü olan tetrasiklinler, insan hastalıklarının tedavisinde ve hayvanlarda hastalıkların tedavisi için hayvan yemlerine katlandırılarak kullanılır (Karalı, 2020). Bu antibiyotik genellikle insanlar ve hayvanlarda sindirim sırasında zayıf emilimlerinden dolayı bir değişime uğramadan dışkı veya idrarla çevreye salınır ve su kirliliğine önemli ölçüde neden olur (Arslantaş, 2022; Algherbawi, 2022). Dünyada en yaygın şekilde kullanılan antibiyotikler tetrasiklin, oksitetrasiklin, klortetrasiklin olarak bilinir (Yesilova ve ark., 2018). Çevresel kirliliğe sebep olan antibiyotikler atık sular, yeraltı sularında, yüzey sularında, nehir sularında, akarsularda ve göllerde tespit edilmiştir (Kummerer, 2009a; Christian ve ark., 2003, Göbel ve ark., 2004, Kummerer, 2009b). Sulara antibiyotikler biyolojik etkileri nedeniyle çevre ve insan sağlığı açısından büyük risk oluşturmaktadır (Arslantaş, 2022; Xu ve Li, 2010; Blackwell ve ark., 2007). Küresel ısınma ile özellikle temiz su kaynaklarının azalmasından dolayı atık sulara bulunabilecek ilaç, boya, metal gibi kirliliklerin temizlenmesi bu suların sulama veya farklı amaçlar için kullanımına imkân sağlanması gerekir. İlaç kalıntısı olarak kirliliğe önemli derecede neden olan tetrasiklinlerin atık sulara uzaklaştırılması için koagülasyon, sedimantasyon, biyolojik arıtma ve oksidasyon yöntemleri gibi farklı yöntemler kullanılabilir, ancak adsorpsiyon yöntemi ile sulu ortamlardan tetrasiklini ayırmak bu yöntemlere kıyasla yüksek verimliliği, kolaylığı, güvenilirliği ve düşük maliyetli olması nedeniyle tercih edilmektedir (Yan ve ark., 2024; Algherbawi, 2022). Adsorpsiyon yönteminde, adsorplayıcı bir katı madde yüzeyinde kimyasal maddelerin tutunması ile ayırma sağlanır. Doğal ve yapay olmak üzere farklı adsorbanlar kullanılmakta olup özellikle adsorban seçiminde kitosan, aljinat, selüloz ve zeolit gibi doğal adsorbanlar son yıllarda kullanılmaktadır (Li ve ark., 2024; Niaei ve Rostamizadeh, 2020; Topal ve Topal, 2020; Su ve ark., 2020; Yang ve ark., 2024; Al-Salihi ve ark., 2023; Said ve ark., 2024; Liu ve ark., 2020; Chen ve ark., 2022; Luo ve ark., 2021; Zheng ve ark., 2024; Zou ve ark., 2022; Guo ve ark., 2017; Wang ve ark., 2020). Bu adsorbanlar; biyobozunur olması, kolay bulunabilir, toksik olmaması, düşük maliyetli ve çevre dostu olması gibi nedenlerden dolayı tercih edilir. Aljinat, aljinik asitin bir tuzu olan alglerden elde edilen doğal bir polimerdir. Bu polimer

adsorban amaçlı çok değerlikli katyonlar ile reaksiyona girmesi nedeniyle biyopolimerlerin, boncukların veya filmlerin eldesinde kullanılır (Trifi ve ark., 2020; Safdarian ve Javanbakht, 2024; Munagapati ve ark., 2023; Inal ve Erduran, 2015; Verma ve ark., 2020). Çok değerlikli katyonlara sahip olan nadir toprak elementleri (NTE) ile hazırlanan aljinat bazlı adsorbanlar, atık sulardaki boyaların, florür iyonlarının, fosfatların gideriminde kullanıldığı bildirilmiştir (Ayhan, 2024; Seker ve Ayhan, 2023; Feng ve ark., 2022; Li ve Yin, 2021; Kosari ve Sepehrian, 2017; Huo ve ark., 2011; Wei ve ark., 2022).

Bu çalışmada manyetik Fe_3O_4 ve aljinat ile nadir toprak elementlerinden itriyum (Y) kullanılarak manyetik itriyum aljinat (m-Y@Alg) boncuklar hazırlandı. m-Y@Alg boncukların oluşumu için Y elementi çapraz bağlayıcı olarak kullanıldı. Hazırlanan bu boncukların tetrasiklin gideriminde kullanımı araştırıldı. Bu amaçla adsorpsiyon koşullarından pH, temas süresi, m-Y@Alg boncuk miktarı, başlangıç tetrasiklin konsantrasyonu ve sıcaklık koşulları incelendi ve tetrasiklinin giderimi için en iyi adsorpsiyon koşulları belirlendi. Belirlenen en iyi adsorpsiyon koşullarında adsorpsiyon izotermi, kinetik ve termodinamik çalışmaları gerçekleştirildi. m-Y@Alg boncukların tekrar kullanılabilirliği ve farklı su örneklerinde uygulaması incelendi ve değerlendirildi.

1.1. Antibiyotikler

Belirli hastalıkların önlenmesi ve tedavisinde insanlar, hayvanlar ve bitkiler için kullanılan antibiyotikler, tıpta ve veterinerlikte mantar, bakteri, virüs gibi mikroorganizmaların gelişmesini baskılar ya da ortadan kaldırır (Yesilova ve ark., 2018). Antibiyotiklerin farklı çeşitleri insanlarda, bitkilerde ve hayvanlarda enfeksiyonları tedavi etmek ve önlemek için kullanılmasıyla beraber gıda katkı maddeleri olarak gıda üretimiyle ilgili faaliyetlerde hayvanların büyümesini ve beslenme verimliliğini artırmak içinde kullanılmaktadır (Conde-Cid ve ark., 2020). Ölüm ve hastalık oranlarında önemli bir azalmaya katkıda bulunan antibiyotiklerin özellikle veteriner hekimliğinde kullanılması nedeniyle çevreye yayılan ilaç kalıntıları halk sağlığı için önemli riskler oluşturabilmektedir (Conde-Cid ve ark., 2020; Du ve ark., 2012). Antibiyotiklerin birçoğunun canlılar tarafından idrar, gaita ve gübre ile vücuttan atıldığı ve bunların bir sonucu olarak kanalizasyonlara, yüzey sularına, tarımsal atık sulara ve içme sularına karıştığı bilinir. Evsel, endüstriyel, tarımsal gibi başka kullanımlar sonucunda kirlenmiş, özelliklerini kısmen veya tamamen kaybetmiş sular atık su olarak tanımlanır ve bu sulara bulunan antibiyotikler canlı mikro

organizmaların ölümüne neden olurlar (Doğan, 2019). Alexander Fleming tarafından 1928’de “penisilin” keşfedilmesiyle birlikte ilk antibiyotik dönemi başlamıştır (Topal ve ark., 2015). Laboratuvarda yapay olarak meydana getirilen antimikrobik de denilebilen ilaçlara antibakteriyel, doğal olanların laboratuvar da güçlendirilmesi ile meydana gelen ilaçlara semisentetik antibiyotik olarak ifade edilir (Sanderson ve ark., 2004). Antibiyotikler kimyasal yapılarına, etki güçlerine ve etki mekanizmalarına göre sınıflandırılırlar (Güngördü, 2018).

Kimyasal yapılarına göre antibiyotikler; sülfonamidler, laktam grubu, tetrasiklin grubu, kinolon grubu, makrolid grubu ve diğer antibiyotiklerdir (Kummerer, 2009a).

Etki güçlerine göre antibiyotikler; bakteriyostatikler ve bakterisidler olarak incelenir. Bakteriyostatikler; bakteri hücrelerinin üremesini ya da gelişmesini önleyerek vücutta bulunan koruma mekanizmaları tarafından yok edilirler. Tetrasiklinler, kloramfenikol, makrolitler, sülfonamidler, mikonazol-fungustatikler bakteriyostatik antibiyotiklerdir. Bakterisidler, bakteri hücrelerini direkt olarak yok eden antibiyotiklerdir. Penisilinler, aminoglikozitler, sülfonamidler, florokinolonlar, vankomisin, amfoterisin-fungusitler bakterisid antibiyotiklerdir (Güngördü, 2018).

Etki mekanizmalarına göre antibiyotikler; B-laktam antibiyotikler, glikopeptid antibiyotikler gibi antibiyotikler bakteri hücre duvar sentezini kontrol altına alarak ve otolitik enzimlerini aktifleştirerek inhibisyonu gerçekleştirir. Polimiksinler gibi antibiyotikler sitoplazma membran geçirgenliğini bozarak inhibisyonu gerçekleştirir. Aminoglikozidler, tetrasiklinler, kloramfenikol ve makrolid gibi antibiyotikler bakteri ribozomlarında protein sentezini engelleyerek inhibisyon gerçekleştirir. Kinolonlar, rifamisin, nitrofurantoin gibi antibiyotikler nükleik asit sentezini inhibe ederek inhibisyonu gerçekleştirir. Sülfonamidler gibi antibiyotikler kimyasal yapılarındaki benzerlik ile metabolizmanın bozunması sonucu inhibisyonu gerçekleştirir (El Salabi, 2011).

1.2. Antibiyotik Kaynakları ve Çevresel Etkileri

Hem insanlar hem veterinerler tarafından hayvanlar için oldukça fazla kullanılan antibiyotikler, farklı kaynaklar yoluyla doğaya karışmaktadır. İlaç sanayi, hastaneler, sağlık ocakları, evsel atık sular, kümes, çiftlik hayvanları ve balık çiftlikleri antibiyotiklerin doğaya salınmasına neden olan kaynaklardandır. İnsanlar tarafından kullanılan antibiyotik ilaçlar, vücutta üre ve dışkıyla ile atılmasıyla birlikte fazla ilaçlarında doğrudan

kanalizasyona atılmasıyla antibiyotikler doğaya salınırlar. Bunun sonucunda oluşan atık suların arıtma tesisinden çıkan çamurların tarlaya serilmesi ile mikroorganizmalar ve yararlılar olumsuz etkilenir, yine bu tesislerden çıkan arıtılmış suyun doğaya salınması ile de sucul organizmalar etkilendiği bilinmektedir. Çiftlik ve kümes hayvan yetiştiriciliğinden, mera hayvanlarının tedavisinden, balık çiftliklerinden yem katkılarından kaynaklı antibiyotikler yer altı sularına karışarak mikroorganizmaları ve yararlıları olumsuz etkilerler (Güngördü, 2018). Dünya’da tüketilmekte olan antibiyotiklerin %80’e yakını veteriner hekimler tarafından hayvanlar için kullanılır (Schwarz ve ark., 2001). Hayvanlara uygulanan antibiyotiklerin tamamı emilmemekte, %30-%90 aralığında uygulanan antibiyotiğin atılım aşamalarına, uygulama yoluna ve hayvan türüne bağlı olarak idrar veya dışkı yolu ile dışarı atılırlar (Henderson, 2008). Hayvanlarda kullanılan antibiyotikler gübre ve bulamaçların yayılması yoluyla toprağa ulaşabilir (Conde-Cid ve ark., 2020). Genellikle hayvan çiftliklerinden gelen gübre ve bulamaçlarda sıklıkla değişmemiş formda olduğu, tespit edilen antibiyotik konsantrasyonlarının, hayvan türüne, antibiyotiğin doğasına, coğrafi örnekleme alanına ve hayvancılık çiftliğinin türüne bağlı olarak değişmektedir (Conde-Cid ve ark., 2020). Aile çiftliklerine kıyasla endüstriyel ölçekte çalışan çiftliklerin gübrelerinde daha yüksek antibiyotik kalıntı miktarları tespit edilmiştir (Du ve ark., 2012; Robinson ve ark., 2016). Genellikle gübrelerde tespit edilen antibiyotik konsantrasyonu sırasıyla domuz, kümes hayvanları ve sığırlar şeklindedir (Kuppusamy ve ark., 2018). Hayvanlar için kullanılan antibiyotikler; β -laktam (penisilinler ve sefalosporinler), tetrasiklin grubu, makrolidler, linkozamid, spektinomisin, kloramfenikol, sulfonamid, nitrofuran, trimetoprim, nitroimidazol, polimiksin, kinolon ve grupları sayılabilir (Yıbar ve Soyutemiz, 2013).

1.3. Tetrasiklin Antibiyotikleri

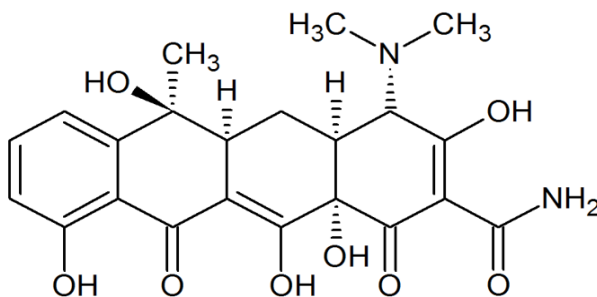
Tetrasiklin, penisilin alerjisi olan kişiler için alternatif bir ilaç olarak kullanılan bir antibiyotiktir. Aerobik ve anaerobik bakteri dizisini inhibe etmesi nedeniyle bakteriyel enfeksiyonda kullanımı tercih edilir. Tetrasiklinler riketsiya, klamidya, mikoplazma, spiroket, bazı protista ve mikobakterileri inhibe eder. *Streptomyces aureofaciens*'den 1948'de izole edilen ticari adı aureomycin olan kloretetrasiklin’dir (Chopra ve Roberts, 2001). İlerleyen yıllarda oksitetrasiklin, tetrasiklin, demoksisiklin olmak üzere doğal

tetrasiklinler ve metasiklin, doksisisiklin, minosiklin olmak üzere yapay tetrasiklinler izole edilmiştir (Chopra ve ark., 1992).

Tetrasiklinler bakteriyostatik antibiyotikler olup bakteri ribozomlarında protein sentezini inhibe eden ve en az seçiciliğe sahip bir antibiyotiktir (Karalı, 2020). İnsan hastalıklarının tedavisinde ve hayvan yemlerinde tetrasiklin antibiyotiklerinin yaygın olarak kullanımı dirençli suşların sayısında artışa neden olmuştur (Priya ve Radha, 2017; Karalı, 2020). Bir grup antibiyotik genel olarak tetrasiklinler olarak ifade edilir. Dünya’da en yaygın kullanılan veteriner antibiyotiklerin tetrasiklinler olduğu ve 2015-2017 döneminde toplam satışların %43.4’ünü temsil ettikleri, Avrupa Birliği’nde toplam tüketimin %30.4’ünü temsil ettiği belirtilmiştir (OIE, 2018; EMA, 2019). Veteriner hekimlikte en sık kullanılan tetrasiklin bileşikler; tetrasiklin (TC), oksitetrasiklin (OTC) ve klortetrasiklin (CTC)’dir (Conde-Cid ve ark., 2020).

