



Aljinat-TiO₂-Alg Kompozitinin Sentezi ve Sulu Çözeltilerden Tetrasiklin Gideriminde Kullanılabilirliği ve Karakterizasyonu

Synthesis of Alginate-TiO₂-Algae and Their Using for Tetracycline Removal from Aqueous Solutions and Characterization

Ülker Aslı Güler*, Merve Türkay

Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye

Öz

Bu çalışmada; yeni bir kompozit olan aljinat-TiO₂-alg kompoziti sentezlenmiş ve sulu çözeltilerden tetrasiklin giderimi için adsorbent olarak kullanılmıştır. Bu yeni kompozit etkili bir adsorpsiyon verimi sağlamıştır. Kesikli sistemde yürütülen giderim çalışmasında; çözelti pH'ının, kompozit miktarının, farklı sıcaklıklarda başlangıç kirletici derişiminin etkisi çalışılmıştır. Farklı sıcaklıklarda yapılan izoterm çalışmalarından elde edilen verilere Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi uygulanmış ve Langmuir izoterminden elde edilen Q_m değerleri 25, 35 ve 45 oC için sırasıyla 61 mg/g, 473 mg/g ve 379 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca aljinat-TiO₂-alg kompozitinin FTIR ve SEM analizleri yapılarak karakterizasyonu ortaya konulmuştur. Sonuç olarak elde edilen veriler sentezlenen bu yeni ekotoksik olmayan kompozitin sulu çözeltilerden tetrasiklin gideriminde oldukça etkili bir adsorbent olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Alg, Aljinat, Kompozit, Tetrasiklin, TiO₂

Abstract

In this study, alginate-TiO₂-algae composites were synthesized and they were used as adsorbent to remove tetracycline from aqueous solutions. This new composite has provided effective an adsorption yield. In batch experiments examined the effects of parameters such as solution pH, initial pollution concentration, composite amount, and temperature. The adsorption equilibrium data for different temperature are fitted to the Langmuir, Freundlich, and D-R isotherm models. The Q_m values of TC by alginate-TiO₂-algae composites for different temperature were 61 mg/g, 473 mg/g ve 379 mg/g, respectively. The alginate-TiO₂-algae composites were characterized using FTIR, and SEM analysis. These results show that non ecotoxicological alginate-TiO₂-algae composites can be a very effective adsorbent for the removal of tetracycline from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption, Algae, Alginate, Composite, Tetracycline, TiO₂

1. Giriş

Antibiyotik kalıntılarını içeren atıksuların en önemli kaynaklarını ilaç endüstrisi, endüstriyel aktiviteler, tarım faaliyetleri ve tıbbi atıklar oluşturmaktadır (Topal vd. 2012). İnsanlar ve hayvanlar tarafından alınan antibiyotikler vücutta tamamen emilemezler. Metabolit artığı olarak idrar ve dışkı yoluyla kanalizasyon sistemlerine ve ekolojik çevreye atılırlar. Ayrıca kanalizasyon sistemi ile arıtma tesislerine ulaşan bu ilaç kalıntılarının giderimi biyolojik parçalanmaya karşı gösterdikleri direnç nedeniyle tam

olarak sağlanamamaktadır. Bu sebeple antibiyotik kalıntıları yüzey ve yer altı sularına kolaylıkla karışabilmektedir. Bu tür atıklar, toksik etkilerinin olması ve yarılanma sürelerinin uzun olması nedeniyle ekolojik ve sucul ortamlar için risk oluşturmaktadırlar. Ayrıca mikroorganizmaların zamanla antibiyotiklere karşı direnç kazanmaları da insan ve hayvan sağlığı açısından tehlike arz etmektedir. Bu nedenle yüksek organik yüke sahip antibiyotik kalıntısı içeren atıksuların arıtımı son yıllarda önemli çevresel problemlerden biri haline gelmiştir (Chen ve Huang 2010). Atıksulardan antibiyotik giderimi amacıyla klasik arıtma yöntemlerine alternatif olarak ileri oksidasyon, membran filtrasyonu, ters osmoz, ultrafiltrasyon, Fenton prosesi, sorpsiyon gibi farklı arıtım yöntemleri uygulanmaktadır (Topal vd. 2013).

