



## Üleksit esaslı bor kullanarak atık-sulardan yaygın kullanım alanlı bir antibiyotik olan tetrasiklin gideriminin incelenmesi

Mehtap Erşan <sup>1\*</sup>, Feride Düğenci <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Sivas, 58030, Türkiye

### MAKALE BİLGİSİ

**Makale Geçmişi:**  
İlk gönderi 8 Haziran 2022  
Kabul 29 Ocak 2024  
Online 29 Mart 2024

### Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1127885

### Anahtar kelimeler:

Adsorpsiyon  
Atıksu kirliliği  
Bor  
Tetrasiklin  
Üleksit

### ÖZET

Bu çalışmada, geleneksel adsorbantlara alternatif olarak üleksit kaynaklı bor kullanarak antibiyotik giderim mekanizması araştırılmıştır. Yaygın kullanım alanlı ve antibiyotik dirençli mikroorganizmaların gelişmesine neden olmasından dolayı antibiyotik olarak tetrasiklin (TC) seçilmiştir. Farklı pH, sıcaklık ve dozajlarda bor kullanılarak optimize edilen deney koşullarında, reaksiyon izotermi analiz edilerek tetrasiklin giderim mekanizmaları araştırılmıştır. Maksimum adsorpsiyon değeri %90,1 olarak, pH 7'de, 0.5 g adsorbant içeren ortamda, 25°C sıcaklıkta ve başlangıç tetrasiklin derişiminin 50 mg/L olduğu ortamda elde edilmiştir. Adsorpsiyon veriminin, artan sıcaklıkla azaldığı görülmüştür. Termodinamik parametreler olan Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G^\circ$ ), entropi ( $\Delta S^\circ$ ) ve entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) değerleri sırasıyla -3,892 kJ/mol, -8.895 J/(mol.K) ve -3.134 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bor ile TC gideriminde hesaplanan negatif  $\Delta G^\circ$  değeri, adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiğini, entropinin negatif değeri ise adsorpsiyon işlemi sırasında katı/sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin azaldığını göstermiştir. Entalpinin negatif değerinin olması ise adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu ve bor kullanımı ile TC gideriminin, adsorpsiyon proseslerine rastgele uygulanabilir olduğunu göstermiştir.

## Investigation of the removal of tetracycline, a widely used antibiotic, from wastewater by using ulexite-based boron

### ARTICLE INFO

**Article History:**  
Received June 8, 2023  
Accepted January 29, 2024  
Available online March 29, 2024

### Research Article

DOI: 10.30728/boron.1127885

### Keywords:

Adsorption  
Wastewater pollution  
Boron  
Tetracycline  
Ulexite

### ABSTRACT

In this study, the antibiotic removal mechanism of ulexite-derived boron was investigated as an alternative to traditional adsorbents. Tetracycline (TC) was chosen as the antibiotic due to its widespread use and the fact that it causes the development of antibiotic-resistant microorganisms. Tetracycline removal mechanisms were investigated by analyzing reaction isotherms under optimized experimental conditions using boron at different pH, temperature and dosages. The maximum adsorption value of 90.1% was obtained at pH 7, in an environment containing 0.5 g of adsorbent, at 25°C and in an environment where the initial tetracycline concentration was 50 mg/L. It was observed that the adsorption efficiency decreased with increasing temperature. Among the thermodynamic parameters, Gibbs free energy ( $\Delta G^\circ$ ), entropy ( $\Delta S^\circ$ ) and enthalpy ( $\Delta H^\circ$ ) values were found to be -3.892 kJ/mol, -8.895 J/(mol.K) and -3.134 kJ/mol, respectively. The negative  $\Delta G^\circ$  value calculated in TC removal with boron indicated that adsorption occurs spontaneously, and the negative value of entropy indicates that the disorder at the solid/liquid interface decreased during the adsorption process. The negative value of enthalpy showed that the adsorption was exothermic and TC removal with the use of boron could be randomly applied to adsorption processes.

### 1. Giriş (Introduction)

Bor bileşikleri endüstriyel açıdan önemlidir ve dünyada buldukları yerler itibarı ile çeşitlilik göstermektedir. Doğal bor bileşikleri başlıca deniz suyu ve kaplıca suları olmak üzere, toprak, kaya, yeraltı suyu ile bitki ve hayvanlarda bulunmaktadır. Bor madenlerinin içeriğindeki  $B_2O_3$  bileşiğinin miktarı önemlidir ve

içeriği yüksek olanlar daha kıymetlidir. Dünyadaki bor rezervinin yaklaşık %72,2'si Türkiye'de bulunmakta olup, Susurluk bölgesinde panderit ( $5CaO \cdot 6B_2O_3 \cdot 9H_2O$ ), Bigadiç bölgesinde üleksit ( $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 16H_2O$ ), Kırka bölgesinde ise tinkal ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) en çok rastlanan minerallerdir [1].

\*Corresponding author: mersan@cumhuriyet.edu.tr

Bor allotropları kristal yapıda iken, siyah renkli parlak görünümlü ve sert yapıda olabildiği gibi amorf yapıda iken, sarı renk formunda, tatsız ve kokusuz olabilir. Bor bileşiklerinin her birinin farklı özellik göstermesi, endüstriyel kullanım alanlarının çeşitliliğini beraberinde getirmiştir. Yarı iletkenlerin P-tipi katkı maddesi olan bor varlığı yarı iletkenlerin özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Elemental bor, yarı iletken üretiminde kullanılmakta olup, yüksek saflıkta  $MgB_2$  formunda kullanıldığında süper iletken teknolojisi için çok değerlidir. Cam sanayisinde camın ısıya dayanması, çabuk ergimesi özellikleri yanında yansıtma, kırma ve parlama özelliklerini de artırmaktadır. Bor, iletişim araçları endüstrisinde cep telefonları ve televizyonlarda, savunma endüstrisinde roketler ve silah mekanizmaları için nano boyutta kullanılmaktadır. Borun gittikçe artan kullanım alanları ve sodyum tetraboratın enerji kaynağı olarak kullanılabilme ihtimali diğer elementler arasında üstünlük kazanmasına neden olmuştur [2,3]. Önümüzdeki yıllarda, çimento endüstrisinin önemli ölçüde bor kullanabileceği bir üretim alanı olacağı düşünülmektedir [4].