1.3.1. Tetrasiklinler

Tetrasiklinler, sarı renkte, alkol, aseton ve propilen glikolde çözünen kristal tozlardır. 1953 yılında keşfedilen ve 1955 yılında patenti alınmış bir antibiyotiktir. Bu antibiyotığın molekül formülü $C_{22}H_{24}N_2O_8$ (Şekil 1.1), molekül ağırlığı 444.43 g/mol, 25 °C’de sudaki çözünürlüğü 231 mg/mL, erime noktası 172.5 °C ve bozunma sıcaklığı 185 °C olup bu antibiyotik sıcaklık, ışık, pH gibi etkenler ile hidroliz, ısıl bozunma ve mikrobiyal bozunmaya uğrayabilmektedir (Karalı, 2020). Tetrasiklin molekülünde bulunan iyonlaşabilir gruplar için pK_a değerleri; pK_{a1} :3.3, pK_{a2} :7.7, pK_{a3} :9.7’dir (Chang ve ark., 2015). Tetrasiklin pH<3.3’de katyonik formda (TCH_3^+), pH:3.3-7.7 arasında zwitter iyon (TCH_2^+), pH:7.7-9.7 arasında monovalent anyon (TCH^-), pH>9.7’de divalent anyon (TC_2^-) formundadır (Zhao ve ark., 2012; Yesilova ve ark., 2018; Karalı, 2020).



Şekil 1.1. Tetrasiklinin moleküler yapısı

1.4. Tetrasiklin Gideriminde Kullanılan Yöntemler

Tetrasiklinler fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler ile sulu ortamlardan uzaklaştırılabilirler. Fiziksel yöntemler; filtrasyon, sedimantasyon, flokülasyon, adsorpsiyon gibi, biyolojik yöntemler; aerobik ve anaerobik bakteriler, kimyasal yöntemler; nötrleştirme, kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon, ileri oksidasyon, elektroliz, fotokatalitik bozunma sayılabilir. Tetrasiklinler çevresel sularda genellikle nötr veya negatif yüklü olması sebebiyle fiziksel yöntemler ile giderimleri zordur (Polubesova ve ark., 2006). Işıl bozunma, ozonlama, foto-fenton işlemi, elektro-fenton, fotokatalitik bozunma ve fotoelektrokatalitik bozunma gibi oksidasyon işlemi ile tetrasiklinler etkisiz hale getirilebilir (Yeşilova, 2019). Adsorpsiyon yöntemi ile sulu ortamlardan tetrasiklini ayırmak diğer yöntemlere kıyasla yüksek verimliliği, kolaylığı, güvenilirliği ve düşük maliyetli olması nedeniyle tercih edilir.

1.4.1. Adsorpsiyon

Katı yüzeyindeki atom ve moleküllerin etkileşim kuvvetlerinden dolayı katı yüzeyinde adsorpsiyon olayı gerçekleşir. Yüzey tarafından tutunan madde, gaz veya sıvı fazda olup yüzeyde tutunan maddeye “adsorplanan madde veya adsorbat”, üzerinde adsorpsiyonun gerçekleştiği katı ise “adsorbent veya adsorban” olarak ifade edilir. Adsorplanan maddenin ortama geri verilmesine, yüzeyde derişimin azalması işlemine ise “desorpsiyon” denir (Güngördü, 2018). Adsorpsiyon yüzeyi ile çözünmüş maddeler arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyon uygulanabilir.

Fiziksel adsorpsiyon; katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasında zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetlerinin etkisi ile gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon dengesi enerji ihtiyacı az olduğunda tersinirdir ve işlem çok hızlı gerçekleşir, ayrıca genellikle düşük sıcaklıklarda gerçekleşir (Kılıç, 2009).

Kimyasal adsorpsiyon; adsorplanan moleküller ile adsorplayıcı yüzey molekülleri veya atomları arasındaki kimyasal bağın oluşumu ile gerçekleşir. Bu tür adsorpsiyonda kimyasal etkileşimden dolayı desorpsiyon işleminin gerçekleşmesi zordur. Kimyasal olarak adsorplanmış moleküller ara yüzeyde serbest olarak hareket edememekte, adsorpsiyonda adsorplanan, adsorplayıcı üzerindeki aktif merkezle kuvvetli bir bağlar oluşturmaktadır.

Adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki bağ, kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenmektedir (Karaman, 2010).

İyonik adsorpsiyon: adsorplanan ile yüzey arasında oluşan elektriksel çekim kuvveti ile adsorplanan ile adsorbent yüzeyinin zıt yüklere sahip olması ve birbirlerini çekmesi ile adsorpsiyon gerçekleşir. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı olan iyonlar daha iyi adsorbe olurlar (Yılmaz Şimşek, 2010).

1.4.1.1. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler; pH, karıştırma hızı, sıcaklık, adsorbentin özellikleri, adsorplanan maddenin ve çözücünün özellikleri gibi çeşitli faktörler olarak bilinmektedir.

pH: Ortamın pH'ı adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Adsorbanın yüzey yükünün dağılımı pH'ı değiştirebilir. Kirletici çözeltinin pH'sı adsorpsiyon mekanizmasını ve adsorbanların yüzey yükünü önemli ölçüde etkiler (Jioui ve ark., 2023).

Karıştırma hızı: Adsorpsiyon hızı, sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilebilir. Eğer karıştırma hızı düşük tutulursa tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olur ve bu yüzden film difüzyonu, hızı sınırlandıran etmen olabilmektedir. Yeterli karışım sağlandığında film difüzyon hızının yerine, por difüzyon hızı sınırlayıcı olmaya başlar. Genelde por difüzyonu yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran faktör olarak bilinir.

Sıcaklık: Sıcaklık adsorpsiyonu etkileyen faktörler olup sıcaklık artışıyla adsorpsiyon hızı artarken, sıcaklığın düşmesiyle azalmaktadır. Adsorpsiyon olayı endotermik veya ekzotermik olabilir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi ile izoterm, kinetik, termodinamik gibi çalışmalar yürütülür (Kavak, 2018).

Adsorbentin özellikleri: Adsorpsiyon, bir yüzey olayı olayıdır. Adsorpsiyonun büyüklüğü, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbentin geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması, parçacıklı bir yapıda olması istenir.

Adsorplanan madde ve çözücünün özellikleri: Çözücüler için çözülebilir bileşikler kuvvetli bir çekiciliğe sahiptir. Adsorpsiyonun olabilmesi için; molekülün çözücüsünden ayrılabilmesi ve adsorbent üzerine tutunması gerekir. Çözünmüş madde

Çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa yani hidrofobik özellikleri ne kadar zayıf ise yüze tutunma da o kadar az olmaktadır (Topal ve ark., 2011).

1.4.2. Adsorban özellikleri

Bir adsorbanda farklı fonksiyonel grupların olması, suda özölmemesi, geniş yüzey alanına sahip olması, gözenekli olması, tekrar kullanılabilir özellikte olması, düşük maliyetli olması gibi özellikler aranmaktadır. İlaç, metal, boya, organik veya inorganik kimyasal maddelerin gideriminde doğal veya yapay adsorbanlar kullanılır. Kimyasal işlemler sonucunda sentezlenen yapay adsorbanlar, adsorplanması istenen maddeye göre farklı fonksiyonel grupların bağlanması ile aktif hale getirilebilir. Ancak bu adsorbanların üretim sırasında yüksek maliyet gerektirmesi, üretim aşamalarının zorluğu, doğada yok olmaması nedeniyle yeşil proseslere uygun olmaması ve tekrar kullanımının zor olması gibi olumsuz nedenlerden dolayı günümüzde bu adsorban kullanımı yerini doğal adsorbanlara bırakmıştır. Doğal adsorbanlar yapay adsorbanlar ile karşılaştırıldığında, yeşil prosese uygun olmaları ve çevreye zarar vermemeleri, kolay bulunabilir olmaları, maliyetlerinin düşük olması, defalarca tekrar kullanım imkanlarının olması gibi olumlu sebeplerden dolayı kullanımı tercih edilir. Genellikle tetrasiklinin giderimi için son zamanlarda yapılan çalışmalar incelendiğinde aljinat, kitosan, selüloz ve zeolit gibi doğal adsorbanlar ile gerçekleştirilen çalışmaların olduğu bildirilmiştir (Li ve ark., 2024; Niaei ve Rostamizadeh, 2020; Su ve ark., 2020; Topal ve Topal, 2020; Yang ve ark., 2024; Al-Salihi ve ark., 2023; Said ve ark., 2024; Liu ve ark., 2020; Chen ve ark., 2022; Luo ve ark., 2021; Zheng ve ark., 2024; Zou ve ark., 2022; Guo ve ark., 2017; Wang ve ark., 2020).

1.4.2.1. Aljinat

Aljinik asitin bir tuzu olan aljinat doğal bir polimerdir ve kahverengi alglerden elde edilen, yenilenebilir, hidrofilik bir polisakkarittir. Doğal bir adsorban olarak kullanılan aljinat biyoyumlu, kolay bulunabilir, maliyeti düşük, tekrar kullanılabilir, biyobozunur ve toksik olmayan bir polimerdir. Jel ve film halleri stabilize edici ve su tutan ajanlar olarak farklı endüstrilerde aljinat kullanılır. Aljinatın çok değerlikli katyonlar ile reaksiyona girmesi ile elde edilen adsorban malzemeleri boya, metal, ilaç gibi kirliliklerin gideriminde kullanılır (Trifi ve ark., 2020; Safdarian ve Javanbakht, 2024; Munagapati ve ark., 2023;

Inal ve Erduran, 2015; Verma ve ark., 2020). Özel elektronik katman yapıları ve oksijen ile koordinasyonları nedeniyle nadir toprak elementleri (NTE) aljinat ile kullanılmakta ve elde edilen adsorbanlar ile atık sularda boya, florür iyonları, fosfat giderilmiştir (Ayhan, 2024; Seker ve Ayhan, 2023; Feng ve ark., 2022; Li ve Yin, 2021; Kosari ve Sepehrian, 2017; Huo ve ark., 2011; Wei ve ark., 2022).

1.5. Nadir Toprak Elementleri

Nadir toprak elementleri periyodik cetvelde lantanitler grubunu oluşturan lantan (La), seryum (Ce), praseodimyum (Pr), neodimyum (Nd), prometyum (Pm), samaryum (Sm), evropiyum (Eu), gadolinyum (Gd), terbiyum (Tb), disprosyum (Dy), holmiyum (Ho), erbiyum (Er), tulyum (Tu), iterbiyum (Yb), lütesyum (Lu), skandiyum (Sc), itriyum (Y) elementlerinden oluşur. Ayrıca lantanitlere benzer kimyasal özellik gösteren skandiyum (Sc) itriyum (Y) elementlerini de bu gruba dahil edilmiştir. İç geçiş elementleri olarak da bilinen nadir toprak elementleri periyodik cetvelin f bloğunda yer alırlar. Bütün nadir toprak elementlerinin elektron dizilimi $5s^25p^66s^2$ şeklindedir ve elektron geçişi yalnızca 4f orbitaline olur. Paramanyetik özelliğe sahip olan bu elementler hem soğurma hem de yayınlama spektrumu verebilirler. Nadir toprak elementleri elektronik konfigürasyonları nedeniyle oldukça reaktif olup bu elementler ve bileşiklerinin çoğu, metal olmayan elementler ile kolaylıkla reaksiyona girerler. Ayrıca, çeşitli inorganik ve organik ligandlarla iyonik NTE-ligand kompleksleri oluştururlar (Gwenzi, 2018). 160'dan fazla mineralde bulunan nadir toprak elementleri düşük konsantrasyonda olup bu minerallerden sadece 13 işlenir. Nadir toprak elementi üretiminin %95'i bastnasit, monazit ve ksenotim gibi minerallerden sağlanır (Teixeira ve ark., 2020).

Nadir toprak elementleri hibrid araçlar, cam cilalama ve cama renk verme, elektronik devreler, rüzgâr türbinleri, petrol rafinasyonunda, cep telefonu, otomotiv katalitik konvertörlerinde, mıknatıs üretimi, güneş enerjisi panelleri gibi farklı endüstriyel alanlarda kullanılır. Bu elementler ayrıca farklı adsorban malzemeler, nanopartiküller, nadir toprak elementi katkılı polimer matriksli kompozit malzemeler, yara örtü malzemelerin hazırlanmasında kullanılmaktadır (Kaygusuz ve ark., 2014; Ayhan, 2024; Kaygusuz ve ark., 2017; Torgut ve ark., 2023; Kaygusuz ve Erim, 2020; Çetinkaya, 2024; Seker ve Ayhan, 2023; Li ve Yin, 2021).

1.5.1. İtriyum

Periyodik çizelgede lantanitlere benzer kimyasal özellik göstermesi nedeniyle nadir toprak elementlerine dahil edilen itriyum elementinin simgesi “Y”, atom numarası 39, kütle numarası 88.905 g/mol, erime noktası 1526 °C, yoğunluğu 4.472 g/cm³ ve elektronik yapısı [Kr] 5s² 4d¹’dir. Metal yüzeylerde termal kaplama amaçlı, mücevher sektöründe, jet motorlarında çok yüksek sıcaklığa karşı zirkon ile desteklenmiş itriyum bariyer üretiminde itriyum elementi kullanılmaktadır (Yıldız, 2016). İtريyum elementinin polimer matriksli kompozit malzemeler, nanopartiküller, itriyum katkılı adsorbanlar olarak kullanımı ile ilgili çalışmalar bildirilmiştir (Purwasasmita ve ark., 2012; Kaygusuz ve ark., 2014; Çetinkaya, 2024; Kosari ve Sepehrian, 2017; El-Masry ve ark., 2025; Wang ve Ge, 2013; Li ve ark., 2022).

1.6. Literatürde Tetrasiklin Giderimi ile İlgili Yapılan Bazı Çalışmalar

m-Y@Alg boncuklar ile sulu çözeltilerden tetrasiklin giderimi bu tez çalışmasında incelenmiştir. Tetrasiklin giderimi için kullanılan adsorban manyetik partiküller ve aljinat kullanılarak hazırlanmıştır. Tetrasiklin giderimi ile ilgili literatür çalışması değerlendirmesi aljinat içerikli adsorbanlar dikkate alınarak yapılmıştır. Literatür taramasında manyetik özellikli aljinat içerikli adsorbanlar ile tetrasiklin giderimi ile ilgili sınırlı çalışma mevcut olup itriyum ile hazırlanmış manyetik özellikli adsorbanlar ile tetrasiklin giderim çalışması mevcut değildir. Literatürdeki bazı çalışmalar özetlenecek olursa;

Zhang ve ark. (2019), sol jel yöntemi ile Cu-immobilize aljinat adsorbanı hazırlamışlar ve bu adsorban ile sulu çözeltilerden tetrasiklinin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon parametreleri incelemişler ve ideal adsorpsiyon parametreleri pH:3, sıcaklık:318.15 K ve konsantrasyon 90 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda adsorpsiyon izoterm ve kinetik çalışmaları gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon izoterminin Freundlich izoterm modeline ve kinetik modelin ise sözde ikinci dereceden modele uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Tetrasiklin için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 53.26 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon termodinamik çalışmasında ise tetrasiklinin adsorpsiyonunun doğasının endotermik, uygulanabilir ve kendiliğinden olduğu belirlenmiştir (Zhang ve ark., 2019).