*Sorumlu yazarın e-posta adresi: ulkerasli@gmail.com

Sorpsiyon prosesi, farmosetik bileşiklerin gideriminde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde kil, ponza, kitin, aktif karbon, montmorillonit ve manyetik nanomalzemeler gibi doğal ve kompozit malzemeler adsorbent olarak kullanılmaktadır (Güler ve Sarioğlu 2014, Ersan vd. 2015).

Titanyum dioksit (TiO₂) son yıllarda atıksulardaki boya ve toksik maddelerin gideriminde en yaygın olarak kullanılan fotokatalizördür. Bu kadar yaygın kullanılmasının nedeni TiO₂'nin ucuz, kararlı ve tehlikesiz olmasıdır (Zhao vd. 2013, Obeid vd. 2014). Kirleticilerin TiO₂ ile gideriminde adsorpsiyon ve fotokatalitik oksidasyon olmak üzere 2 temel mekanizma bulunmaktadır (Liu vd. 2014). Yapılan araştırmalara göre adsorpsiyon prosesi, fotokatalitik oksidasyondan çok daha hızlı gerçekleşmektedir (Liu vd. 2014). Ancak sulu ortamda suspanse halde bulunan toz haldeki TiO₂ partikülleri pratik uygulamalar için sorun yaratmaktadır (Obeid vd. 2014, Liu vd. 2014). Bu yüzden; zeolit, kil, rektorit, grafen gibi farklı doğal malzemeler TiO₂ partikülleri için destek malzemesi olarak kullanılmaktadır (Liu vd. 2014, Obeid vd. 2014, Lu vd. 2014).

Bu hususlar göz önüne alınarak tetrasiklin grubu antibiyotik maddelerin su ortamından uzaklaştırılması amacıyla aljinat-TiO₂-alg kompoziti sentezlenmiş ve bu yeni kompozitin adsorpsiyon performansı araştırılmıştır. Bu çalışmada TiO₂'in fotokatalitik özelliği dışında adsorpsiyon prosesinde kullanılabilirliği incelenmiştir. Çalışmada kullanılan mavi-yeşil alg grubunda yer alan *Spirulina sp.* çalışmada kullanılmak üzere üretilmiş ve hem adsorpsiyona yardımcı olmak hem de TiO₂'e destek malzemesi olmak üzere kullanılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak üzere kompozitin FTIR spektrumları ve SEM görüntüleri çekilmiştir. Çözelti pH'ı, başlangıç kirletici derişimi, kompozit miktarı ve sıcaklık değişimlerinin adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

2. Gereç ve Yöntem

2.1. Alg (*Spirulina sp.*) üretimi

Çalışmada kullanılan *Spirulina sp.* Zarrouk ortamında üretilmiştir (Zarrouk 1966). Önce oda ısısında nemi alınan *Spirulina sp.* daha sonra etüvde 50 °C'de tamamen kuruyana dek tutulmuştur. Tamamen kurumuş olan *Spirulina sp.* daha sonra toz haline getirilmiştir.

2.2. Aljinat-TiO₂-alg kompozitinin hazırlanması

Bu işlem için toz haline getirilmiş olan 1g alg/0,5g TiO₂/3mL sodyum aljinat çözeltisi hazırlanmıştır. Elde edilen aljinat-

TiO₂-alg kompoziti, %20'lik CaCl₂ çözeltisine yavaş yavaş damlatılarak küresel partikül oluşumu sağlanmış ve elde edilen küresel kompozitler, jel oluşumunun tamamlanması için buzdolabında saklanmıştır.