Ancak, son zamanlarda, bilim insanları tarafından karbon allotroplarına alternatif olarak düşünülen eş elektronlu ve eş yapıdaki borlar, adsorpsiyon prosesi üzerine etkisi incelenen önemli bir malzeme olmuştur. Bunun nedeni, bor ve bileşiklerinin sahip olduğu termal yüksek kararlılık, kimyasal direnç, yarı iletkenlik özelliği ve geniş bant aralığıdır. Boraks antibakteriyel özelliği nedeniyle ile deterjan sanayisinde kullanılırken, sodyum bor hidrat atık su kirliliğini gidermede aktif rol almaktadır. Su kirliliği; su kaynağının ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesidir. Bu durum, biyolojik kaynaklardan doğrudan veya dolaylı olarak kaynaklanan, insan sağlığını, su kalitesini ve suyun kullanılmasını engelleyici maddelerin boşaltılmasını içerir [5]. Su kirliliğine neden olan etmenlerden antibiyotiklerin ekosistem ve insan sağlığını bozucu etkileri yapılan bazı çalışmalarla gösterilmiştir [6,7]. Atık sulardaki antibiyotik miktarı yakın zamanlarda artış göstermiştir [8]. Antibiyotiklerin neden olduğu atıksu ve toprak kirliliğinin kaynakları; evler, hastaneler, kümes hayvanları, çiftlik hayvanları, büyüme artırıcıları beslenme işlemleri, endüstriyel üretim kaynaklı, tıbbi atık kaynaklı ve kanalizasyon kaynaklı olarak değerlendirilebilir. Antibiyotik kirliliği içilen su kaynaklarında, mevcut yeraltı sularında, doğada çamur, toprak ve sedimentte antibiyotik direncine neden olmaktadır [9,10]. Antibiyotik direncini ve çevre kirliliğini kontrol altına almak için çeşitli tipte adsorbant malzemeler kullanılarak mevcut su kaynaklarından antibiyotik giderimi yapılmaktadır [11]. Antibiyotiklerin uzaklaştırılması için kullanılan çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler bulunmaktadır. Bu amaçla, membran filtrasyonu, fotoliz, hidroliz, termoliz, oksidasyon prosesleri ve adsorpsiyon gibi yöntemler tercih edilebilir. Ancak çalışmalar adsorpsiyon üzerine yoğunlaşmıştır [12]. Adsorpsiyon, ekonomik olması ve uygulama kolaylığı nedeniyle antibiyotikler gibi dirençli organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında özel bir önem taşımaktadır. Bor ve bileşikleri, negatif zeta

potansiyeline yüksek pH'lı ortamlarda, pozitif zeta potansiyeline ise düşük pH'lı ortamlarda sahip bir adsorbant olarak kullanılabilir [13]. Bor cevherlerinin başlıcaları olan kolemanit ve üleksitin, kalsit ve kil içermesi onların adsorpsiyon yeteneklerini artırabilir. Killer potansiyel iyon değişimi ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Literatürde borun adsorbant olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar yapılsa da antibiyotik giderimine ait yeterli çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışma, yaygın olarak kullanılan tetrasiklin (TC) gibi antibiyotiklerin gideriminde üleksit kaynaklı bor kullanımının etkin olabileceği düşünülerek planlanmıştır. TC, *Streptomyces rimosus* isimli bakteri tarafından üretilir ve dünyada yaygın olarak ikinci sırada kullanılır. Çeşitli enfeksiyonlarda kullanılan geniş spektrumlu bir antibiyotik olup sarı renkli bir sodyum tuzudur [14-16]. TC'ler, bakteriyel enfeksiyonların insanlar, hayvanlar ve tarımsal faaliyetlerde kontrol edilmesinde yaygın olarak kullanılan, yüksek kaliteli ve genellikle düşük maliyetli antibiyotiklerdir [17]. Kimyasal formülleri  $C_{22}H_{24}N_2O_8$  şeklinde olup karboksamid fonksiyonel grubu ile karakterize edilir. TC'lerin, en çok bilinen ve kullanılan analogları doksisisiklin (DO), klortetrasiklin (KT) ve oksitetrasiklin (OT)'dir. Alkol, aseton ve propilen glikolde çözünür, 185°C sıcaklıkta bozunur. TC molekülü ve fonksiyonel grupların davranışı ortam pH'ından oldukça etkilenir [18]. TC'lerin vücuttan atılma oranı %70-90 arasında değişse de TC türlerine göre farklılık gösterebilir. (idrarla %10-50, dışkıyla %10-40 ve bir kısmı safrayla). Bu antibiyotiklerin çevrede bulunmaları ekosistem için tehlikelidir [19]. Endüstriyel faaliyetlerin de etkisiyle, atık sularda yüksek miktarda TC ( $15 \mu gL^{-1}$ ,  $2,37 \mu gL^{-1}$ ) kalıntılarının rastlanmıştır. TC kalıntıları, direnç geliştiren mikroorganizmaların ortaya çıkmasına neden olmakta ve bu durum enfeksiyon riskini artırarak insan sağlığı için tehlike oluşturmaktadır [20].

Literatürde bor nitrür kullanılarak, TC giderimi yapılabildiği görülmektedir [21]. TC gideriminde kullanılan adsorbentler ve giderim mekanizmaları farklılık göstermektedir. Sithole ve Guy (1987), TC'in, pH değerine bağlı olarak hümik asitler ile giderildiğini rapor etmiştir [22]. Kesikli sistemde yürütülen  $TiO_2$  bazlı kompozit bir adsorbent kullanılarak yapılan bir TC giderim çalışmasında; çözelti pH'ının, sıcaklık ve başlangıç kirletici derişiminin etkili olduğu gösterilmiş, uygulanan Langmuir, Freundlich ve D-R izotermelerinden Langmuir izotermine uyum gözlenmiştir. Langmuir izotermi uygulanarak 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklık için elde edilen  $q_m$  değerleri sırayla 61 mg/g, 473 mg/g ve 379 mg/g olarak bulunmuş, adsorbentlerin karakterizasyonu FTIR spektrumları incelenerek yapılmıştır [23]. Karbon nanotüplerin, TC adsorpsiyonunun incelendiği bir sistemde, sulu çözelti kimyasının etkisi araştırılmıştır. Tek duvarlı karbon nanotüplere ve çok duvarlı karbon nanotüpler üzerinde TC adsorpsiyonu incelendiğinde ise toprak ya da kömür hümik asitlerinin varlığının adsorpsiyon mekanizmasını etkilediği gösterilmiştir [24].