Cui ve ark. (2021), gözenekli bakır aljinat/grafen oksit (CA/GO) kompozit malzeme ile persülfat varlığında tetrasiklinin giderimini incelemişlerdir. pH, persülfat dozajı,

katalizör dozajı ve tetrasiklin konsantrasyonunun adsorpsiyon ve bozunma üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Tetrasiklinin bu katalizör tarafından adsorpsiyonunun Langmuir modele uygun olduğu ve CA/GO kompozit malzeme ile %98 oranında tetrasiklin giderimi tespit edilmiştir. Kompozit malzemenin yeniden kullanılabilirliği aynı koşullar altında dört kez incelenmiş ve bu kullanımdan sonra %85 oranında tetrasiklin giderimi tespit edilmiştir (Cui ve ark., 2021).

Zhu ve ark. (2018), grafen oksit ve sodyum aljinat arasında çapraz bağlayıcı reaktif olarak kalsiyum klorür kullanarak dondurarak kurutma yöntemi ile çevre dostu ve yüksek verimli adsorban malzeme hazırlamışlardır. Hazırlanan grafen oksit/kalsiyum aljinat (GO/CA) kompozit liflerinin tetrasiklin giderimi üzerine etkileri incelenmiş ve bu kapsamda farklı adsorpsiyon parametreleri araştırılmıştır. Adsorpsiyon izoterminin Langmuir modele uyumlu olduğu ve maksimum tetrasiklin adsorpsiyon kapasitesinin 131.6 mg/g olduğu tespit edilmiştir (Zhu ve ark., 2018).

Zhang ve ark. (2019), fenolik hidroksil türevi bakır aljinat (CA-BT) mikroküreler ile tetrasiklinin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Elde edilen deneysel verilere göre adsorpsiyon işleminin Langmuir izoterm modele uyumlu olduğu, sözde ikinci derece kinetiğe uyumlu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin ise 153.89 mg/g olduğu hesaplanmıştır (Zhang ve ark., 2019).

Li ve ark. (2024), sodyum aljinat ve polivinil alkol bazlı bir dizi çift ağırlı hidrojel boncuk ile tetrasiklinin giderimini araştırmışlar ve yüzey aktif maddelerin eklenmesinin yüzey morfolojisini ve iç yapıyı düzenleyebileceğini ve ayrıca hidrojel boncuklarının adsorpsiyon yeteneğini düzenleyebileceğini belirlemişlerdir. Yüzey aktif madde olarak sodyum dodesil sülfat (SDS) içeren boncukların, çeşitli katyonlara ve humik aside karşı direnç gösteren tetrasiklin gideriminde 121.6 mg/g adsorpsiyon kapasite sahip olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin, sözde ikinci derece modele uyduğunu ve adsorpsiyon izoterminin hem kimyasal hem de fiziksel etkileşimler yoluyla gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca, üç kez adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsünü incelemişler ve yaklaşık %87,5 tetrasiklin gideriminin gerçekleştiğini belirlemişlerdir (Li ve ark., 2024).

Kim ve ark. (2022), tetrasiklin ve siprofloksasin antibiyotiklerinin sulu ortamdan giderimini alüminyum bazlı metal organik çerçeve (MOF) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve aljinat (Alg) hidrojel boncuklar (Alg@MOF-rGO) ile araştırmışlardır. Alg@MOF-rGO boncuklar ile 12 saatlik reaksiyon süresi sonrasında tetrasiklinin adsorpsiyon kapasitesini 43.76 mg/g olarak tespit etmişlerdir. Tetrasiklin adsorpsiyonunun

Langmuir izoterm ve sözde ikinci derece kinetik modellere uyumlu olduğunu belirlemişlerdir (Kim ve ark., 2022).

Qin ve ark. (2024), Cu@MoS₂/poliakrilamid/bakır aljinat nanokompozit çift ağ (Cu@MoS₂/PAAm/CA NCDN) hidrojel foto-Fenton benzeri katalizör, farmasötik atık suda yüksek konsantrasyonlu tetrasiklinin etkili bir şekilde uzaklaştırılması için hazırlanmıştır. Bu adsorban malzeme tetrasiklin için adsorpsiyonu için 122.2 mg/g adsorpsiyon kapasitesi tespit edilmiştir (Qin ve ark., 2024).

Zhang ve ark. (2024), MOF-5 içeren nanopartiküller ile birleştirilmiş yeni polisodyum p-stirensülfonat/sodyum aljinat (MOF-5/PNaSS/SA) hidrojel ile sulardan Pb (II) ve tetrasiklin giderilmesini incelemişlerdir. Optimize edilmiş MOF-5/PNaSS/SA adsorbanı SA ve PNaSS/SA ile karşılaştırıldığında adsorpsiyon yeteneğinin yüksek olduğu, tetrasiklinin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 181 mg/g olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon izotermine Langmuir izotermine ve adsorpsiyon kinetiğinin ise sözde ikinci dereceye uyumlu olduğu ifade edilmiştir (Zhang ve ark., 2024).

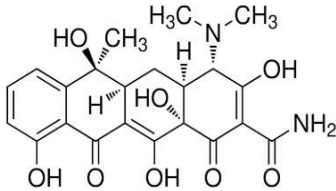
2. MATERYAL ve METOT

2.1. Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler

Manyetik itriyum aljinat boncuklar ile sulu çözeltilerden tetrasiklin giderimi çalışmalarında Shimadzu 1800 Model Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometre (UV-Vis) cihazı kullanıldı ve ölçümler 357 nm’de gerçekleştirildi. Çalışmada kullanılan tetrasiklinin moleküler formülü $C_{22}H_{24}N_2O_8$ ve molekül ağırlığı 444.43 g/mol’dür. Tetrasiklinin kimyasal özellikleri ve ölçüm şartları Tablo 2.1’de verildi. Deneysel çalışmada kullanılan diğer yardımcı gereçler;

- Elektronik terazi (Denver),
- Ultra saf su cihazı (Millipore, Direct-Q),
- Manyetik karıştırıcı (Velp),
- Etüv (Nüve),
- Vorteks (Velp),
- UV küveti,
- Değişik büyüklükte erlen, mikro pipet, beher, balon joje, mezür vb cam malzemelerdir.

Tablo 2.1. Tetrasiklinin kimyasal özellikleri

İlaç	Molekül Yapısı	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı, MA (g/mol)	Dalgaboyu, λ_{max} (nm)
Tetrasiklin		$C_{22}H_{24}N_2O_8$	444.43	357

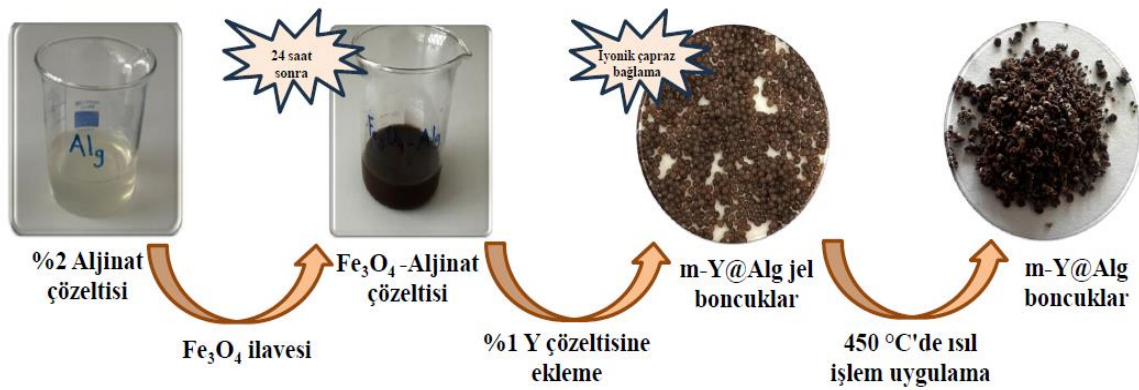
2.2. Tetrasiklin Standart Çözeltilerinin Hazırlanması

1000 mg/L’lik tetrasiklin (Sigma Aldrich) standart stok çözeltisini hazırlamak için 0.10 g tetrasiklin tartıldı ve son hacim etanol ile 100 mL’ye tamamlandı. Stok çözeltide

gerekli seyreltmeler yapılarak ara stok çözeltiler hazırlandı (0.25-25 mg/L) ve bu çözeltiler kalibrasyon grafiği için kullanıldı.

2.3. Manyetik İtiryum Aljinat (m-Y@Alg) Boncukların Hazırlanması

Manyetik itiryum aljinat (m-Y@Alg) boncukların hazırlanması için literatürde daha önce sunulan çalışmamızda elde edilen manyetik demir oksit (Fe_3O_4) kullanıldı (Ayhan, 2024). Manyetik Fe_3O_4 %2 (w/v) aljinat çözeltisine eklendi ve homojen bir dağılımın gerçekleşmesi için 24 saat karıştırıldı. Hazırlanan demir oksit içerikli aljinat çözeltisi bir şırınga kullanılarak %1 Y (w/v) çözeltisine damla damla eklendi ve iyonik çapraz bağlama gerçekleştirildi. Oluşan m-Y@Alg boncuklar 2 saat karışmaya bırakıldı, süzüldü ve saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirildi. Daha sonra jel haldeki m-Y@Alg boncuklar etüvde kurutuldu ve 450 °C'de ısıtılma işlemi tabi tutuldu. Isıl işlem sonucunda elde edilen m-Y@Alg boncuklar tetrasiklin giderimi için kullanıldı. Şekil 2.1'de m-Y@Alg boncukların hazırlanma basamağı kısaca özetlendi.



Şekil 2.1. m-Y@Alg boncukların hazırlanması

2.4. m-Y@Alg Boncukların Karakterizasyonu

m-Y@Alg boncukların 4000-400 cm^{-1} aralığında fourier transform kızılötesi spektrofotometre cihazı (FTIR, JASCO 6700, Japonya) ile yapısal karakterizasyonları, taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı spektroskopisi (SEM-EDS, Hitachi S-3500, Japonya) ile morfolojik yapısı ve element dağılımları, termogravimetrik ve diferansiyel

termal analizör (DTG-60, Shimadzu Inc., Japonya) ile termal analiz ölçümleri gerçekleştirildi.

2.5. Tetrasiklin Adsorpsiyon Çalışmaları

pH 3-11, temas süresi (t) 20-120 dk, m-Y@Alg boncuk miktarı (m) 5-25 mg, başlangıç tetrasiklin konsantrasyonu (C_0) 1-50 mg/L ve sıcaklık (T) 25-45 °C olmak üzere 10 mL'lik sulu çözeltilerden tetrasiklinin adsorpsiyonu incelendi ve en iyi adsorpsiyon koşulları belirlendi. 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılarak tetrasiklin çözeltilerinin pH'ı ayarlandı. Bir adsorpsiyon koşulu test edildiğinde, diğer koşulun en iyi değerleri kullanıldı ve her koşul en az üç tekrar yapılarak incelendi. En iyi adsorpsiyon koşulları tetrasiklin giderim verimleri (%R) dikkate alınarak tespit edildi. Tetrasiklin giderim verimleri ve denge anında adsorplanan tetrasiklin miktarlarının (q_e) belirlenmesi için Eşitlik 2.1 ve Eşitlik 2.2 kullanıldı.

$$\text{Giderim verimi, \%R} = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100 \quad (2.1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V / m \quad (2.2)$$

C_0 : Başlangıç anındaki tetrasiklin konsantrasyonu, mg/L

C_e : Denge anındaki tetrasiklin konsantrasyonu, mg/L

q_e : Denge anında adsorplanmış tetrasiklin miktarı, mg/g

m: m-Y@Alg boncuk miktarı, g

V: Çözelti hacmi, L

2.6. İzoterm Modellerinin Oluşturulması

Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri belirlenen en iyi adsorpsiyon şartları ve sıcaklık değeri dikkate alınarak uygulandı ve adsorpsiyon dengesini tanımlayan ideal izoterm modeli belirlendi.

2.7. Kinetik Modellerin Oluşturulması

Tetrasiklinin m-Y@Alg boncuklarına adsorpsiyonu kinetiğinin belirlenmesi için sözde birinci derece ve sözde ikinci derece kinetik modelleri uygulandı ve kinetik parametrelerin tespiti ile uygun model belirlendi.

2.8. m-Y@Alg Boncukların Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları

m-Y@Alg boncukların yeniden kullanılabilirliğini belirlemek için adsorpsiyon/desorpsiyon döngü çalışmaları yürütüldü. Aynı m-Y@Alg boncuklar ile aynı konsantrasyonda farklı tetrasiklin çözeltilerinin giderimi için 15 defa adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü tekrarlandı. Desorpsiyon işleminde 5 mL etanol/asetik asit çözeltisi kullanıldı ve her döngüde bu işlem uygulandı.

2.9. Farklı Su Örneklerine Tetrasiklin Uygulaması

Adsorpsiyon işleminde elde edilen en iyi adsorpsiyon koşulları dikkate alınarak Tunceli ilinden toplanan farklı su örneklerine (musluk suyu, nehir suyu, baraj suyu) ekleme-geri kazanım çalışmaları yapıldı ve yöntemin doğruluğı test edildi. Bu amaçla bu su örnekleri ile tetrasiklinin değışen konsantrasyonda çözeltileri hazırlandı, belirlenen adsorpsiyon şartlarında m-Y@Alg boncuklar ile adsorpsiyon işlemi uygulandı.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

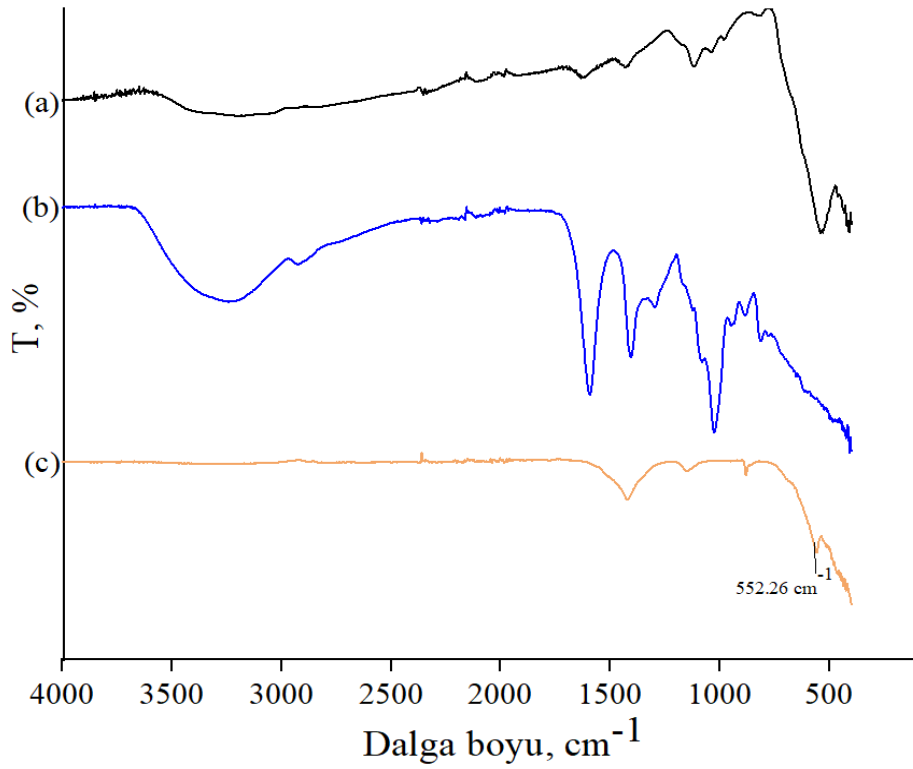
m-Y@Alg boncuklar ile sulu çözeltilerden tetrasiklinin giderimi için pH, temas süresi, m-Y@Alg boncuk miktarı, başlangıç tetrasiklin konsantrasyonu ve sıcaklık gibi adsorpsiyon koşulları incelendi ve en iyi adsorpsiyon koşulları belirlendi. FTIR ile yapısal karakterizasyon, SEM-EDS ile morfolojik yapı ve element dağılımları, TGA ile termal bozunma ölçümleri yapıldı.