2.3. Deneysel prosedür

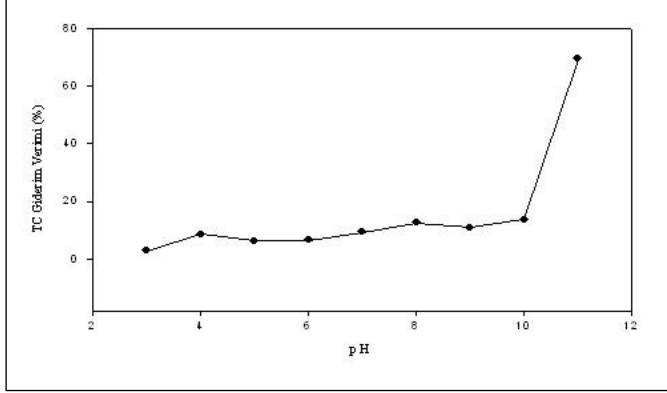
Çalışmada kullanılan tetrasiklin (TC) kimyasalından 1000 mg/L derişimde stok çözelti hazırlanmış ve istenilen derişimlerde TC çözeltileri stok çözeltinin seyreltilmesi ile elde edilmiştir. TC stok çözeltisi herhangi bir bozunmaya karşı sık aralıklarla hazırlanmış ve karanlık bir ortamda saklanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri kesikli sistemde, 250 ml hacmindeki erlenlerde 100 ml hacminde yürütülmüştür. Çözelti pH'ı (3-11), başlangıç kirletici (TC) derişimi (25-500 mg/L), kompozit miktarı (1-20 g/L) ve sıcaklığın (25-45 °C) etkisi belirtilen aralıklarda incelenmiştir. Sistem doyunluğa ulaştıktan sonra numuneler 4000 rpm'de 15 dk santrifüjlenmiş ve sıvı fazda kalan TC derişimi spektrofotometrede λ_{max} 357 nm'de absorbans değeri okunarak bulunmuştur.

3. Sonuçlar

3.1. Aljinat-TiO₂-alg kompozitinin TC adsorpsiyonuna çözelti pH'ının etkisi

Yapılan literatür çalışmalarına göre; TC giderimine çözelti pH'ının etkisinin oldukça fazla olduğu görülmüştür (Zhang vd. 2011). Bu sebeple; aljinat-TiO₂-alg kompoziti tarafından gerçekleştirilen TC adsorpsiyonuna farklı çözelti pH'larının etkisi incelenmiştir. Bu amaçla TC çözelti pH değerleri 3-11 olacak şekilde ayarlanmıştır. 10 g/L kompozit miktarı, 50 mg/L TC derişimi sabit olmak üzere oda sıcaklığında 180 dk temas süresinde çalışmalar yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 1'de sunulmuştur. Şekilden de görüldüğü gibi pH değeri arttıkça TC giderim verimi küçük artışlar göstermiştir. Ancak çözelti pH değeri 10'nun üzerine çıktığında TC giderim verimi aniden artarak %70'e ulaşmıştır. Bu durumda yüksek pH değerlerinde çok daha iyi bir TC giderimi sağlanmıştır. Bu sonuçlara benzer literatür çalışmalarına rastlanmıştır (Chang vd. 2009, Ersan vd. 2013). Aljinat-TiO₂-alg kompoziti ile TC giderimine TC molekülünün yapısı ve kompozitte bulunan fonksiyonel gruplar etkide bulunmaktadır. TC molekülü pH değerine bağlı olarak 3 formda bulunabilir. pH<3,3 ise katyonik formda, 3,3<pH<7,7 ise dipolar (zwitter) iyon formunda ve pH>7,7 ise negatif yüklü olarak bulunur (Ersan vd. 2015). Bu nedenle yüksek pH değerlerinde kompozit yüzeyinde *Spirulina sp.*'den kaynaklanan çeşitli fonksiyonel gruplar ile TC molekülünün yüzey kompleklesmesi etkide bulunmuş

olabilir. Ayrıca bu yüzey kompleksmesine TC molekülleri ve kompozit yüzeyindeki -OH iyonları arasındaki oluşan hidrojen bağları ve zayıf van der Waals bağları tutunmayı sağlamış olabilir (Wang vd. 2010, Figuero ve McKay 2005).