Bu çalışmada, TC giderim mekanizması geleneksel adsorbantlara alternatif olarak üleksit kaynaklı bor kullanılarak farklı pH, sıcaklık ve temas süresinde araştırılmıştır. Optimum deney koşullarında bor ile TC giderim verimi, 50 mg/L başlangıç TC derişiminde, pH 7'de ve 150 dakika temas süresinde %90,11 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon izotermi analiz edilerek TC giderim mekanizmaları araştırılmış ve Langmuir izotermine tam bir uyum görülmüştür. Reaksiyonun ekzotermik karakterde olduğu negatif entalpi değerine bakılarak anlaşılmıştır. Üleksit kaynaklı bor ile TC giderimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

## 2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

### 2.1. Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Deney Düzenegi (Experimental System Used for Adsorption Studies)

Adsorpsiyon çalışmalarında bor kaynağı olarak üleksit ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ) kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar 250 mL'lik kesikli karıştırılmalı düzende, 150 rpm karıştırma hızında 100 ml çalışma hacmine sahip, farklı pH değeri (2-10), bor miktarı (0,1-1 g/100 mL) ve zaman (0-250 dakika) aralığında yürütülmüştür. Deneylerde örnekler santrifüjlendikten (Rotofix 32 A) sonra belirli derişimlerde seyreltilip TC derişimlerinin belirlenmesi için örnekler UV spektrofotometre (UV-1201V) ile analiz edilmiştir. TC giderimi için optimum bor miktarını belirlemek amacıyla başlangıç adsorbant miktarı deneyleri yapılmıştır. TC iyonu içeren 1g/L stok çözelti olarak 1 L'lik balon jodede hazırlanıp, yapılan deneylerde seyreltik bir şekilde kullanılmıştır. 0,1 M ve 1 M konsantrasyonlu NaOH ve  $\text{HNO}_3$  çözeltileri kullanılarak stok çözeltilerin pH değerleri ayarlanmıştır. Deney ortamından belli aralıklarla alınan 5 mL hacmindeki örnekler, 4000 rpm hızında 5 dakika santrifüj edilmiştir. Analiz için UV spektrofotometresinde kullanılmıştır.

### 2.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

Çalışmada karakterizasyon işlemleri için kullanılan kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi (Bruker tensor II) bir çeşit titreşim spektroskopisidir. Elektromanyetik ışınım organik maddeler tarafından moleküldeki atomların türü ve yapısına bağlı olarak farklı şekillerde soğrulduğundan, maddelerin kalitatif ve kantitatif analizleri ile yapılarının aydınlatılması için yaygın olarak kullanılır. IR spektrumları organik veya inorganik maddelere özgü frekans ve titreşimlere denk gelen spesifik absorpsiyon bantları aracılığı ile birçok maddeyi tanımlamakta ve belirlemekte kullanılmaktadır [25]. Özellikle organik maddeler için  $2000 \text{ cm}^{-1}$ 'den büyük dalga sayıları daha belirleyicidir. Yapılan çalışmada bor ile TC giderimi öncesi ve sonrası için elde edilen örnekler ince bir disk haline getirilerek analiz edilmiş ve FTIR spektrumları elde edilmiştir. Analiz sonuçları bor yüzeyine tutunan TC ve fonksiyonel gruplarının yaptığı titreşim bantları aracılığı ile yorumlanmıştır.

### 2.3 Deney Sisteminin Matematiksel Tanımlanması (Mathematical Modelling of the Experimental System)

Adsorpsiyon dengesi, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değiştiği için adsorpsiyon denge ilişkisi sıcaklığa bağlı bir şekilde matematiksel olarak modellenir ve adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. En yaygın kullanılan modeller Langmuir ve Freundlich izotermileridir. Birim bor miktarı tarafından adsorbe edilen TC miktarına karşı çizilen zaman grafiğinde, teğetin eğimi adsorpsiyon hızıdır. Hesaplamalar birim adsorbant kütesinin adsorpladığı TC kütesi  $q$  (mg/g) (1) ve TC giderim verimi (%) esas alınarak gerçekleştirilmiştir (Eş. 1, 2). Burada,  $q$ , birim bor miktarı tarafından adsorplanan TC miktarını (mg/g),  $C_0$  ve  $C$  sırasıyla başlangıç ve adsorpsiyon sonrası TC derişimini (mg/L) ve  $x$  (mg/L) adsorbent miktarını, % Giderim, dengede ve litrede 1 g bor tarafından adsorplanan TC derişiminin, başlangıç TC derişimine oranı ile elde edilen giderim verimini ifade etmektedir.

$$q = \frac{C_0 - C}{x} \quad (1)$$

$$\% \text{ Giderim} = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100 \quad (2)$$

#### 2.3.1. Langmuir izoterm parametrelerinin belirlenmesi (Determination of langmuir isotherm parameters)

Langmuir izotermi, tek tabakadan oluşan bir izotermi ifade eder (Eş. 3, 4, 5).

$$q_{eq} = \frac{aC_{eq}}{1 + bC_{eq}} \quad (3)$$

Eşitlikte yer alan  $q_{eq}$  (mg/g), denge anında birim adsorbent tarafından adsorblanan madde miktarını,  $a$  boyutsuz adsorpsiyon sabitini ve  $b$  (L/mg) adsorpsiyon enerjisi ile ilgili adsorpsiyon sabitini,  $C_{eq}$  denge anındaki adsorblanan derişimini göstermektedir.

$$b = b_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (4)$$

$\Delta H$  (kJ/mol), entalpi değişimini,  $T$ (K) sıcaklığı ve  $R$  (J/(mol.K)) ideal gaz sabitini ifade etmektedir.

$$a = q_m b \quad (5)$$

Doğrusallaştırılmış  $1/q_{eq} - 1/C_{eq}$  grafiğinin çizilmesi ile hesaplanan eğiminden  $a$ , kesim noktasından ise  $b$  bulunur (Eş. 6).