3.1. Manyetik Fe₃O₄, Alg ve m-Y@Alg Boncukların FTIR Analizleri

Şekil 3.1’de manyetik Fe₃O₄, Alg ve m-Y@Alg boncukların FTIR spektrumları verildi, manyetik Fe₃O₄ (Şekil 3.1 (a)) ve Alg (Şekil 3.1 (b)) için literatürde sunulan çalışmamız olduğu gibi benzer spektrumlar elde edildi (Ayhan, 2024). Şekil 3.1 (c)’de sunulan m-Y@Alg boncukların FTIR spektrumlarında 552.26 cm⁻¹ oluşan pik demir oksit bağının itriyum-aljinat ile etkileşime girdiğini göstermektedir (Li and Chen, 2021). Tüm spektrumlara ait titreşim pikleri Tablo 3.1’de sunuldu.

Tablo 3.1. Manyetik Fe₃O₄, Alg ve m-Y@Alg boncukların FTIR spektrum pikleri

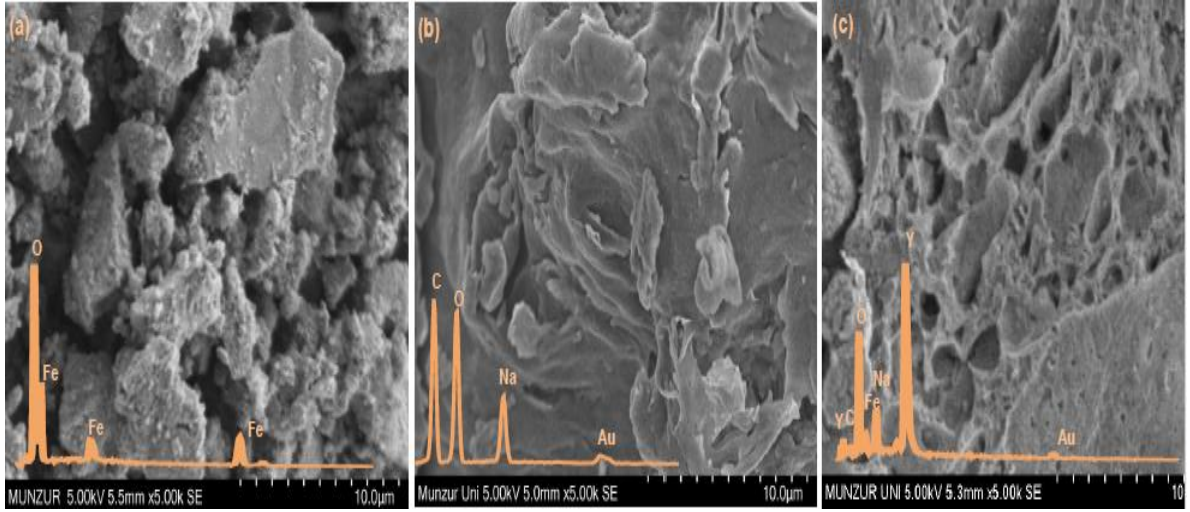
Örnek	Pik, cm ⁻¹	Fonksiyonel grup
Manyetik Fe ₃ O ₄	540.45	-Fe-O
Aljinat	1023.80	-COC gerilme titreşimi
	1410.25	-COO simetrik gerilimi
	1590.40	-C=O asimetrik gerilimi
	2917.40	-CH gerilme titreşimi
	3237.90	-OH gerilme titreşimi
m-Y@Alg boncukları	552.26	Y-O-Fe



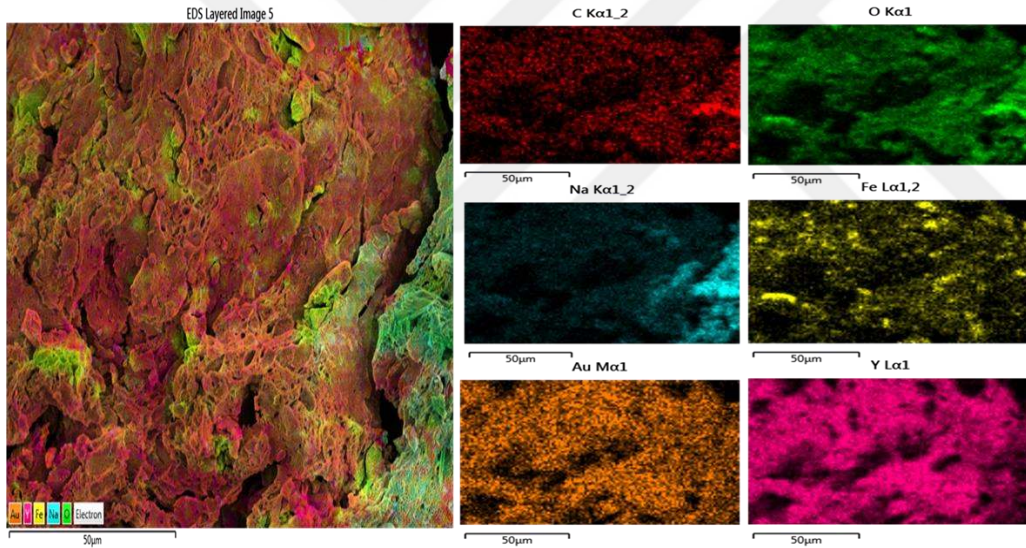
Şekil 3.1. (a) Manyetik Fe_3O_4 (b) Alg (c) m-Y@Alg boncukların FTIR spektrumları

3.2. Manyetik Fe_3O_4 , Alg ve m-Y@Alg Boncukların SEM-EDX Analizleri

Manyetik Fe_3O_4 , Alg ve m-Y@Alg boncukların SEM görüntüleri Şekil 3.2'de sunuldu. EDS analiz sonuçları manyetik Fe_3O_4 (Şekil 3.2 (a)) ve Alg (Şekil 3.2 (b)) için verildi (Ayhan, 2024). Şekil 3.2 (c)' de görüldüğü gibi m-Y@Alg boncukların yüzeyi gözenekli ve pürüzlüdür ve bu yüzeyler tetrasiklin adsorpsiyonu gerçekleşmesini kolaylaştırır. m-Y@Alg boncukların element ağırlık oranları C için %3.2, O için %22.4, Na için %3.7, Fe için %13.4, Au için %4.1 ve Y için %53.3'dir (Şekil 3.2 (c)). m-Y@Alg boncukların element dağılımlarını gösteren haritalama görüntüleri Şekil 3.3'de sunuldu.



Şekil 3.2. (a) Manyetik Fe_3O_4 (b) Alg (c) m-Y@Alg boncukların SEM görüntüleri ve EDS spektrumları

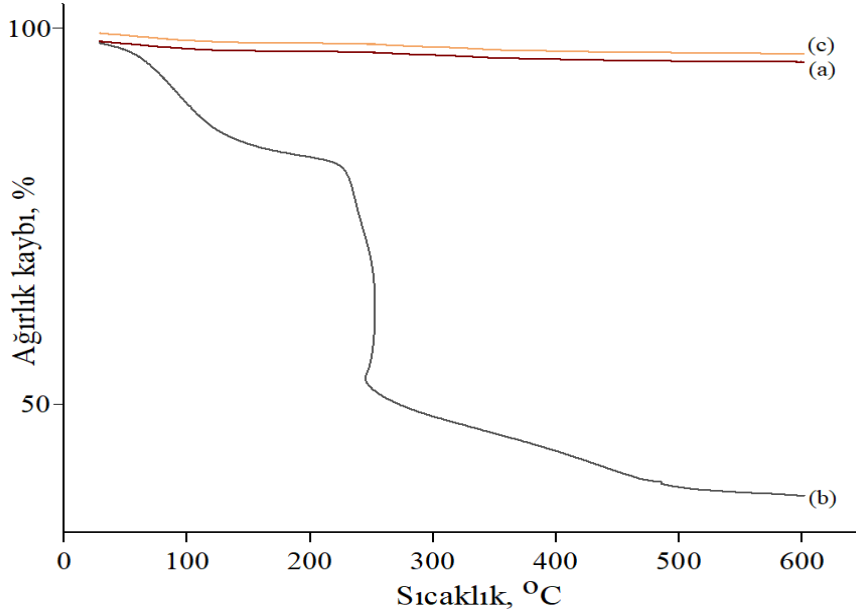


Şekil 3.3. m-Y@Alg boncukların EDS haritalama görüntüleri

3.3. Manyetik Fe_3O_4 , Alg ve m-Y@Alg Boncukların TGA Analizleri

Termogravimetrik analizler azot gazı altında $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızıyla $25\text{ }^\circ\text{C}$ ile $600\text{ }^\circ\text{C}$ arasında gerçekleştirildi. Şekil 3.4'te literatürde sunulan çalışmamızda olduğu gibi termal bozunma eğrileri manyetik Fe_3O_4 ve Alg için elde edildi (Ayhan, 2024). Şekil 3.4 (c)'de görüldüğü gibi m-Y@Alg boncukların termal bozunma eğrisinde boncukların hazırlık sürecinde uygulanan $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtma işleminden dolayı aljinat iskeletinin tahrip

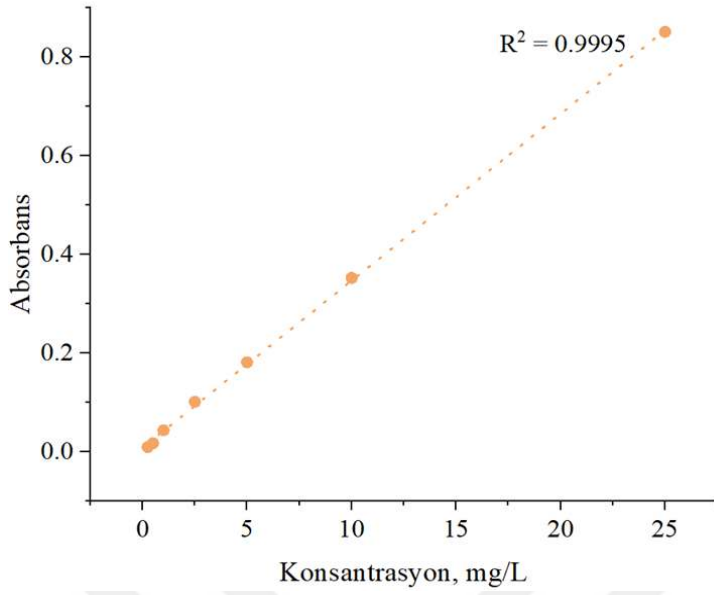
olmuş ve bu yüzden ağırlık kaybı gözlenmemiştir (Ayhan, 2024). İyi termal kararlılığa sahip m-Y@Alg boncuklar uzun süreli depolama içinde uygundur.



Şekil 3.4. (a) Manyetik Fe₃O₄ (b) Alg (c) m-Y@Alg boncukların TGA analizleri

3.4. Tetrasiklin Adsorpsiyon Çalışmaları

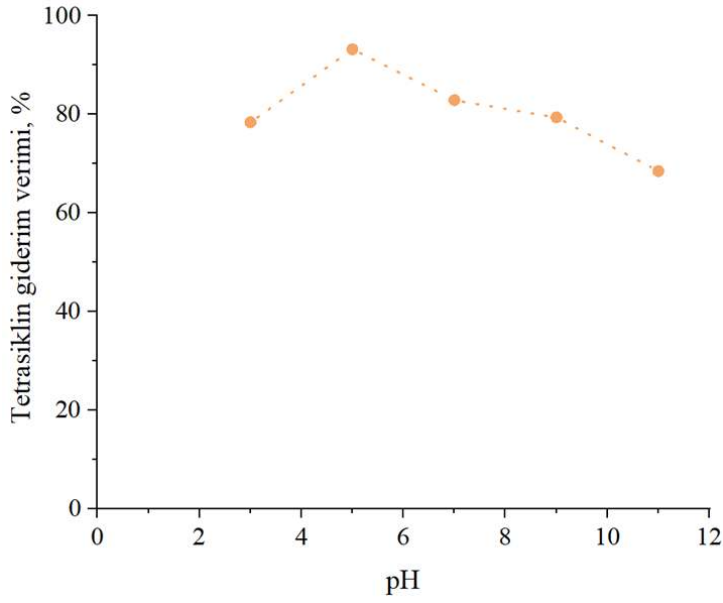
Sulu çözeltilerden tetrasiklinin gideriminin değerlendirilmesi için farklı konsantrasyonlarda hazırlanan tetrasiklin standart çözeltileri ile kalibrasyon eğrisi çizildi. Tetrasiklinin lineer çalışma aralığı 0.25-25 mg/L aralığında elde edildi ve Şekil 3.5'te sunuldu.