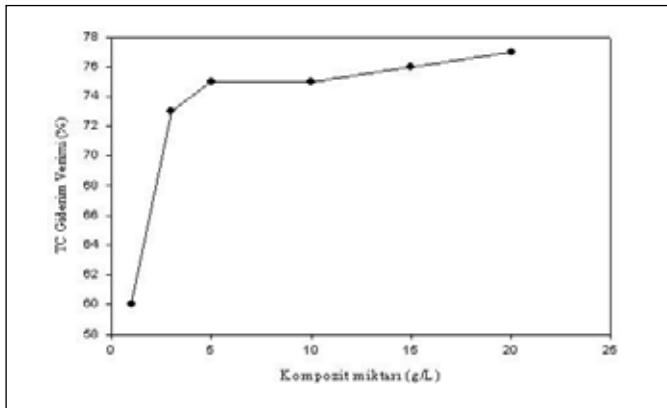


Şekil 1. TC giderim verimine çözelti pH'ının etkisi.

3.2. TC adsorpsiyonuna aljinat-TiO₂-alg kompozit miktarının etkisi

Farklı miktarlarda çalışılan aljinat-TiO₂-alg kompozitinin TC giderim verimine etkisi incelenmiştir. Bu nedenle; 1-3-5-10-15-20 g/L olarak alınan aljinat-TiO₂-alg kompoziti ile pH 11'de, 50 mg/L TC derişimi sabit olmak üzere oda sıcaklığında 180 dk temas süresinde çalışmalar yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 2'de sunulmuştur.

Şekil 2'den de görüleceği gibi kompozit miktarı arttıkça giderilen TC miktarı da artış göstermiştir. Bunun sebebi kompozitin artan yüzey alanı ile birlikte artış gösteren aktif alan sayıdır. Ancak 3 g/L kompozit miktarının üzerindeki miktarlarda TC giderim veriminde önemli derecede bir artış görülmemiştir. 3 g/L için TC giderim verimi %73 iken 20 g/L için %77 olarak bulunmuştur.



Şekil 2. TC giderim verimine aljinat-TiO₂-alg kompozit miktarının etkisi.

3.3. İzoterm çalışmalarına sıcaklık etkisi

Aljinat-TiO₂-alg kompoziti ile TC adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda yapılan adsorpsiyon denge çalışmaları; 25 °C, 35 °C ve 45 °C'de, farklı TC başlangıç derişimlerinde (25-50-75-100-200-300-500 mg/L), pH 11'de 3 g/L kompozit miktarı kullanılarak yürütülmüştür. Her bir deney koşulu için adsorpsiyon kapasiteleri (q_e, mg/g) belirlenmiş ve farklı sıcaklıklar için Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm grafikleri oluşturulmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi (q_e) aşağıdaki eşitlik ile bulunmuştur.

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

Langmuir, Freundlich ve D-R izotermine ait non-linear eşitlikler ise aşağıda sırasıyla sunulmuştur.

$$q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

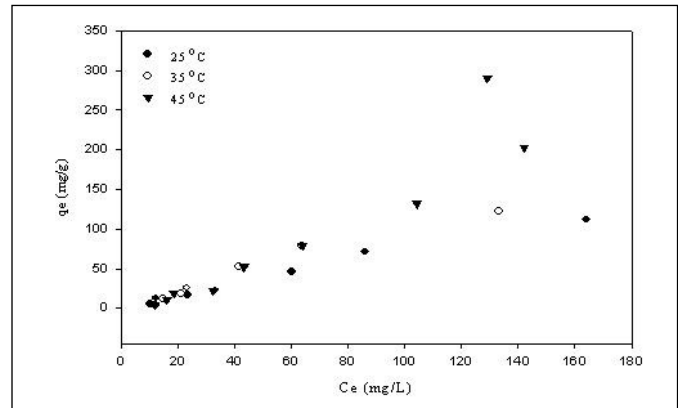
$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