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{K_A q_m}\right) \frac{1}{C_{eq}} \quad (6)$$

$q_m$  (mg/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesini ve  $K_A$  (mg/L), Langmuir adsorpsiyon sabitini ifade etmektedir.

### 2.3.2. Freundlich izoterm parametrelerinin belirlenmesi (Determination of freundlich isotherm parameters)

Freundlich izotermi çok tabakalı adsorbsiyonu ifade eder  $K_F$  ve  $n$  Freundlich izoterm sabitleri olmak üzere matematiksel olarak gösterilir (Eş. 7).

$$\log q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (7)$$

$K_F$  (L/g) adsorbsiyon kapasitesini gösteren Freundlich sabitini ve  $1/n$  adsorbsiyon şiddetini ifade etmektedir.

### 2.4. Adsorpsiyon Termodinamiği (Adsorption Thermodynamics)

Termodinamik parametreler ve denge sabiti  $K_C$  termodinamik denklemler ile hesaplanmış ve yorumlanmıştır.  $\Delta G$  değerleri herbir sıcaklık için hesaplanan  $K_C$  değerlerinden yararlanarak bulunur (Eş. 8, 9).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (8)$$

$$\ln K_C = \frac{q_{eq}}{C_e} \quad (9)$$

$\Delta G^\circ$  (kJ/mol) Gibbs serbest enerji değişimini ve  $\Delta S^\circ$  (kJ/mol.K) standart entropi değişimini ifade etmektedir (Eş. 10, 11).

Dengede birim adsorbent için adsorblanan madde miktarı,  $q_{eq}$  (mg/g) ve denge derimi  $C_e$  (mg/L) olmak üzere,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C \quad (10)$$

$\Delta G^\circ$  (kJ/mol) serbest enerji değişimi,  $K_C$  denge sabiti,  $R$  ideal gaz sabitine sıcaklığa bağlı olarak hesaplanabilir.

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^\circ - \Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} \quad (11)$$

Van't Hoff eşitliği ile elde edilen  $\ln K_C - 1/T$  doğrusunun eğimi ile  $\Delta H^\circ$  (kJ/mol) ve kesim noktası ile  $\Delta S^\circ$  (kJ/(mol.K)) hesaplanır.

## 3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

### 3.1. Antibiyotik Gideriminde pH Etkisi (Effect of pH on Antibiotic Removal)

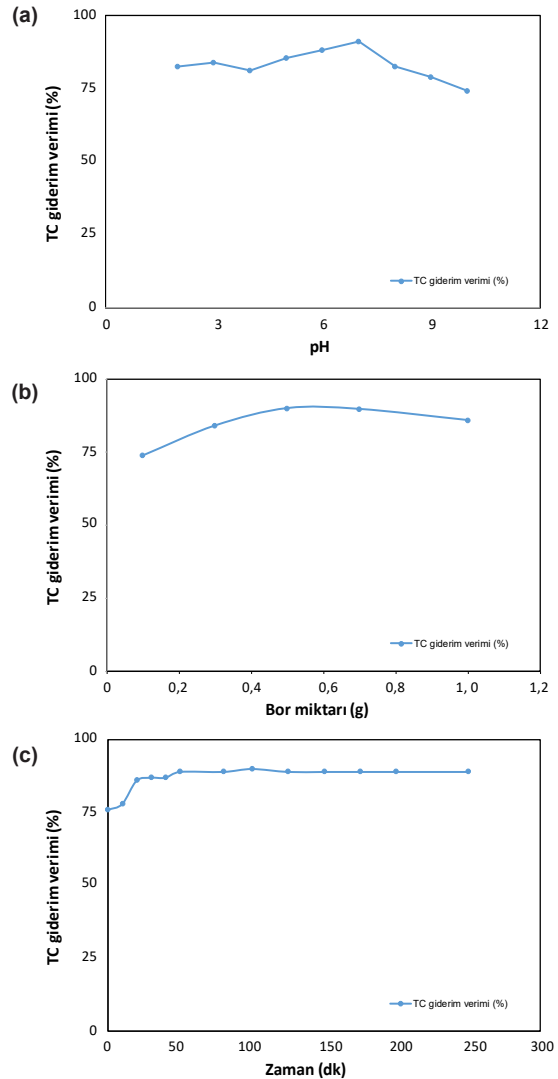
Deney ortamının pH değeri, adsorpsiyon prosesini etkileyen önemli parametrelerden birisidir. Adsorpsiyon verimi, adsorpsiyon ortamının bileşenlerine göre düşük veya yüksek pH değerlerinde değişiklik gösterebilir. Ortam pH değerinin bor ile TC giderim verimi üzerine etkisinin araştırılması için 0,5 g bor/100 ml olan deney ortamında pH 2-10 arasında çalışmalar yapılmış ve pH 7 değerinde adsorpsiyon veriminin arttığı görülmüştür (Şekil 1a). Bor ile TC adsorpsiyonunda,

TC molekülünün yapısı kadar adsorbantlardaki fonksiyonel gruplar da etkili olmaktadır. Bu nedenle, bu pH değerlerinde bor ile TC molekülü arasındaki yüzey kompleksleşmesi olasıdır. Bor yüzeyi ile OH-grupları arasında oluşan hidrojen bağları ve zayıf Van der Waals etkileşimleri, adsorpsiyon mekanizmasını oluşturmuştur. [26].

### 3.2. Antibiyotik Gideriminde Bor Miktarının Etkisi (The Effect of Boron Amount on Antibiotic Removal)

Katı adsorbant miktarının adsorpsiyon olayını etkileyen önemli parametrelerden birisi olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada, 0.1-1 g olarak değişen miktarlarda belirlenen bor miktarının TC giderim verimine etkisi pH 7'de incelenmiştir (Şekil 1a). 50 mg/L TC derişimi olan deney ortamında ve 180 dk temas süresi optimize edilerek çalışmalar ilerletilmiştir (Şekil 1b).