Şekil 3.5. Tetrasiklinin kalibrasyon grafiği

3.4.1. pH'in etkisi

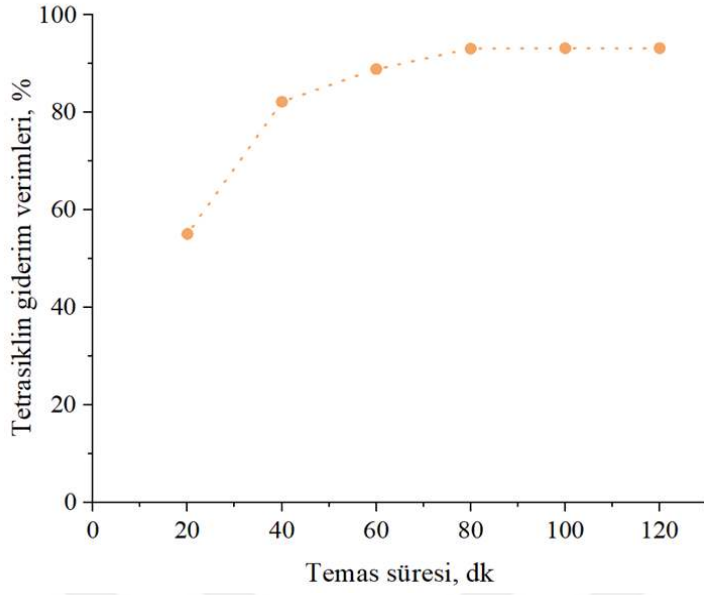
Sulu çözeltilerden m-Y@Alg boncukları ile tetrasiklin giderimi adsorpsiyon işleminde deneysel çalışmayı etkileyen en önemli parametrelerden biri olan pH ile gerçekleştirildi. Çözelti ortamı pH 3, 5, 7, 9, 11 olmak üzere farklı pH değerlerinde incelendi. Bu deneysel çalışmalarda temas süresi:80 dk, m-Y@Alg boncuk miktarı:10 mg, başlangıç tetrasiklin konsantrasyonu:10 mg/L ve sıcaklık 25 °C olarak adsorpsiyon deneyleri uygulandı. pH 3 için %78.4, pH 5 için %93.2, pH:7 için %82.9, pH:9 için %79.4 ve pH 11 için %68.5 tetrasiklin giderim verimleri elde edildi (Şekil 3.6). pH grafiğinde görüldüğü gibi en yüksek tetrasiklin giderimi pH:5'de elde edildi. Tetrasiklinde iyonlaşabilir gruplar bulunduğu için çalışma pH'ı oldukça önemlidir. Tetrasiklin molekülü farklı pH'larda farklı formlarda bulunur. Tetrasiklin pH<3.3 olduğunda katyonik formunda (TCH_3^+), pH:3.3-7.7 arasında zwitter iyon formunda ($TCH_2^\pm$), pH:7.7-9.7 arasında monovalent anyon (TCH^-) ve pH>9.7 olduğunda divalent anyon (TC^{2-}) formundadır (Zhao ve ark., 2012; Yesilova ve ark., 2018; Karalı, 2020). m-Y@Alg boncukların yüzeyi ısıtıl işlem sonrasında anyonik forma dönüştüğünden pH:5'de zwitter iyon formunda bulunan tetrasiklin giderimi en yüksek verime ulaştı. pH:7 sonrasında anyonik formda olan tetrasiklin molekülü ile m-Y@Alg boncukların etkileşimi azaldığından tetrasiklin gideriminde azalma gözlemlendi. Bu nedenle tetrasiklin giderimi için en iyi pH 5 olarak belirlendi.



Şekil 3.6. pH'ın tetrasiklin giderimine etkisi (t:80 dk, m:10 mg, C₀:10 mg/L, T:25 °C)

3.4.2. Temas süresinin etkisi

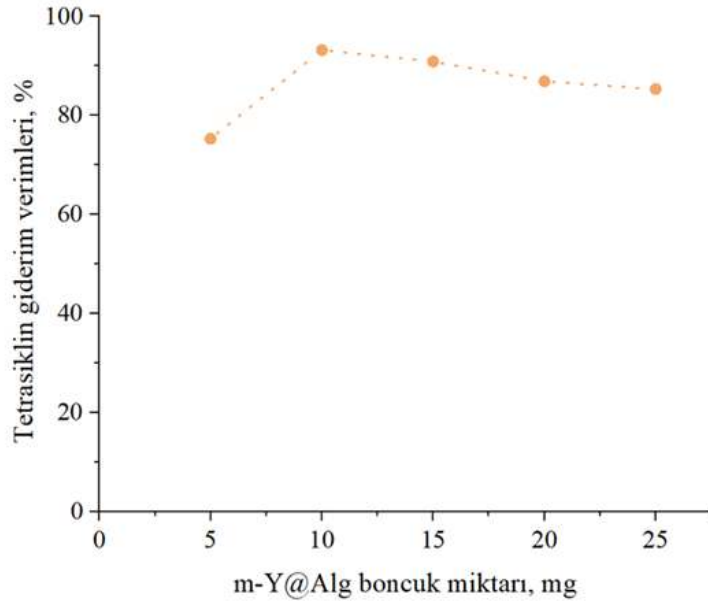
Farklı temas sürelerinde (20, 40, 60, 80, 100, 120 dk) en iyi pH değeri 5 ile deneysel çalışmalar uygulandı. Şekil 3.7'de görüldüğü gibi temas süresi 20 dk için %55.1, 40 dk için %82.2, 60 dk için 88.9, 80 dk için %93.1, 100 dk için %93.2 ve 120 dk için %93.2 tetrasiklin giderim verimleri elde edildi. Tetrasiklin giderimi 80 dk kadar artarak devam etmiş, 80 dk'dan sonra m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklin arasındaki temas dengeye ulaşmasından dolayı m-Y@Alg boncukların aktif bölgeleri doygunluğa ulaşmıştır ve tetrasiklin giderimi sabitlenmiştir. En yüksek tetrasiklin gideriminin olduğu 80 dk en iyi temas süresi olarak belirlendi.



Şekil 3.7. Temas süresinin tetrasiklin giderimine etkisi (pH:5, m:10 mg, C₀:10 mg/L, T:25 °C)

3.4.3. m-Y@Alg boncuk miktarının etkisi

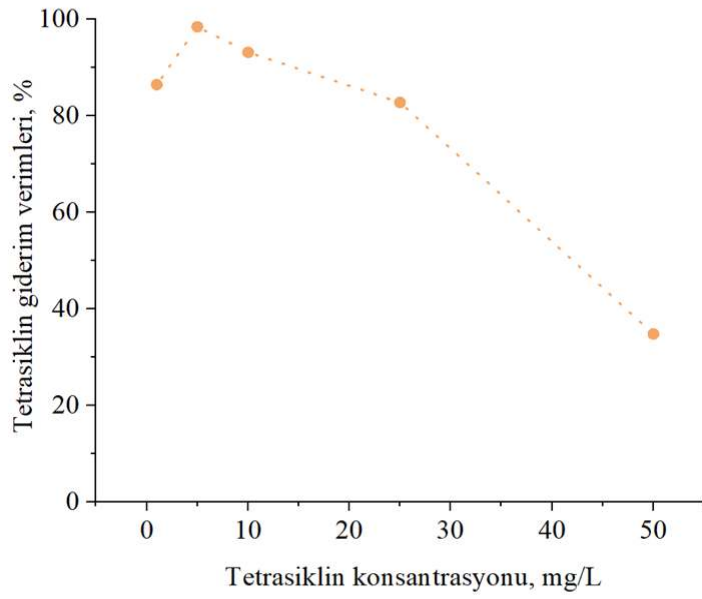
m-Y@Alg boncukların 5 mg, 10 mg, 15 mg, 20 mg ve 25 mg olmak üzere farklı miktarlarının tetrasiklin giderimine etkileri incelendi. m-Y@Alg boncukların 5 mg için %75.3, 10 mg için 93.2, 15 mg için 90.9, 20 mg için 86.9 ve 25 mg için %85.3 tetrasiklin giderim verimleri elde edildi, bu sonuçlar Şekil 3.8'de sunuldu. 10 mg kadar m-Y@Alg miktarının artmasıyla birlikte tetrasiklin gideriminde artış olmuştur, ancak 10 mg'dan sonra tetrasiklin adsorpsiyon süreci doygunluğa ulaştığından giderim verimleri azalmaya başlamıştır (Sarojini ve ark., 2022). En iyi m-Y@Alg boncuk miktarı en yüksek verimle 10 mg olarak belirlendi.



Şekil 3.8. m-Y@Alg boncuk miktarının tetrasiklin giderimine etkisi (pH:5, t:80 dk, C₀:10 mg/L, T:25 °C)

3.4.4. Başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunun etkisi

Belirlenen en iyi adsorpsiyon koşullarında (pH:5, t:80dk, m:10 mg) başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunun etkisi incelendi. 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 25 mg/L ve 50 mg/L olmak üzere farklı konsantrasyonlardaki tetrasiklin çözeltilerinin giderimleri incelendi ve giderim verimleri Şekil 3.9'da sunuldu. Şekil 3.9'da görüldüğü gibi m-Y@Alg boncukların tetrasiklin adsorpsiyonunda etkili olan aktif bölgelerinin doygunluğa ulaşmasıyla nedeniyle tetrasiklin konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak adsorpsiyon giderimleri azalmıştır. 1 mg/L için %86.5, 5 mg/L için %98.5, 10 mg/L için %93.2, 25 mg/L için 82.8 ve 50 mg/L için %34.8 giderim verimleri elde edildi ve %98.5 verimle en iyi başlangıç tetrasiklin konsantrasyonu 5 mg/L olarak belirlendi.

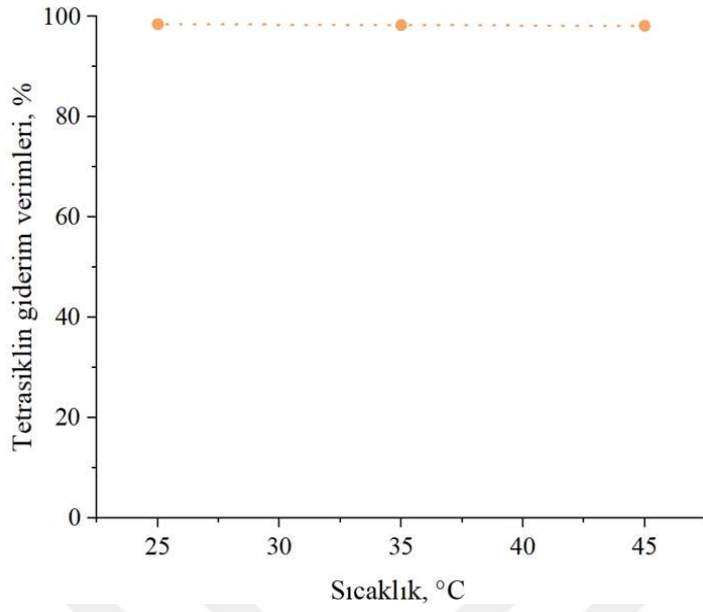


Şekil 3.9. Başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunun giderimine etkisi (pH:5, t:80 dk, m:10 mg, T:25 °C)

3.4.5. Sıcaklığın etkisi

Tetrasiklin giderimi 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklık değerlerinde pH:5, t:80 dk, m:10 mg, C_0 :5 mg/L adsorpsiyon koşullarında incelendi. 25 °C için %98.5, 35 °C için %98.3 ve 45 °C için %98.2 tetrasiklin giderim verimleri elde edildi (Şekil 3.10). Sıcaklığa bağlı olarak tetrasiklin gideriminin önemli ölçüde değişmediği tespit edildi, bu nedenle oda sıcaklığı olan 25 °C en iyi çalışma sıcaklığı olarak belirlendi.

Deneyisel çalışmalar sonucunda m-Y@Alg boncuklar ile sulu çözeltilerden tetrasiklin giderimi için en iyi adsorpsiyon koşulları pH:5, t:80 dk, m:10 mg, C_0 :5 mg/L, T:25 °C olarak belirlendi. Tetrasiklin çözeltisinin en iyi adsorpsiyon koşullarında m-Y@Alg boncuklar ile adsorpsiyon öncesi ve sonrası görünümü Resim 3.1'de sunuldu.



Şekil 3.10. Sıcaklığın tetrasiklin giderimine etkisi (pH:5, t:80 dk, m:10 mg, C₀:5 mg/L)



Resim 3.1. Tetrasiklin çözeltisinin en iyi adsorpsiyon koşullarında m-Y@Alg boncuklar ile adsorpsiyon öncesi ve sonrası görünümü

3.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorban yüzeyinin şekli, homojenliği ve heterojenliği adsorpsiyon izotermi ile açıklanabilir. Tek tabaka için Langmuir izoterm modeli uygulanır ve bu model adsorplanan moleküllerin katı yüzeyinde tek tabaka oluşumunu açıklar (Langmuir, 1918). Freundlich izotermi, çok katmanlı adsorpsiyon prosesleri için kullanılır ve adsorplanan molekül ve

adsorban molekülleri arasındaki heterojenlik ifade eder (Freundlich, 1906). Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi Eşitlik 3.1 ve 3.2’de sunuldu.

$$1/q_e = (1/q_m b C_e) + (1/q_m) \quad (3.1)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e \quad (3.2)$$

C_e : Tetrasiklinin denge konsantrasyonu (mg/L)

q_m : Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

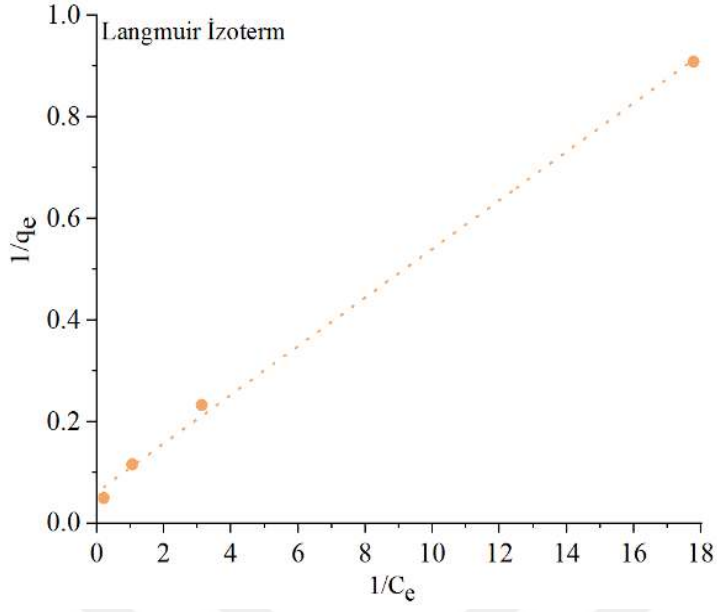
b : Adsorpsiyon kabiliyeti (L/mg)

q_e : Adsorbe edilen tetrasiklin kapasitesi

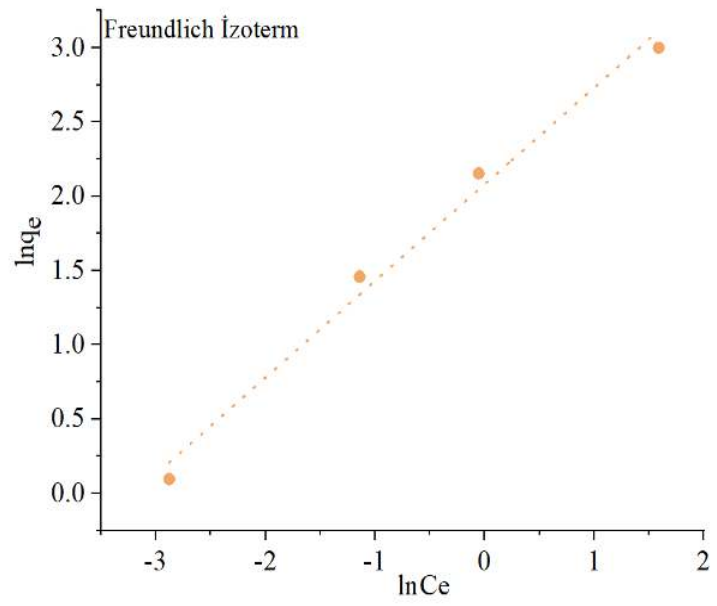
K_f : Freundlich sabiti

n : Adsorpsiyon yoğunluğu

m-Y@Alg boncuklar ile sulu çözeltilerden tetrasiklinin adsorpsiyonu için belirlenen en iyi adsorpsiyon koşulları olan pH:5, t:80 dk, m:10 mg, C_0 :5 mg/L, T:25 °C’de Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile adsorpsiyon mekanizması incelendi. Şekil 3.11 ve Şekil 3.12’de sunulan bu izoterm grafiklerinden izoterm sabitleri hesaplandı ve korelasyon katsayıları (R^2) belirlendi. Korelasyon katsayıları dikkate alınarak m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklin giderimi için uygun izoterm model belirlendi. Langmuir izoterm grafiğinin korelasyon katsayısı $R^2=0.9980$ ve Freundlich izoterm grafiğinin korelasyon katsayısı $R^2=0.9885$ ’dir. Langmuir izoterminin korelasyon katsayısının yüksek olması nedeniyle sulu çözeltilerden tetrasiklinin adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyumlu olduğu ve adsorpsiyon işleminin tek katmanlı olduğu belirlenmiştir. Tablo 3.2’de m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklinin adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm grafikler yardımıyla hesaplanan izoterm parametreleri verildi.