$$q_e = q_{D-R} e^{\beta \epsilon^2} \quad (4)$$

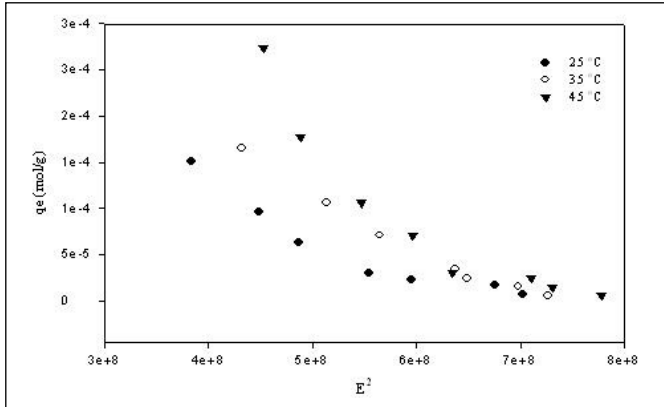
Burada; Q_m (mg/g) ve q_{D-R} (mol/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesini tanımlamaktadır. b (L/mg), k_F (L/g) ve β (mol²/J²) Langmuir, Freundlich ve D-R model sabitleridir. n değeri adsorpsiyon şiddetinin göstergesi olup, ε (J/mol) değeri ise Polanyi potansiyelidir. D-R izoterm modelinden elde edilen ortalama serbest enerji E (kJ mol⁻¹) adsorpsiyonun türü hakkında fikir verir. Aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (5)$$

Farklı sıcaklıklara ait adsorpsiyon izotermi ve izotermine ait katsayı ve korelasyon sabitleri Şekil 3 ve Çizelge 1'de verilmiştir.



Şekil 3. Farklı sıcaklıklara ait C_e/q_e izoterm grafiği.



Şekil 4. Farklı sıcaklıklara ait D-R izoterm grafiği.

Her üç izoterm için de elde edilen korelasyon katsayıları (R^2) oldukça büyük ve birbirlerine yakın değerlerde bulunmuştur (0,94-0,99 aralığında). Sonuç olarak çalışma her sıcaklık için üç izotermde de uyum göstermektedir. Bu durumda aljinat-TiO₂-alg kompoziti ile TC gideriminin her üç sıcaklık için de tek tabakalı ve heterojen bir yapıda gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca Langmuir izoterminden elde edilen Q_m değerleri 25, 35 ve 45 °C için sırasıyla 61 mg/g, 473 mg/g ve 379 mg/g olarak hesaplanmıştır. Özellikle 35 ve 45 °C'de Q_m değerleri oldukça yüksek bulunmuştur.

Ayrıca; TiO₂'in adsorpsiyon kapasitesine olan etkisini belirlemek için; izoterm çalışmaları TiO₂ olmaksızın sentezlenen aljinat-alg kompoziti kullanılarak da gerçekleştirilmiştir. Aljinat-alg kompoziti ile elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri (Q_m) ise 25, 35 ve 45 °C için sırasıyla 54 mg/g, 191 mg/g ve 138 mg/g olarak bulunmuştur. TiO₂'in adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı görülmektedir. TiO₂ kompozit yapıya eklendikten sonra kompozitin yüzey yükünü değiştirmiş olabilir. Çalışılan çözelti pH 11 değerinde TC çözeltisinin anyonik formda olduğu bilinmektedir. TiO₂'in olmadığı durumda kompozitin yüzey yükü negatif formda ise kompozit ile TC etkileşimi daha az olacaktır. TiO₂ içeren kompozitin negatif yüzey yükünün azalması TC giderimine ve kompozitin adsorpsiyon kapasitesinin artmasına katkıda bulunmuş olabilir. Buna benzer bir sonuç da

Liu vd. tarafından yapılan TiO₂ kaplı zeolit ile humik asit giderim çalışmalarında bulunmuştur (Liu vd. 2014). Ayrıca TiO₂, TC'nin protonlaşan yüzey grupları ile kompleksleme oluşturmak üzere etkileşimde bulunmuş olabilir (Sun ve Lee 2012).

D-R izoterminden elde edilen ortalama serbest enerji (E) değerlerine bakılacak olursa değerler 8 kJ/mol ve altında çıkmıştır. Bu da fiziksel adsorpsiyonun etkin olduğunu göstermektedir.