Bor miktarının artmasıyla birlikte, TC için gerekli olan adsorbant yüzey alanı ve aktif kısımların sayısı



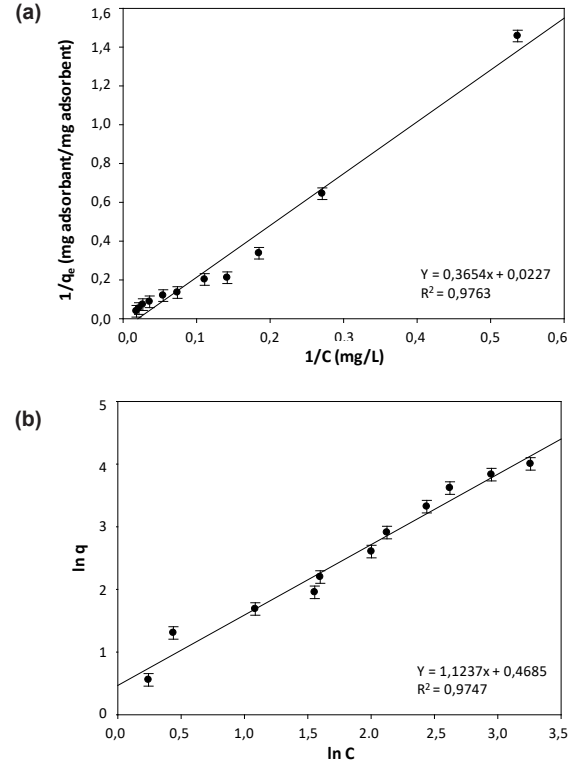
Şekil 1. TC giderim verimine çözelti pH'nın (a), bor miktarının (b) ve zamanın etkisi (c) (Effect of solution pH (a), boron amount (b) and time (c) on TC removal efficiency).

artmış olup, daha fazla çözünmüş iyon bor yüzeyine tutunabilmiştir. 0,5g bor /100mL miktarından sonra adsorpsiyon veriminin değişmediği ve dengede kaldığı görülmüştür. Burada elde edilen optimum bor miktarı diğer deneyler için sabit tutulmuştur. Adsorpsiyon zamanının TC giderimine etkisi araştırılmış ve 150 dk süre sonunda adsorpsiyonun dengeye geldiği görülmüş, optimum giderim verimi %90,1 olarak bulunmuştur (Şekil 1c). Literatürde TC giderimi için, çeşitli organik ve inorganik adsorbantlar kullanılan çalışmalar mevcuttur. Atık polietilen tereftalatın (WPET) adsorbant olarak kullanıldığı bir çalışmada pH 5, 10g/l adsorbant miktarı ve 20°C sıcaklıkta, 50 mg/L başlangıç TC içeren ortamda %92,42 giderim verimi elde edilmişken, mikrodalga ile radyasyon işlemi uygulanmış adsorbent kullanılarak aynı deney ortamında %93,38 TC giderim verimi elde edilmiştir [27]. Farklı bir çalışmada 15,5 mg/L deney ortamında ısıtılmış işlem görmüş kerevit (CFS800) ile %64,1 TC giderim verimi elde edilirken biyelyeli değirmende öğütülmüş ve ısıtılmış işlem görmüş kerevit (BCFS800) ile TC giderim verimi %80 olarak elde edilmiştir [28]. TC giderimi için kullanılan inorganik maddelere, Zn@SnO<sub>2</sub> kompoziti örnek verilebilir. 20 mg/L TC içeren ortamda (pH≥5), poliimid (PI) ile görünür ışık etkileşiminin katalizlendiği bir adsorbent ortamında özellikleri iyileştirilmiş Zn@SnO<sub>2</sub>/PI adsorbantı elde edilmiştir. Böylece TC giderim verimi %40 değerinden %80'e çıkmıştır [29]. Bu çalışma ise üleksit kaynaklı bor kullanarak 0,5 g bor/100 mL içeren ortamda maksimum TC giderim verimi için en uygun sıcaklık oda koşulları olan 25°C olarak belirlenmiş ve TC giderim verimi %90,1 olarak bulunmuştur. pH değerinin 7'den büyük olması ise TC gideriminin atık sulardaki uygulaması için hidrolize olmasını kolaylaştırdığı için uygundur ve bu çalışmada optimum pH değeri 7 olarak bulunmuştur. Bor ile TC gideriminin optimum deney koşulları, literatürde kaydedilen değerlerle uyumludur [28]. TC gideriminin ise modifiye organik atıklarla yaklaşık aynı değere sahip olması dikkat çekicidir. Bu özellik bor kullanımının literatüre yeni bir özelliğinin raporlanması olarak katkıda bulunacaktır. Böylece adsorpsiyon çalışmalarında adsorbant olarak bor kullanımının, farklı antibiyotik türlerinin giderimi için başarı sağlayacağı düşünülebilir.

### 3.3. Adsorpsiyon İzotermi (Adsorption Isotherms)

TC'nin bor tarafından giderimi için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uyum incelenmiştir. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri, karakteristik parametreler kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 2, Tablo 1).

Bu çalışma ile adsorbant olarak bor kullanımının TC giderimi için birim adsorbant başına adsorplanan maksimum TC miktarının  $q_{bor}$  (45,454 mg/g), atık plastik ile  $q_{WPET}$  (67,11 mg/g) olarak hesaplanan değere kıyasla düşük olmasına rağmen literatürde yer alan birçok çalışmanın önüne geçmiştir. Bu nedenle yüksek q değeri ve kolay kullanımı ile adsorbant olarak bor kullanımının verimli ve etkin olduğu söylenebilir [27].



**Şekil 2.** TC için bor kullanılarak Langmuir izotermine doğrusallaştırılması ile elde edilen karakteristik adsorpsiyon grafiği (a) ve Freundlich izotermine doğrusallaştırılması ile elde edilen karakteristik adsorpsiyon grafiği (b) (Characteristic adsorption graph obtained by linearizing the Langmuir isotherm (a) and characteristic adsorption graph obtained by linearizing the Freundlich isotherm (b) using boron for TC).