Şekil 3.11. m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklinin adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm grafiği



Şekil 3.12. m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklinin adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm grafiği

Tablo 3.2. m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklinin adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich grafiklerden hesaplanan izoterm parametreleri

İzoterm model	Parametre	Değer	İzoterm model	Parametre	Değer
Langmuir	q_m (mg/g)	16.24	Freundlich	K_f (L/mg)	8.01
	b (L/mg)	1.29		$1/n$	0.650
	R^2	0.9980		R^2	0.9885

3.6. Adsorpsiyon Kinetikleri

m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklinin sulu çözeltilerden giderilme hızını belirlemek için sözde birinci derece, sözde ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modeller uygulandı ve kinetik parametreleri belirlendi (Lagergren, 1898; Ho ve McKay, 1999; Zhou ve ark., 2009). Sözde birinci merteye için Eşitlik 3.3, sözde ikinci merteye için Eşitlik 3.4 ve partikül içi difüzyon için Eşitlik 3.5 denklemleri verildi.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - k_1 t / 2.303 \quad (3.3)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e)t \quad (3.4)$$

$$q_t = k_i t^{1/2} \quad (3.5)$$

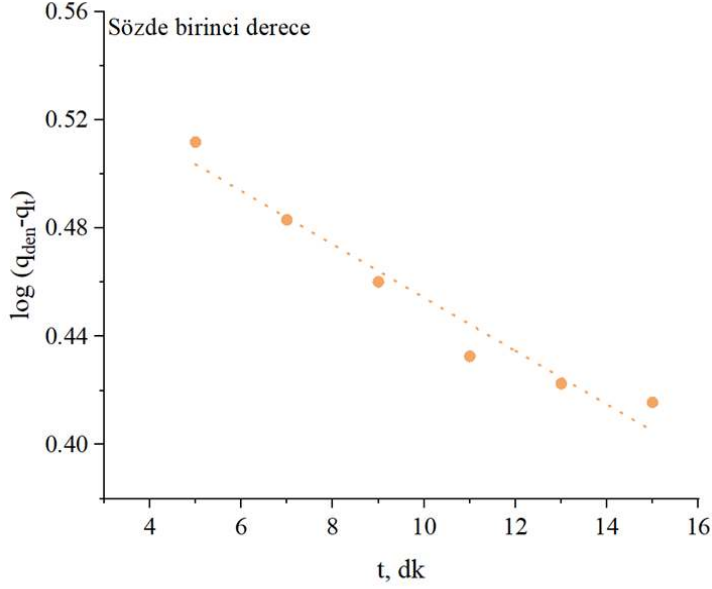
k_1 : Sözde birinci dereceden kinetik hız sabiti (1/dk)

k_2 : Sözde ikinci dereceden kinetik hız sabiti ((g/mg)/dk)

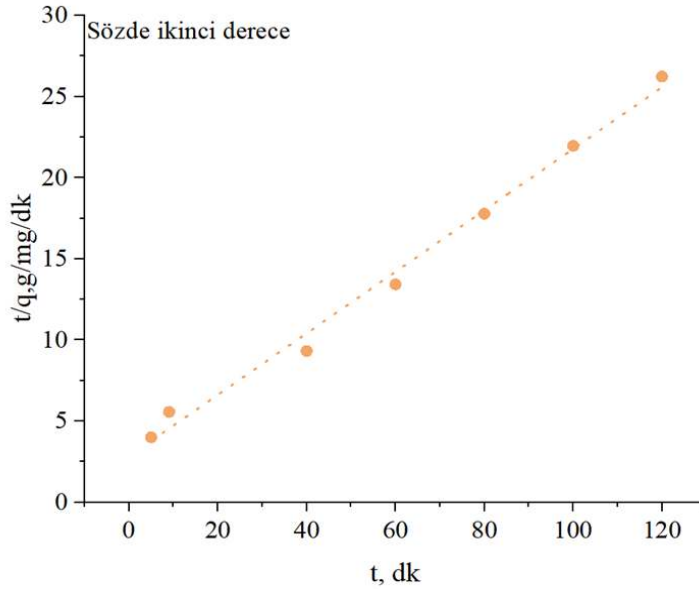
k_i : Partikül içi difüzyon sabiti ((mg/g)/min^{1/2})

m-Y@Alg boncuklar ile sulu çözeltilerden tetrasiklinin adsorpsiyonu için belirlenen en iyi adsorpsiyon koşulları olan pH:5, t:80 dk, m:10 mg, C₀:5 mg/L, T:25 °C’de sözde birinci merteye, sözde ikinci merteye ve partikül içi difüzyon değerleri hesaplandı. Şekil 3.13-3.15’te sunulan kinetik grafiklerinden kinetik sabitleri ve korelasyon katsayıları (R^2) belirlendi. Ayrıca, m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklinin adsorpsiyonu için kinetik grafiklerden hesaplanan kinetik parametreleri Tablo 3.3’te verildi. Korelasyon katsayıları ve deneysel q_e ve hesaplanan q_e değerleri dikkate alınarak m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklin giderimi için uygun kinetik model belirlendi. Sözde birinci derece grafiğinin korelasyon katsayısı $R^2=0.9523$ ve sözde ikinci derece grafiğinin korelasyon katsayısı $R^2=0.9918$ ’dir. Sözde ikinci derece kinetik modelin korelasyon katsayısının yüksek olması

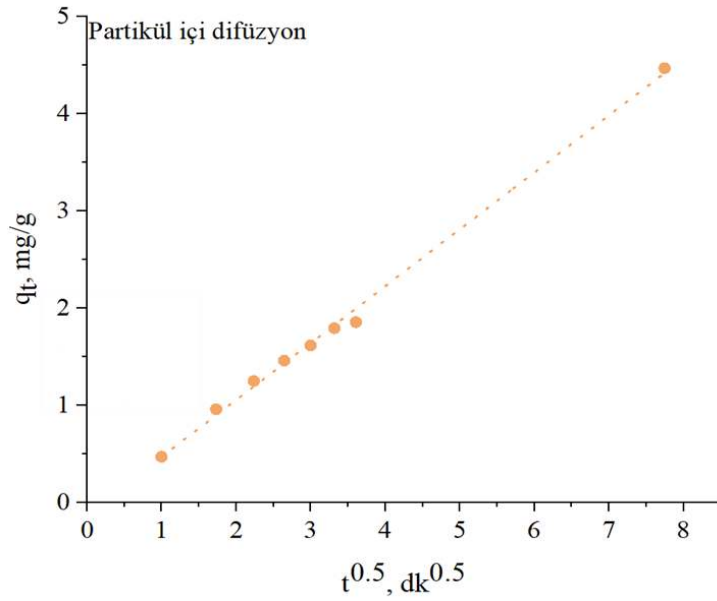
ve sözde ikinci derece model ile elde edilen deneysel q_e değerinin (4.50), hesaplanan q_e değerine (5.28) yakın olmasından dolayı m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklinin adsorpsiyon işlemi sözde ikinci derece modele uygundur.



Şekil 3.13. m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklinin adsorpsiyonu için sözde birinci derece kinetik model grafiği



Şekil 3.14. m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklinin adsorpsiyonu için sözde ikinci derece kinetik model grafiği



Şekil 3.15. m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklinin adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik model grafiği

Tablo 3.3. m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklinin adsorpsiyonu için sözde birinci derece, sözde ikinci derece ve partikül içi difüzyon grafiklerinden hesaplanan kinetik parametreleri

Kinetik model	Parametre	Değer
Sözde birinci derece	$k_1, 1/dk$	0.023
	$q_e, \text{hes}, \text{mg/g}$	3.57
	$q_e, \text{den}, \text{mg/g}$	4.50
	R^2	0.9523
Sözde ikinci derece	$k_2, (\text{g/mg})/dk$	0.013
	$q_e, \text{hes}, \text{mg/g}$	5.28
	$q_e, \text{den}, \text{mg/g}$	4.50
	R^2	0.9918
Partikül içi difüzyon	$k_i, (\text{mg/g})/dk^{1/2}$	1.7012

3.7. Adsorpsiyon Termodinamikleri

Adsorban ile adsorplanan madde arasındaki etkileşimin fizibilitesi, kendiliğindenliği ve doğası Gibbs serbest enerji (ΔG^0), entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) değerleri hesaplanarak belirlenir. Eşitlik 3.6-3.7’de termodinamik denklemleri verildi.

$$\Delta G^0 = -R T \ln k \quad (3.6)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (3.7)$$

k: Denge sabiti ($k = q_e/e$)

R: Evrensel gaz sabiti (8.314 J/mol K)

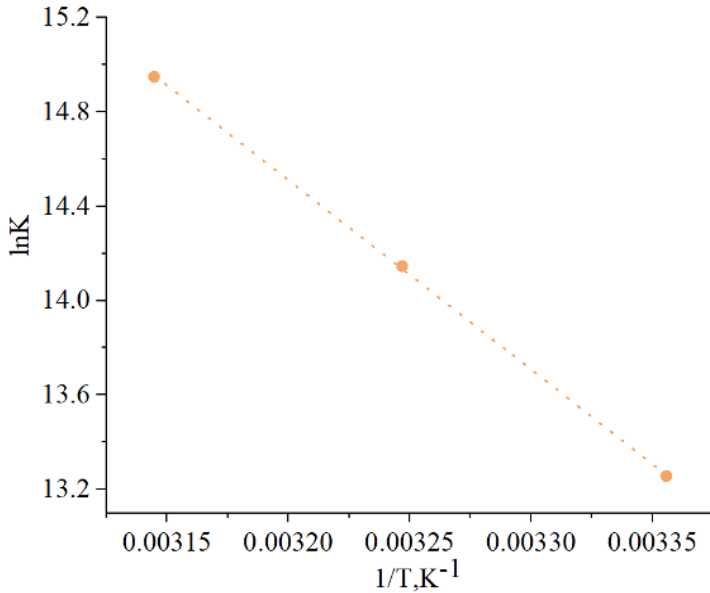
T: Sıcaklık (K)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol K)

ΔG^0 : Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

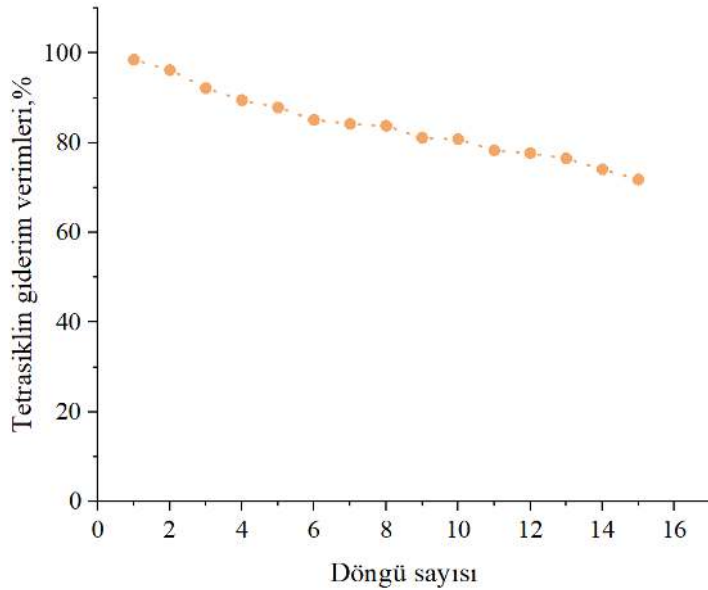
ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 değerlerini hesaplamak için 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklıklardaki Langmuir izoterm grafiklerinden yararlanarak belirlenen denge sabiti (b) değerleri kullanıldı. Şekil 3.16'da $\ln k$ ve $1/T$ grafiğinden elde edilen denklemden ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri hesaplandı. m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklinin adsorpsiyonu için ΔG^0 değerleri 25 °C için -32.84 kJ/mol, 35 °C için -36.22 kJ/mol ve 45 °C için -39.52 kJ/mol olarak hesaplandı. Negatif elde edilen ΔG^0 değerleri, tetrasiklinin m-Y@Alg boncuklar üzerinde adsorpsiyonunun istemli ve kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. ΔH^0 değeri 66.71 kJ/mol ve adsorpsiyon işlemi endotermik olarak belirlendi. ΔS^0 değeri 0.334 kJ/molK olarak hesaplandı ve adsorpsiyon işlemi sırasında rastgelelik arttı.



Şekil 3.16. m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklinin adsorpsiyonu için $\ln k$ değerlerinin $1/T$ ile değişim grafiği

3.8. m-Y@Alg Boncukların Yeniden Kullanılabilirliği

m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklinin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu çalışmaları 15 kez adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü tekrarlanarak gerçekleştirildi. Her adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsünde aynı m-Y@Alg boncukları kullanıldı. Bu döngüler m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklinin adsorpsiyonu için belirlenen en iyi adsorpsiyon koşullarında; pH:5, t:80 dk, m:10 mg, C₀:5 mg/L, T:25 °C’de gerçekleştirildi. Etanol/asetik asit çözeltisi ile desorpsiyon işlemi uygulandı. Şekil 3.17’de tetrasiklinin 15 ardışık adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü uygulanarak elde edilen giderim verimleri verildi. m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklin giderim verimleri sırasıyla %98.5, %96.2, %92.2, %89.5, %87.9, %85.1, %84.2, %83.8, %81.1, %80.8, %78.3, %77.7, %76.5, %74.1, %71.8’dir. 15 kez kullanımdan sonra m-Y@Alg boncukların tetrasiklin gideriminde etkin olduğu belirlendi.