3.4. Aljinat-TiO₂-alg kompozitinin karakterizasyonu

Aljinat-TiO₂-alg kompozitinin karakterizasyonu FTIR spektrumları ve SEM görüntüleri ile ortaya konulmuştur. Şekil 5 ve Şekil 6'da Aljinat-TiO₂-alg kompozitinin FTIR ve SEM görüntüleri sırasıyla sunulmuştur. FTIR spektrumlarına göre 3300 cm⁻¹ civarındaki bandlar suda bulunan hidrojen bağları ve O-H gerilmeleridir. 2900 cm⁻¹ bandı C-H gerilmesidir. 1600-1400 cm⁻¹'deki bandlar karboksil gruplar (-COO⁻) olarak tanımlanmaktadır. TiO₂'in karakteristik piki 1000 cm⁻¹ civarındadır (Zhang vd. 2011). TC ile doygunluğa ulaşan aljinat-TiO₂-alg kompozitinin FTIR spektrumunda yeni piklerin ortaya çıkması TC moleküllerinin kompozit üzerine adsorpsiyonunun gerçekleştiğinin göstergesi olabilir.

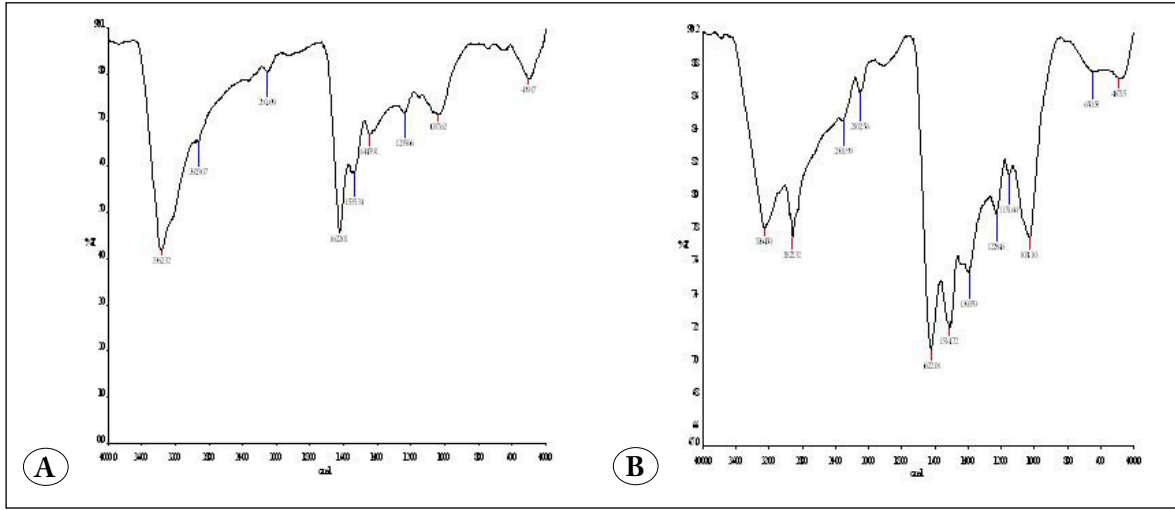
SEM görüntülerinde *Spirulina sp.* mavi-yeşil alg iplikli formda görülmektedir. TiO₂ partikülleri net olarak gözlenmemektedir. Bunun sebebi de TiO₂ partiküllerinin çok küçük bir yapıya sahip olmaları ve alg yüzeyini ince bir film tabakası şeklinde kaplamış olmasındandır (Obeid vd. 2014).