### 3.4. Termodinamik Verilerin İncelenmesi (Investigation of Thermodynamic Data)

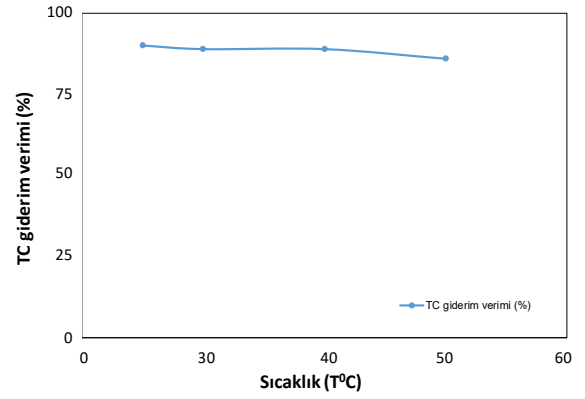
Adsorpsiyon ortamının sıcaklığı adsorpsiyon verimi üzerinde oldukça etkilidir. Bu nedenle bor ile TC adsorpsiyonundaki artan sıcaklığın belirlenmesi için, 25 ile 50 derece arasında adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır (Şekil 3). Sıcaklığın adsorpsiyon süreci üzerine etkileri termodinamik eşitlik ve parametreler aracılığı ile açıklanabilir. Adsorpsiyon süreci

**Tablo 1.** Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri (Langmuir and Freundlich adsorption constants).

	İzoterm					
	Langmuir			Freundlich		
Adsorbant	$q_{bor}$ (mg/g)	b (L/mg)	$R^2$	$K_F$	n	$R^2$
Bor	45,454	0,06027	0,976	3,07406	2,13675	0,974

endotermik bir proses olarak gerçekleştiğinde artan sıcaklık ile adsorpsiyon verimini artırmaktadır. Ekzotermik prosesler için tam tersi geçerlidir.

Deneylerde artış gösteren sıcaklıklar ile adsorpsiyon veriminin düştüğü görülmüş ve termodinamik parametrelerden olan, Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G^\circ$ ), entropi ( $\Delta S^\circ$ ) ve entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Sıcaklığın bor ile TC arasındaki çekim kuvvetlerini azaltmasının verimi azalttığı düşünülmektedir. Bor için dört sıcaklıkta sunulan  $\Delta G$  değerleri, TC adsorpsiyonu için  $\Delta G$  değerlerinin negatif ve oldukça yakın olduğunu göstermiştir.  $\Delta G^\circ$ 'nin negatif değerlerine sahip olması bor tarafından TC tutulumunun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir.  $\Delta S^\circ$ 'nin negatif olmasından, bor ile TC adsorpsiyonu sırasında katı/sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin azaldığı anlaşılmaktadır [30]. Bor için negatif  $\Delta H^\circ$  değerlerine sahip olması ile TC adsorpsiyonunun ekzotermik olduğu ve adsorpsiyon işlemlerine kolayca uygulanabilir olduğu gösterilmiştir. Fiziksel adsorpsiyon gerçekleşebilmesi için gerekli entalpi değerinin 4,2 kJ/

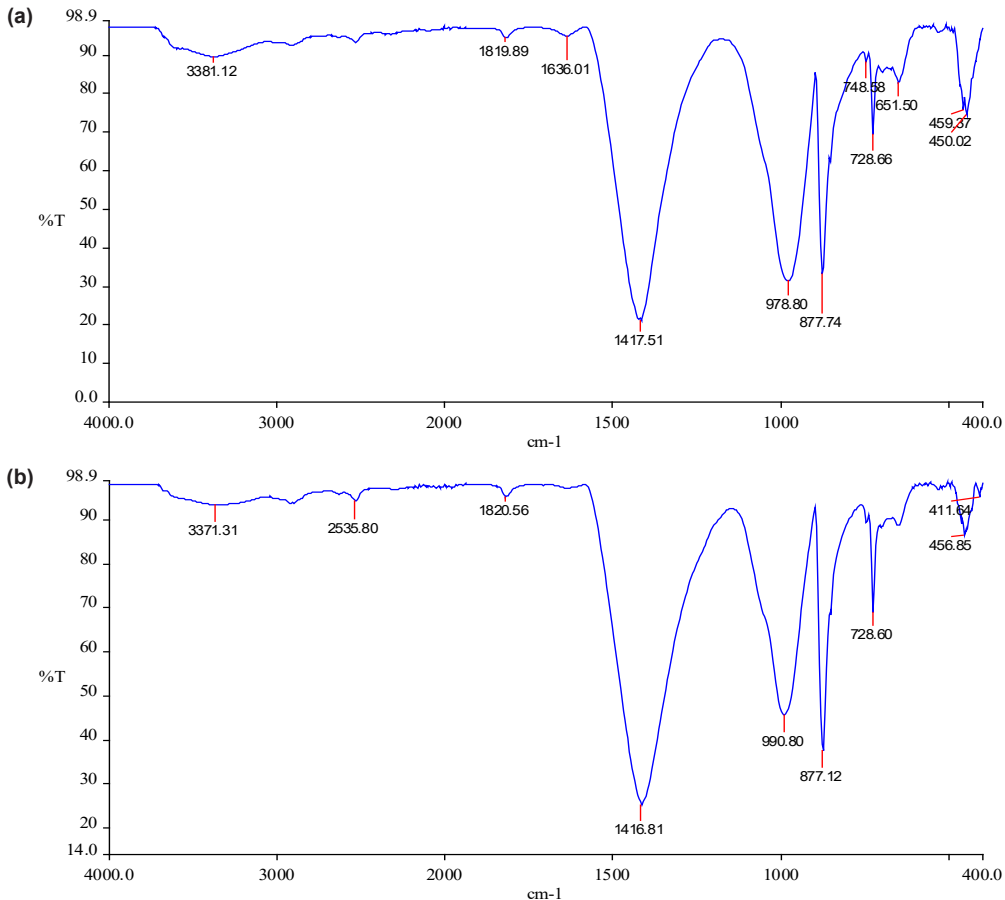


Şekil 3. TC giderimine sıcaklık etkisi (Effect of temperature on TC removal).

mol'den az olduğu, kimyasal adsorpsiyon süreçlerinde ise güçlü bir kuvvet getirdiği için 21 kJ/mol'den fazla olduğu bilinmektedir. Entalpinin -3,134 kJ/mol olması bor ile TC giderim mekanizmasının, fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştiğini göstermiştir [27].

Tablo 2. Bor ile TC adsorpsiyonu için Termodinamik Parametreler (Thermodynamic values for TC adsorption via boron).

T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)				$\Delta S^\circ$ (kJ/mol.K)		$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	
	Bor	-3,892	-3,584	-3,353	-1,887	-8,895	-3,134	



Şekil 4. Bor ile TC adsorpsiyonu (a) öncesi, (b) sonrası FTIR spektrumları (FTIR spectrum before (a) and after (b) TC adsorption with boron).