Şekil 3.17. m-Y@Alg boncukların yeniden kullanılabilirliği

3.9. Farklı Su Örneklerine Tetrasiklin Uygulaması

m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklin giderimi Tunceli ilinden toplanan musluk suyu, nehir suyu, baraj suyu örnekleri ile farklı konsantrasyonda hazırlanan tetrasiklin çözeltileri ile test edildi. Bunun için 5 mg/L, 10 mg/L ve 25 mg/L’lik tetrasiklin su örnekleri

hazırlandı. Bu su örnekleri ile m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklinin adsorpsiyonu pH:5, t:80 dk, m:10 mg, T:25 °C olan en iyi adsorpsiyon koşullarında test edildi. 5 mg/L tetrasiklin su örneklerinde %98 civarında giderim verimleri, 10 mg/L ve 25 mg/L tetrasiklin su örneklerinde %95 civarında giderim elde edildi. Uygulanan su örneklerinde tetrasiklin giderimi m-Y@Alg boncuklar ile gerçekleşti.

3.10. Literatürdeki Bazı Çalışmalar ile m-Y@Alg Boncukların Karşılaştırılması

Aljinat ile hazırlanan adsorbanlar dikkate alınarak tetrasiklin giderimi ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar değerlendirildi. Bu çalışmalarda kullanılan adsorbanların ve bu çalışmada kullanılan m-Y@Alg boncukların tetrasiklin adsorpsiyon kapasitesi Tablo 3.4'te verildi. Adsorpsiyon kapasitelerinin farklılık gösterdiği ve bu farklılıkların ise adsorbanların yüzeyi, çalışma koşulları, tetrasiklinin bağlandığı fonksiyonel gruplara göre değiştiği öngörülmektedir. Literatürdeki çalışmalarda kullanılan adsorbanlar ve bu çalışmada kullanılan m-Y@Alg boncuklar karşılaştırıldığında, m-Y@Alg boncukların kolay hazırlanması, defalarca tekrar kullanılabilir olması, doğal bir polimer kullanılarak hazırlanması ve tetrasiklin gideriminde etkin olduğu ifade edilebilir.

Tablo 3.4. Tetrasiklin gideriminde aljinat içerikli bazı adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorban	Adsorpsiyon kapasitesi, mg/g	Kaynaklar
Cu-immobilize aljinat	53.26	Zhang ve ark., 2019
Grafen oksit/kalsiyum aljinat (GO/CA) kompozit lifler	131.6	Zhu ve ark., 2018
Fenolik hidroksil türevi bakır aljinat (CA-BT) mikroküreler	153.89	Zhang ve ark., 2019
Sodyum aljinat ve polivinil alkol bazlı bir dizi çift ağı hidrojel boncuklar	121.6	Li ve ark., 2024
Metal organik çerçeve (MOF) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve aljinat (Alg) içerikli hidrojel boncuklar (Alg@MOF-rGO)	43.76	Kim ve ark., 2022
Cu@MoS ₂ /poliakrilamid/bakır aljinat nanokompozit çift ağı (Cu@MoS ₂ /PAAm/CA NCDN) hidrojel	122.20	Qin ve ark., 2024
MOF-5 içeren nanopartiküller ile birleştirilmiş yeni polisodyum p-stirensülfonat/sodyum aljinat (MOF-5/PNaSS/SA) hidrojel m-Y@Alg boncuklar	181	Zhang ve ark., 2024
	16.24	Bu çalışma

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışında sulu çözeltilerden tetrasiklinin giderimi için manyetik itriyum aljinat (m-Y@Alg) boncuklar hazırlandı. Bu boncuklar manyetik Fe_3O_4 ve aljinat kullanılarak itriyum iyonları ile iyonik çapraz bağlama ile hazırlandı. Tetrasiklinin m-Y@Alg boncuklar ile adsorpsiyonu için öncelikle karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirildi ve daha sonra pH, temas süresi, m-Y@Alg boncuk miktarı, başlangıç tetrasiklin konsantrasyonu ve sıcaklık koşulları incelendi ve en iyi adsorpsiyon koşulları tespit edildi. m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklinin adsorpsiyonu için en iyi adsorpsiyon koşulları; pH:5, t:80 dk, m:10 mg, C_0 :5 mg/L, T:25 °C olarak belirlendi. Bu koşullarda adsorpsiyon izotermi ve kinetik çalışmaları gerçekleştirildi. Adsorpsiyon izotermi karşılaştırıldığında, Langmuir izoterminin korelasyon katsayısının $R^2=0.9980$ ve Freundlich izoterminin korelasyon katsayısının $R^2=0.9885$ olduğu ve Langmuir izoterminin korelasyon katsayısının yüksek olması nedeniyle adsorpsiyon işleminin tek katmanlı ve bu izoterme uyumlu olduğu belirlendi. Tetrasiklin adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 16.24 mg/g olduğu hesaplandı. Tetrasiklin giderimi ile ilgili literatürdeki aljinat içerikli adsorbanlar ile yapılan bazı çalışmalar incelendiğinde adsorpsiyon kapasitelerinde farklılık olduğu tespit edildi (Zhang ve ark., 2019; Zhu ve ark., 2018; Zhang ve ark., 2019; Li ve ark., 2024; Kim ve ark., 2022; Qin ve ark., 2024; Zhang ve ark., 2024). Bu farklılık adsorbanların yüzeyi, çalışma koşulları, tetrasiklinin bağlandığı fonksiyonel gruplardan kaynaklı olabilir (Sarojini ve ark., 2022; Radoor ve ark., 2024; Lee ve Patel, 2022; Wang ve ark., 2019). Adsorpsiyon kinetik çalışması değerlendirildiğinde, sözde birinci derece kinetik modelin korelasyon katsayısının $R^2= 0.9523$, sözde ikinci derece kinetik modelin korelasyon katsayısının $R^2= 0.9918$ olduğu belirlendi. Ayrıca, deneysel q_e değerinin 4.50, sözde birinci derece kinetik model ile elde edilen hesaplanan q_e değerinin 3.57 ve sözde ikinci derece kinetik model ile elde edilen deneysel hesaplanan q_e değerinin 5.28 olduğu tespit edildi. Hem korelasyon katsayısı hem de q_e değerleri dikkate alındığında m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklinin adsorpsiyonu için sözde ikinci derece kinetik model uygundur. Adsorpsiyon termodinamiği çalışmasında, ΔG^0 değerleri 25 °C, 35 °C ve 45 °C için sırasıyla -32.84 kJ/mol, -36.23 kJ/mol, -39.52 hesaplandı. Negatif elde edilen ΔG^0 değerleri, tetrasiklinin m-Y@Alg boncuklar üzerinde adsorpsiyonunun istemli ve kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. ΔH^0 değeri 66.71 kJ/mol ve adsorpsiyon işlemi endotermik olarak belirlendi. ΔS^0 değeri 0.334 kJ/molK olarak hesaplandı ve adsorpsiyon

işlemi sırasında rastgelelik arttı. m-Y@Alg boncukların adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü 15 ardışık deneysel çalışma yürütülerek incelendi ve giderim verimleri sırasıyla %98.5, %96.2, %92.2, %89.5, %87.9, %85.1, %84.2, %83.8, %81.1, %80.8, %78.3, %77.7, %76.5, %74.1, %71.8 olarak elde edildi. 15 kez kullanımdan sonra m-Y@Alg boncukların tetrasiklin gideriminde hala etkin olduğu belirlendi. Ayrıca, tetrasiklin giderimi Tunceli musluk suyu, nehir suyu, baraj suyu örnekleri kullanılarak incelendi ve bu su örneklerinde m-Y@Alg boncuklar ile tetrasiklin başarıyla uzaklaştırıldı.

Sonuç olarak, biyobozunur, çevre dostu, kolay bulunabilir, maliyeti düşük aljinat ile manyetik özellikli m-Y@Alg boncuklar hazırlanmış ve bu boncukların tetrasiklin adsorpsiyonunda etkin olduğu belirlenmiştir. m-Y@Alg boncuklar basit hazırlanması, tekrar kullanım imkanı ve doğal olması gibi avantajlara sahiptir. Bu boncuklar ile farklı çevresel kirliliklerin giderim çalışmaları yürütülebilir, ayrıca bu boncuklar gibi farklı nadir toprak elementler ile farklı adsorban malzemeler hazırlanabilir.

5. KAYNAKLAR

- Ayhan, N.K.**, 2024. Lanthanum-based magnetic biopolymers for brilliant green removal from aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 31:47714-47726.
- Algherbawi, A.A.K.**, 2022. Sulu ortamdaki tetrasiklinin aktif karbona adsorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, 120s.
- Al-Salihi, S., Fidalgo, M.M., Xing, Y.C.**, 2023. Fast removal of tetracycline from aqueous solution by aluminosilicate zeolite nanoparticles with high adsorption capacity. *ACS ES&T Water*, 3:838-847.
- Arslandaş, M.**, 2022. Anodik oksidasyon yöntemi ile atıksulardan tetrasiklin giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 81s.
- Blackwell, P.A., Kay, P., Boxall, A.B.A.**, 2007. The dissipation and transport of veterinary antibiotics in a sandy loam soil. *Chemosphere*, 67:292-299.
- Chang, P.H., Jiang, W.T., Li, Z., Jean, J.S., Kuo, C.Y.**, 2015. Antibiotic tetracycline in the environments-A review. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 4:7.
- Chen, B., Li, Y.H., Du, Q.J., Pi, X.X., Wang, Y.Q., Sun, Y.H., Wang, M.Z., Zhang, Y., Chen, K.W., Zhu, J.K.**, 2022. Effective removal of tetracycline from water using copper alginate@graphene oxide with in-situ grown MOF-525 composite:synthesis, characterization and adsorption mechanisms. *Nanomaterials*, 12:2897.
- Chopra, I., Roberts, M.**, 2001. Tetracycline antibiotics: mode of action, applications, molecular biology, and epidemiology of bacterial resistance. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 65:232-260.
- Chopra, I., Hawkey, P.M., Hinton, M.**, 1992. Tetracyclines, molecular and clinical aspects. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 29:245-277.
- Christian, T., Schneider, R.J., Farber, H.A., Skutlarek, D., Meyer, T.M., Goldbach, H.E.**, 2003. Determination of antibiotic residues in manure, soil, and surface waters. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 1:36-44.
- Conde-Cid, M., Núñez-Delgado, A., Fernández-Sanjurjo, M.J., Alvarez-Rodríguez, E., Fernández-Calviño, D., Arias-Estévez, M.**, 2020. Tetracycline and sulfonamide antibiotics in soils: presence, fate and environmental risks. *Processes*, 8:1479.
- Cui, M.F., Li, Y.H., Sun, Y., Wang, H.M., Li, M.X., Li, L.B., Xu, W.S.**, 2021. Degradation of tetracycline in polluted wastewater by persulfate over copper alginate/graphene oxide composites. *Journal of Polymers and The Environment*, 29:2227-2235.

- Çetinkaya, E.**, 2024. Neodimyum ve itriyum katkılandırılmış yeni kompozit malzemelerin sentezi ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Munzur Üniversitesi, Tunceli, 52s.
- Du, L., Liu, W.**, 2012. Occurrence, fate, and ecotoxicity of antibiotics in agro-ecosystems. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 32:309-327.
- Doğan, H.**, 2019. Mikrodalga enerjisi kullanılarak yeni adsorbentlerin sentezi ve tetrasiklin giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, 130s.
- El-Masry, F.A., Salama, A.A., Ghany, N.A.A., Farag, M.M., Al Rashidy, Z.M.**, 2025. Aqueous electrophoretic deposition of yttrium-doped nanobioactive glass/collagen/chitosan orthopedic coatings on 316L SS. *Materials Chemistry and Physics*, 329:130059.
- El Salabi, A.A.**, 2011. Characterisation of antibiotic resistance mechanisms in Gram-negative bacteria from Tripoli and Benghazi. Doctoral Thesis, Cardiff University, Libya.
- EMA (ESVAC).**, Sales of Veterinary Antimicrobial Agents in 31 European Countries in 2017; EMA: Amsterdam, Netherlands, 2019.
- Feng, L.H., Zhang, Q., Ji, F.Y., Jiang, L., Liu, C.C., Shen, Q.S., Liu, Q.**, 2022. Phosphate removal performances of layered double hydroxides (LDH) embedded polyvinyl alcohol/lanthanum alginate hydrogels. *Chemical Engineering Journal*, 430:132754.
- Freundlich, H.M.F.**, 1906. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 57:385-471.
- Göbel, A., Mc Ardell, C. S., Suter, M. J. F., Giger, T.** 2004. Trace determination of macrolide and sulfonamide antimicrobials, a human sulfonamide metabolite, and trimethoprim in wastewater using liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 76:4756-4764.
- Guo, Y.G., Huang, W.L., Chen, B., Zhao, Y., Liu, D.F., Sun, Y., Gong, B.**, 2017. Removal of tetracycline from aqueous solution by MCM-41-zeolite A loaded nano zero valent iron: Synthesis, characteristic, adsorption performance and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 339:22-32.
- Güngördü, A.**, 2018. Atıksulardan ileri arıtım yöntemleri ile antibiyotik giderimi. *Doktora Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 129s.
- Gwenzi, W., Mangori L., Danha, C., Chaukura N., Dunjana, N., Sanganyado E.**, 2018. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. *Science of The Total Environment*, 636:299-313.