4. Tartışma

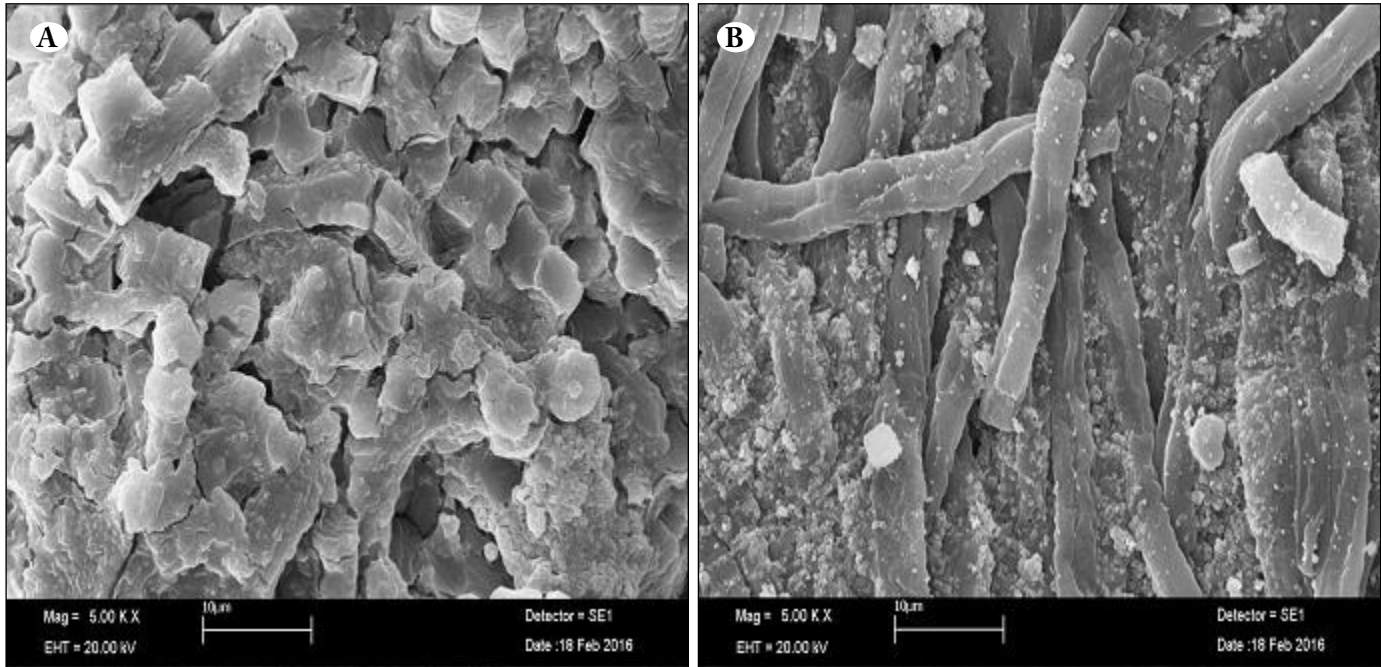
Bu çalışma; TiO₂'in fotokatalitik özelliği dışında adsorpsiyon prosesinde kullanılabilirliğini araştırmak amacı ile aljinat-TiO₂-alg kompozitinin sentezlenmesi ve günümüzde mikrokirletici olarak karşımıza çıkan TC moleküllerinin adsorpsiyonunda kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla yürütülmüştür. Sonuçlar göstermiştir ki; TiO₂'in kompozit içerisinde kullanılması TC adsorpsiyonunu arttırmıştır.

Çizelge 1. Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon izotermine ait katsayılar ve korelasyon sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Langmuir model			Freundlich model			D-R model		
	Q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	k_f (L/g)	n	R^2	q_{D-R} (mol/g)	E (kJ/mol)	R^2
25	61	0,014	0,995	1,10	1,10	0,994	0,0041	7,64	0,996
35	473	0,0027	0,985	1,64	1,12	0,980	0,0046	8,11	0,985
45	379	0,0028	0,942	0,23	0,71	0,945	0,0667	6,54	0,946



Şekil 5. Ham (A) ve doymuş (B) aljinat-TiO₂-alg kompozitinin FTIR spektrumları.



Şekil 6. Ham (A) ve doymuş (B) aljinat-TiO₂-alg kompozitinin SEM görüntüleri.