### 3.5. FTIR Spektroskopisi Analiz Sonuçları (Results of FTIR Spectroscopy Analysis)

Adsorplanan TC için kullanılan üleksit, içeriğinde bulunan kimyasal-yapısal fonksiyonel gruplarının etkileşimleri ile moleküler boyutta titreşimleri ve bor yüzeyiyle olan etkileşimini incelemek amacıyla FTIR spektroskopisi analizleri uygulanmıştır (Şekil 4). FTIR spektrumları 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında incelenmiştir. Bor için elde edilen FTIR spektrumlarında, 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  aralığında OH- grupların gerilmelerine ait adsorpsiyon bandı gözlemlenmektedir (Şekil 4a). Bor adsorpsiyonu işleminden sonra, mevcut bantların 3381,12  $\text{cm}^{-1}$ 'ye civarında kaydığı ve TC'nin bor ile adsorpsiyonu sırasında oluşan hidrojen bağına düşündürmektedir. Borun adsorpsiyon işlemi sonrasında 2535,80  $\text{cm}^{-1}$ 'de geniş yeni bir bant meydana gelmiştir (Şekil 4b). 2535,80  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant, S-H moleküllerinin varlığını gösterir. Bor için 1636,01  $\text{cm}^{-1}$  de bant gerilmesi kristalize suyun varlığına işaret etmektedir.

Adsorpsiyon sonrasında  $-\text{CH}_2$  gerilme bantlarının şiddetlerinde azalma mevcuttur. 1030-900  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bulunan bantlar B-O-C bağına aittir. Bu bilgilere ek olarak B(4)-O tetrahedral gruplarına işaret eden özellikte bant gözlenmiştir. 728,58-748,58  $\text{cm}^{-1}$  aralığında tespit edilen bu bant B-O eğilmelerine denk gelir ve bu gözlemlenen bu bant bor ile TC adsorpsiyonunun sonucu olarak kaybolmuştur. 411-459,37  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki bantlar O-H torsiyon gerilimine karşılık gelmektedir [31].

FTIR spektrumlarında, 2984,61 - 2896,70  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantlar H-OH gruplarına karşılık gelir. 1059,72  $\text{cm}^{-1}$  yakınında görülen bantlar -C-OH titreşimleridir. FTIR spektrumlarında görülen pik kaymaları bor yüzeyinde TC iyonlarının ve fonksiyonel grupların tutulumundan kaynaklanmaktadır.

### 4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada bor ile TC giderimi sırasındaki farklı pH, sıcaklık ve dozaj etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan adsorpsiyon verimliliği hesaplanmıştır. Bor için optimum deney koşullarında reaksiyon izoterm analizleri yapılarak TC giderim mekanizmaları incelenmiştir. TC iyonlarının bor ile adsorpsiyonunda optimum pH değeri 7 olarak bulunmuştur. Bor yüzeyindeki fonksiyonel gruplar, anyonik formdaki TC iyonlarına tutunmak için elektrostatik çekim ile bağlanmıştır. Artan bor miktarının adsorpsiyon verimini artırması, TC tutulumu için gerekli olan yüzey alanı ve aktif bölgelerin artması anlamına gelmektedir. Çalışmalarda başlangıç bor miktarı 0,5 g bor/100 mL olana dek giderim verimi artmış, bu noktadan sonra değişmemiş ve denge noktasına ulaşıldığı sonucuna varılmıştır. Bor ile maksimum TC giderim verimi için en uygun sıcaklık oda koşulları olan 25°C (298 K) olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda bor ile TC giderim verimi %90,1 olarak bulunmuştur. Termodinamik parametreler olan, Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G^\circ$ )

-3,892 kJ/mol, entropi ( $\Delta S^\circ$ ) -8,895 kJ/(mol.K) ve entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) -3.134 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Negatif entalpi değerleri, bor ile TC adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini, TC'nin bor yüzeyine çok rahat ve rasgele tutunduğunu göstermiştir. Negatif entropi değeri ise çözelti ortamında katı/sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin azaldığını işaret etmektedir.

Sonuç olarak, bu araştırma, su kaynaklarına karışmış ve su kaynaklarını kirletmiş olan TC gideriminde bor kullanımının verimli olabileceğini ortaya koymuştur. Böylece antibiyotik direncine neden olan çevre kirliliği faktörlerinin, bor ile gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesleri sayesinde kolaylıkla ve ekonomik bir şekilde engellenebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

### Teşekkür (Acknowledgments)

Yazarlar Cumhuriyet Üniversitesi (M-615) ve Eti Maden İşletmelerine teşekkür eder.

### Kaynaklar (References)

- [1] Başkan M. B., & Atalay, N. (2014). Boron contamination in drinking-irrigation water and boron removal methods, *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 20(3), 78-84. <https://doi.org/10.5505/pajes.2014.47955>.
- [2] Tombal, T. D., Özkan Ş. G., Kurşun Ünver, İ., & Osmanlioğlu A. E. (2016). Properties, production, uses of boron compounds and their importance in nuclear reactor technology. *Journal of Boron*, 1(2), 86-95. <https://dergipark.org.tr/en/pub/boron/issue/24508/259751>.
- [3] Sarıöz, K., & Nuhoğlu İ. (1992). *Endüstriyel hammadde yatakları ve madenciligi*, [Industrial raw material deposits and mining] (pp. 438-439). Anadolu Üniversitesi Yayınları. ISBN 9789754923131.
- [4] Union of Chambers of Turkish Engineer and Architects. (2016). *Bor raporu [Boron report]* Union of Chambers of Turkish Engineer and Architects. ISBN 978-605-01-0883-5. [https://tmmob.org.tr/sites/default/files/bor\\_0.pdf](https://tmmob.org.tr/sites/default/files/bor_0.pdf).
- [5] Legislation Information System. (2004). *Su Kirliliği Yönetmeliği*, [Regulation of Water Pollution] (Official Newspaper No: 25687). Official Newspaper, T. R. Presidential Legislation Information System. <https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=7221&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5>.
- [6] Dökmeci, A. H. (2009). *Toxic effects of some pharmaceuticals drug residues in waters* (Publication No. 242757) [Doctoral dissertation, Trakya University]. Council of Higher Education.
- [7] Homem, V., & Santos, L. (2011). Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-A review. *Journal of Environmental Management*, 92(10), 2304-2347.
- [8] Elmolla, E.S. & Chaudhuri, M. (2012). The feasibility of using combined Fenton-SBR for antibiotic wastewater treatment, *Desalination*, 285, 14-21. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.05.023>.
- [9] Türkdoğan, F.I., & Yetilmezsoy, K. (2009). Appraisal of