- Henderson, K.L.D.**, 2008. Impact of veterinary antibiotics in the environment. Iowa State University.
- Ho, Y.S., McKay, G.**, 1999. Pseudo-second-order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34:451-465.
- Huo, Y.K., Ding, W.M., Huang, X., Xu J.N., Zhao, M.H.**, 2011. Fluoride removal by lanthanum alginate bead: adsorbent characterization and adsorption mechanism. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19:365-370.
- Inal, M., Erduran, N.**, 2015. Removal of various anionic dyes using sodium alginate/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) blend hydrogel beads. *Polymer Bulletin*, 72:1735-1752.
- Jioui, I., Abrouki, Y., Hrouz, S.A., Sair, S., Danoun, K., Zahouily, M.**, 2023. Efficient removal of Cu^{2+} and methylene blue pollutants from an aqueous solution by applying a new hybrid adsorbent based on alginate-chitosan and HAP derived from Moroccan rock phosphate. *Environmental Science and Pollution Research*, 30:107790-107810.
- Karalı, R.**, 2020. Afinite mikroküreler ile sulu çözümlerden tetrasiklin uzaklaştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Bursa Uludağ Üniversitesi, Bursa, 71s.
- Karaman, İ.** 2010. Soma linyitinin fiziksel aktivasyonu ve aktiflenmiş ürüne boyar madde adsorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi, Ankara, 134s.
- Kavak, N.**, 2018. Sulu çözümlerden brillant yeşili gideriminin poli (akrilonitril-ko-n-vinil pirolidon)/zeolit kompoziti kullanılarak araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Munzur Üniversitesi, Tunceli, 84s.
- Kaygusuz, H., Bilir, G., Tezcan, F., Erim, F.B., Ozen, G.**, 2014. Biopolymer-assisted synthesis of yttrium oxide nanoparticles, *Particuology*, 14:19-23.
- Kaygusuz, H., Erim, F.B.**, 2020. Biopolymer-assisted green synthesis of functional cerium oxide nanoparticles, *Chemical Papers*, 74:2357-2363.
- Kaygusuz, H., Torlak, E., Akın-E vingur, G., Ozen, I., von Klitzingf, R., Erim, F.B.**, 2017. Antimicrobial cerium ion-chitosan crosslinked alginate biopolymerfilms: A novel and potential wound dressing, *International Journal of Biological Macromolecules*, 105:1161-1165.
- Kılıç, M.**, 2009. Euphorbia rigida'dan elde edilen aktif karbonun sulu çözümlerdeki adsorpsiyon özelliklerinin ve kinetiğinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 98s.
- Kim, N., Cha, B., Yea, Y., Njaramba, L.K., Vigneshwaran, S., Elanchezhian, Park, C.M.**, 2022. Effective sequestration of tetracycline and ciprofloxacin from aqueous solutions by Al-based metal organic framework and reduced graphene oxide immobilized alginate biosorbents. *Chemical Engineering Journal*, 450:138068.

- Kosari, M., Sepehrian, H.,** 2017. Fluoride ions removal using yttrium alginate biocomposite from an aqueous solution. *International Journal of Engineering*, 30:1-6.
- Kummerer, K.** 2009a. Antibiotics in the aquatic environment-A Review-Part I. *Chemosphere*, 75:417-434.
- Kummerer, K.,** 2009b. Antibiotics in the aquatic environment-A review-Part II. *Chemosphere*, 75:435-441.
- Kuppusamy, S., Kakarla, D., Venkateswarlu, K., Megharaj, M., Yoon, Y.E., Lee, Y.B.** 2018. Veterinary antibiotics (VAs) contamination as a global agro-ecological issue: A critical view. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 257:47-59.
- Langmuir, I.,** 1918. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40:1361-1368.
- Lagergren, S.,** 1898. Zur theorie der sogenannten Adsorption gel oster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, *Handlingar*, 25:1-39.
- Lee, J., Patel, R.,** 2022. Wastewater treatment by polymeric microspheres:A review. *Polymer*, 14:1890.
- Li, B.G., Chen, C.,** 2021. Novel magnetic gel composite based on sodium alginate crosslinked by yttrium(III) as biosorbent for efficient removal of direct dyes from aqueous solution. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 43:2142-2155.
- Li, B.G., Lv, T., Shen, Y.L.,** 2022. Synthesis and characterization of dual-ion-crosslinked magnetic sodium alginate-based Fe-SA-Y@Fe₃O₄ biogel composite with ultrastrong performance for azo dye removal. *Journal of Polymers and The Environment*, 30:2847-2861.
- Li, B.G., Yin, H.Y.,** 2021. Excellent biosorption performance of novel alginate-based hydrogel beads crosslinked by lanthanum(III) for anionic azo-dyes from water. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 42:1830-1842.
- Li, H., Chen, X.R., Sun, Y.X., Li, H.H., Wang, Z.Y., Zhu, S.L., Mao, Z.X., Nan, G.N., Wang, Z.H., Huang, Y.N., Duan, S.J., Ren, C.G.,** 2024. Construction and characterization of sodium alginate/polyvinyl alcohol double-network hydrogel beads with surfactant-tailored adsorption capabilities for efficient tetracycline hydrochloride removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 280:135879.
- Liu, J.F., Lin, H., He, Y.H., Dong, Y.B., Menzembere, E.R.G.Y.,** 2020. Novel CoS₂/MoS₂@Zeolite with excellent adsorption and photocatalytic performance for tetracycline removal in simulated wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 260:121047.
- Luo, H.Y., Liu, Y., Lu, H.X., Fang, Q., Rong, H.W.,** 2021. Efficient adsorption of tetracycline from aqueous solutions by modified alginate beads after the removal of Cu(II) ions. *ACS Omega*, 6:6240-6251.

- Munagapati, V.S., Wen, H.Y., Gollakota, A.R.K., Wen, J.C., Lin, K.Y.A., Shu, C.M., Yarramuthi, V., Basivi, P.K., Reddy, G.M., Zyryanov, G.V., 2023.** Magnetic Fe₃O₄ nanoparticles loaded guava leaves powder impregnated into calcium alginate hydrogel beads (Fe₃O₄-GLP@CAB) for efficient removal of methylene blue dye from aqueous environment: Synthesis, characterization, and its adsorption performance. *International Journal of Biological Macromolecules*, 246:125675.
- Niaei, H.A., Rostamizadeh, M., 2020.** Adsorption and electro-fenton processes over FeZSM-5 nano-zeolite for tetracycline removal from wastewater. *Advances in Nano Research*, 9:173-181.
- Polubesova, T., Zadaka, D., Groisman, L., Nir, S., 2006.** Water remediation by micelle-clay system: case study for tetracycline and sulfonamide antibiotics. *Water Research*, 40:2369-2374.
- Priya, S.S., Radha, K.V., 2017.** A review on the adsorption studies of tetracycline onto various types of adsorbents. *Chemical Engineering Communications*, 204:821-839.
- Purwasasmita, B.S., Hermawan, H., Septawandar, R., 2012.** Influences of chitosan addition to morphology and particle size of yttrium stabilized zirconia (YSZ) nanoparticle for dental bridge application. *Journal of The Australian Ceramic Society*, 48:85-89.
- OIE., Annual Report on Antimicrobial Agents Intended for Use in Animals: Better Understanding of the Global Situation. Third Report; OIE: Paris, France, 2018.**
- Qin, G., Song, X.Y., Chen, Q., He, W.J., Yang, J., Li, Y., Zhang, Y.C., Wang, J., Dionysiou, D.D., 2024.** Novel durable and recyclable Cu@MoS₂/polyacrylamide/copper alginate hydrogel photo-Fenton-like catalyst with enhanced and self-regenerable adsorption and degradation of high concentration tetracycline. *Applied Catalysis B-Environment and Energy*, 344:123640.
- Robinson, T.P., Bu, D.P., Carrique-Mas, J., Fèvre, E.M., Gilbert, M., Grace, D., Hay, S.I., Jiwakanon, J., Kakkar, M., Kariuki, S., Laxminarayan, R., Lubroth, J., Magnusson, U., Thi Ngoc, P., Van Boeckel, T.P., Woolhouse, M.E.J., 2016.** Antibiotic resistance is the quintessential One Health issue. *Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene*, 110:377-380.
- Radoor, S., Karayil, J., Jayakumar, A., Kandel, D.R., Kim, J.T., Siengchin, S., Lee, J.W. 2024.** Recent advances in cellulose- and alginate-based hydrogels for water and wastewater treatment: A review. *Carbohydrate Polymers*, 323:121339.
- Safdarian, A., Javanbakht, V., 2024.** Development of a novel bionanocomposite of UiO-66/xanthan gum/ alginate crosslinked by calcium chloride for azo dye removal: Insight into adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics. *International Journal of Biological Macromolecules*, 261:129729.

- Said, H.A., Elbaza, H., Lahcini, M., Barroug, A., Noukrati, H., Ben Youcef, H., 2024.** Development of calcium phosphate-chitosan composites with improved removal capacity toward tetracycline antibiotic: Adsorption and electrokinetic properties, *International Journal of Biological Macromolecules*, 257:128610.
- Sanderson, H., Brain, R.A., Johnson, D.J., Wilson, C.J., Solomon, K.R., 2004.** Toxicity classification and evaluation of four pharmaceuticals classes: antibiotics, antineoplastics, cardiovascular, and sex hormones. *Toxicology*, 203:27-40.
- Sarojini, G., Babu, S.V., Rajasimman, M. 2022.** Adsorptive potential of iron oxide based nanocomposite for the sequestration of Congo red from aqueous solution. *Chemosphere*, 287:13237.
- Schwarz, S., Kehrenberg, C., Walsh, T.R., 2001.** Use of antimicrobial agents in veterinary medicine and food animal production. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 17:431-437.
- Seker, S., Ayhan, N.K., 2023.** Adsorption potential of neodymium/alginate beads for removal of Congo red and Brilliant blue G from aqueous solution. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20:7293-7304.
- Su, J., Li, G.Q., Wen, Q., Xue, L., Chen, C.L., Huang, T.L., 2020.** Highly efficient nitrate and phosphorus removal and adsorption of tetracycline by precipitation in a chitosan/polyvinyl alcohol immobilized bioreactor. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 43:1761-1771.
- Teixeira, L.A.V., Silva, R.G., Majuste, D., Ciminelli, V.S.T., 2020.** Stability of lanthanum in sulfate and phosphate systems and implications for selective rare earths extraction. *Minerals Engineering*, 155:106440.
- Topal, M., Arslan Topal, E.I, Aslan, S., 2011.** Limon kabuğu kullanılarak sulu çözeltilerden Cu(II) giderimi. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 27:265-270.
- Topal, M., Topal, E.I.A., 2020.** Optimization of tetracycline removal with chitosan obtained from mussel shells using RSM. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 84:315-321.
- Topal, M., Uslu Şenel G., Arslan Topal E.I, Öbek E., 2015.** Antibiyotikler ve kullanım alanları. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 31:121-127.
- Torgut, G., Ayhan, N.K., Acikses, A., 2023.** Improving dielectric properties, electrical conductivity, and thermal properties of biodegradable polymer composites prepared with lanthanum. *Polymer Composites*, 44:757-766.
- Trifi, I.M., Trifi, B., Ben Souissi, E., Hamrouni, B., 2020.** Response surface methodology for dyes removal by adsorption onto alginate calcium. *Environmental Technology*, 41:3473-3482.

- Verma, A., Thakur, S., Mamba, G., Prateek, Gupta, R.K., Thakur, P., Thakur, V.K.** 2020. Graphite modified sodium alginate hydrogel composite for efficient removal of malachite green dye. *International Journal of Biological Macromolecules*, 148:1130-1139.
- Wang, B., Wan, Y.S., Zheng, Y.L., Lee, X.Q., Liu, T.Z., Yu, Z.B., Huang, J., Ok, Y.S., Chen, J.J., Gao, B.,** 2019. Alginate-based composites for environmental applications: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49:318-356.
- Wang, F.F., Ge, M.Q.,** 2013. Organic-inorganic hybrid of chitosan/poly (vinyl alcohol) containing yttrium(III) membrane for the removal of Cr(VI). *Fibers and Polymers*, 14:28-35.
- Wang, Z.L., Chen, X.Y., Meng, Z., Zhao, M.X., Zhan, H.J., Liu, W.Y.,** 2020. A water resistance magnetic graphene-anchored zeolitic imidazolate framework for efficient adsorption and removal of residual tetracyclines in wastewater. *Water Science and Technology*, 81:2322-2336.
- Wei, Y.F., Wang, L., Wang, J.Y.,** 2022. Cerium alginate cross-linking with biochar beads for fast fluoride removal over a wide pH range. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 636:128161.
- Xu, X.R., Li, X.Y.,** 2010. Sorption and desorption of antibiotic tetracycline on marine sediments. *Chemosphere*, 78: 430-436.
- Yan, L.L., Song, X., Miao, J.W., Ma, Y.F., Zhao, T., Yin, M.Y.,** 2024. Removal of tetracycline from water by adsorption with biochar: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 60:105215.
- Yang, J., Du, Y., Li, W.P., Shan, S.Y., Hu, T.D., Su, H.Y.,** 2024. Iron oxide/alginate hydrogel composites for removal of tetracycline via adsorption-coupled Fenton-like reaction. *Materials Chemistry and Physics*, 315:129034.
- Yeşilova, E.,** 2019. Tetrasiklin baskılanmış nanopartikül gömülü kriyojel sentezi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon parametrelerinin incelenmesi. *Doktora Tezi*, Bursa Uludağ Üniversitesi, Bursa, 234s.
- Yesilova, E., Osman, B., Kara, A., Ozer, E.T.,** 2018, Molecularly imprinted particle embedded composite cryogel for selective tetracycline adsorption. *Separation and Purification Technology*, 200:155-163.
- Yıbar, A., Soyutemiz, E.,** 2013. Gıda değeri olan hayvanlarda antibiyotik kullanımı ve muhtemel kalıntı riski. *Atatürk Üniversitesi Veteriner Bilimler Dergisi*, 8:97-104.
- Yıldız, N.,** 2016. Nadir Toprak Elementleri, Ankara.

- Yılmaz Şimşek, M.,** 2010. Kimyasal aktivasyonla iki farklı biyokütleden elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 99s.
- Zhang, S.P., Ding, J., Tian, D.Y., Su, W.H., Liu, F.F., Li, Q.L., Lu, M.H.,** 2024. Preparation of novel poly(sodium p-styrenesulfonate)/sodium alginate hydrogel incorporated with MOF-5 nanoparticles for the adsorption of Pb (II) and tetracycline. *Journal of Molecular Structure*, 1300:137313.
- Zhang, X.N., Lin, X.Y., He, Y., Luo, X.G.,** 2019. Phenolic hydroxyl derived copper alginate microspheres as superior adsorbent for effective adsorption of tetracycline. *International Journal of Biological Macromolecules*, 136:445-459.
- Zhang, X.N., Lin, X.Y., He, Y., Chen, Y., Luo, X.G., Shang, R.,** 2019. Study on adsorption of tetracycline by Cu-immobilized alginate adsorbent from water environment. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124:418-428.
- Zhao, Y., Gu, X., Gao, S., Geng, J., Wang, X.,** 2012. Adsorption of tetracycline (TC) onto montmorillonite: Cations and humic acid effects. *Geoderma*, 183-184, 12-18.
- Zheng, X.Y., Pan, C.Q., Zheng, S.M., Guo, Y.F.,** 2024. Functionalized magnetic chitosan-based adsorbent for efficient tetracycline removal: Deep investigation of adsorption behaviors and mechanisms. *Separation and Purification Technology*, 335:126212.
- Zhou, Y., Wang, Y.P., Liu, Z.R., Huang, O.W.,** 2009. Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II), and Ni(II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres. *Journal of Hazardous Materials*, 161:995-1002.
- Zhu, H.T., Chen, T., Liu, J.Q., Li, D.,** 2018. Adsorption of tetracycline antibiotics from an aqueous solution onto graphene oxide/calcium alginate composite fibers. *RSC Advances*, 8:2616-2621.
- Zou, X.Y., Yao, L.Y., Zhou, S.Q., Chen, G.N., Wang, S.F., Liu, X.Y., Jiang, Y.,** 2022. Sulfated lignocellulose nanofibril based composite aerogel towards adsorption-photocatalytic removal of tetracycline. *Carbohydrate Polymers*, 296:119970.