Algin kullanılma sebebi; hem adsorpsiyona katkı sağlaması hem de TiO₂ için aljinat ile birlikte destek malzemesi olarak kullanılmasıdır. Böylece çözelti içerisinde süspansiyon olarak dağılım gösteren TiO₂'in adsorbent olarak kullanımı ortaya çıkmıştır. Elde edilen bu kompozit biyolojik kökenli olup toksik etki içermemektedir. Yapılan bu çalışma ile atıksu arıtımı için oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip ve yeni bir kompozit sentezlenmiş ve bu malzemenin TC gideriminde kullanılabilirliği ortaya konulmuştur.

5. Kaynaklar

- Chang, PH., Jean, JS., Jiang, WT., Li, Z. 2009.** Mechanism of tetracycline sorption on rectorite. *Colloid Surface A*, 339: 94–99.
- Chen, W., Huang, CH. 2010.** Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminum oxide. *Chemosphere*, 79:779–785.
- Ersan, M., Bagda, E., Bagda, E. 2013.** Investigation of kinetic and thermodynamic characteristics of removal of tetracycline with sponge like, tannin based cryogels. *Colloid Surface B*, 104:75–82.

- Ersan, M., Guler, UA., Acikel, U., Sarioglu M. 2015.** Synthesis of hydroxyapatite/clay and hydroxyapatite/pumice composites for tetracycline removal from aqueous solutions, *Process Saf Environ*, 9 6:22–32.
- Figueroa, RA., Mackay, AA. 2005.** Sorption of oxytetracycline to iron oxides and iron oxide-rich soils. *Environ Sci Technol.*, 39: 6664–6671.
- Guler, UA., Sarioglu, M. 2014.** Removal of tetracycline from wastewater using pumice stone: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J Environ. Health Sc. Eng.* 12:79.
- Liu, S., Lim, M., Amal R. 2014.** TiO₂-coated natural zeolite: Rapid humic acid sorption and effective photo catalytic regeneration. *Chem Eng Sci.*, 105:46–52.
- Obeid, L., El Kholi, N., Dali, N., Talbot, D., Abramson, S., Welschbillig, M., Cabuil, V., Bee A. 2014.** Adsorption of a cationic surfactant by a magnetic adsorbent based on magnetic alginate beads. *J Colloid Interf Sci.*, 432:182–189.
- Sun, DD., Lee, PF., 2012.** TiO₂ microsphere for the removal of humic acid from water: complex surface adsorption mechanisms. *Sep Purif Technol.*, 91:30–37.
- Topal, M., Uslu, Gülşad., Arslan Topal EI., Öbek, E. 2013.** Antibiyotiklerin tespiti ve artırılması. *Erciyes Üni. Fen Bilimleri Ens. Derg.*, 29:2,185-199.
- Topal, M., Uslu, Gülşad., Arslan Topal EI., Öbek, E. 2012.** Antibiyotiklerin kaynakları ve çevresel etkileri. *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 1(2):137-152.
- Wang, J., Hu, J., Zhang, S. 2010.** Studies on the sorption of tetracycline onto clays and marine sediment from seawater. *J Colloid Interf Sci.*, 349: 578–582.
- Yajing, L., Peter, RC., Pengwu, Z., Xiaofei, M. 2014.** Rectorite-TiO₂-Fe₃O₄ composites: Assembly, characterization, adsorption and photodegradation. *Chem Eng J.* 255:49–54.
- Zhang, YL., Deng, LJ., Zhang, GK., Gan, HH. 2011.** Facile synthesis and photocatalytic property of bicrystalline TiO₂/rectorite composites. *Colloid Surf A* 384:137–144.
- Zhang, D., Niu, H., Zhang, X., Meng, Z., Cai, Y. 2011.** Strong adsorption of chlorotetracycline on magnetite nanoparticles. *J Hazard Mater.*, 192:1088–1093.
- Zhao, Y., Zhao, D., Chen, C., Wang, X. 2013.** Enhanced photo-reduction and removal of Cr(VI) on reduced graphene oxide decorated with TiO₂ nanoparticles. *J Colloid Interf Sci.*, 405:211–217.