- potential environmental risks associated with human antibiotic consumption in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 297-308. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.012>.
- [10] Chee-Sanford, J. C., Aminov, R. I., Krapac, I. J., Garrigues-Jeanjean, N., & Mackie, R. I., (2001). Occurrence and groundwater underlying two swine production facilities. *Applied and Environmental Microbiology*, 67(4), 1494-1502.
- [11] Yalap, K. S., & Balcioglu, I. A. (2008). Effects of water components on the advanced oxidation of a veterinary antibiotic, oxytetracycline. *Journal of Water Pollution Control*, 18(2-3), 51-60. <https://dergipark.org.tr/en/pub/skatmk/issue/65277/1005678>.
- [12] Rivera-Utrilla, J., Prados-Joya, G., Sanchez-Polo, M., Ferro-Garcio, M. A., & Bautista-Toledo, I. (2009). Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/ bioadsorption on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), 298-305. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.096>.
- [13] Olgun, A., & Atar, N. (2012). Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the adsorption of lead (II) and nickel (II) onto clay mixture containing boron impurity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(5), 1751-1757. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.03.020>.
- [14] Li, Z. H., Schulz, L., Ackley, C., & Fenske, N. (2010). Adsorption of tetracycline on kaolinite with pH-dependent surface charges. *Journal of Colloid and Interface Science*, 351(1), 254-260. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.07.034>.
- [15] Cabello, F. C. (2006). Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture: A growing problem for human and animal health and for the environment. *Environmental Microbiology*, 8(7), 1137-1144. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2006.01054.x>.
- [16] Gao, P., Munir, M., & Xagorarakis, I. (2012). Correlation of tetracycline and sulfonamide antibiotics with corresponding resistance genes and resistant bacteria in a conventional municipal wastewater treatment plant. *Science of the Total Environment*, 421-422, 173-183. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.01.061>.
- [17] Lin, Y., Xu, S., & Jia, L. (2013). Fast and highly efficient tetracyclines removal from environmental waters by graphene oxide functionalized magnetic particles. *Chemical Engineering Journal*, 225, 679-685. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.104>.
- [18] Sarmah, A. K., Meyer, M. T., & Boxall, A. B. A. (2006). A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*, 65(5), 725-759. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.03.026>.
- [19] Liu, H., Yang, Y., Kang, J., Fan, M., & Qu, J. (2012). Removal of tetracycline from water by Fe-Mn binary oxide. *Journal of Environmental Sciences*, 24(2), 242-247. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60763-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60763-8).
- [20] Lv, J. M., Ma, Y. L., Chang, X., & Fan, S. B. (2015). Removal and removing mechanism of tetracycline residue from aqueous solution by using Cu 13X. *Chemical Engineering Journal*, 273, 247-253. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.080>.
- [21] Bangari, R. S., Yadav, A., Awasthi, P., & Sinha, N. (2022). Experimental and theoretical analysis of simultaneous removal of methylene blue and tetracycline using boron nitride nanosheets as adsorbent. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 634, 127943. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127943>.
- [22] Sithole, B. B., & Guy, R. D. (1987). Models for tetracycline in aquatic environments, II. Interaction with humic substances. *Water, Air, and Soil Pollution*, 32, 315-321. <https://doi.org/10.1007/BF00225117>.
- [23] Güler, Ü. A., & Türkay, M. (2016). Synthesis of Alginate-TiO<sub>2</sub> -Algae and Their Using for Tetracycline Removal from Aqueous Solutions and Characterization. *Karaelmas Science and Engineering Journal*, 6(1), 130-135. <https://dergipark.org.tr/en/pub/karaelmasfen/issue/57123/805958>.
- [24] Ji, L., Chen W., Duan, L., & Zhu, D. (2009). Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: A comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents. *Environmental Science & Technology*, 43(7), 2322-2327. <https://doi.org/10.1021/es803268b>.
- [25] Dogan, A, Siyakus., G., & Severcan., F. (2007). FTIR spectroscopic characterization of irradiated hazelnut (*Corylus avellana* L.). *Food Chemistry*, 100(3), 1106-1114. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.11.017>.
- [26] Wang, J., Hu, J., & Zhang, S. (2010). Studies on the sorption of tetracycline onto clays and marine sediment from seawater. *Journal of Colloid and Interface Science*, 349(2), 578-582. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.04.081>.
- [27] Erşan, M., & Dogan, H. (2021). Development of new adsorbents via microwave treatment magnetic PET synthesis from waste PET and investigation of TC removal. *Colloid and Interface Science Communications*, 42, 100416. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100416>.
- [28] Zhang D., He, Q., Hu, X., Zhang, K., Chen, C., & Xue, Y. (2021). Enhanced adsorption for the removal of tetracycline hydrochloride (TC) using ball-milled biochar derived from crayfish Shell. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 615, 126254. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126254>.
- [29] Li, Y., Fu, M., Wang, R., Wu, S., & Tan, X. (2022). Efficient removal TC by Zn@SnO<sub>2</sub>/PI via the synergy of adsorption and photocatalysis under visible light. *Chemical Engineering Journal*, 444, 136567. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136567>.
- [30] Sakar, M., Balakumar, S., Saravanan, P., & Bharathkumar S. (2016). Particulates vs. fibers: Dimension featured magnetic and visible light driven photocatalytic properties of Sc modified multiferroic bismuth ferrite nanostructures. *Nanoscale*, 8(2), 1147-1160. <https://doi.org/10.1039/C5NR06655G>.
- [31] Jusuf, A., Tan, T. L., & Wu, Q. Y. (2022). Fourier transform infrared (FTIR) spectrum (250–3800 cm<sup>-1</sup>) of formaloxime-13C (13CH<sub>2</sub>NOH) and rovibrational analysis of its ν<sub>12</sub> band. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 387, 111665. <https://doi.org/10.1016/j.jms.2022.111665>.