

Sulu çözeltilerden tetrasiklin giderimi için alg bazlı yeşil biyokompozit sentezi: kinetik, denge ve termodinamik çalışmalar

Algae based green biocomposites for tetracycline removal from aqueous solutions: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies

Ülker ASLI GÜLER^{1*} , Merve TÜRKAY¹ 

¹Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, Türkiye.

asli.atay@cumhuriyet.edu.tr, turkay.merve@gmail.com

Geliş Tarihi/Received: 27.04.2022

Düzeltilme Tarihi/Revision: 30.08.2022

doi: 10.5505/pajes.2022.47629

Kabul Tarihi/Accepted: 16.09.2022

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada, aljinat bazı kullanılarak *Spirulina sp.* biyokütlesinden boncukların geliştirilmesi ve sudaki tetrasiklinin giderimi için adsorbent potansiyellerinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla biyokompozitin yeşil sentezi yapılmış ve karakterize edilmiştir. Kesikli sistemde yürütülen giderim çalışmalarında; tetrasiklin giderim verimine; çözelti pH'nın, biyokompozit miktarının, temas süresinin ve farklı sıcaklıklarda farklı başlangıç kirlenici konsantrasyonunun etkisi çalışılmıştır. İzoterm çalışmalarından elde edilen verilere Langmuir, Freundlich ve D – R izotermi uygulanmıştır. 25, 35 ve 45 °C için Langmuir izoterminden elde edilen Q_m değerleri sırasıyla 108.95 mg/g, 191.25 mg/g ve 404.75 mg/g olarak bulunmuştur. Elde edilen biyokompozit, yüksek tetrasiklin biyosorpsiyonu ile ilişkili olabilecek hidrofobikliğe ve çeşitli fonksiyonel gruplara (CH_2 , C-N, C-O, CO_3^{2-} vb.) sahiptir. Biyokompozitin yüksek Q_m değerleri, π - π elektron-verici-alıcı etkileşimi ve fonksiyonel gruplar ile tetrasiklin molekülleri arasındaki kompleks oluşumu nedeniyle. Tetrasiklin biyosorpsiyonu için determinasyon katsayıları dikkate alınarak yalancı ikinci derece model uygun bulunmuştur. Termodinamik verilerden; artan sıcaklıkla tetrasiklin biyosorpsiyonunun artması, biyosorpsiyon işleminin endotermik ve spontan bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak; sentezlenen alg bazlı yeşil biyokompozitin, tetrasiklini sulardan başarılı bir şekilde uzaklaştırmak için kullanılabileceği ortaya konulmuştur.

Anahtar kelimeler: Biyosorpsiyon, Yeşil sentez, Tetrasiklin, Aljinat, Alg.

Abstract

This study aimed to develop beads from biomass and evaluate their adsorbent potential for tetracycline removal from water. For this purpose, a green synthesis of the biocomposite was made and characterized. In the removal studies carried out in the batch system; the effects of solution pH, amount of biocomposite, contact time, and different initial pollutant concentrations at different temperatures on the efficiency of tetracycline removal were studied. Langmuir, Freundlich, and D-R isotherms were applied to the data obtained from isotherm studies. Q_m values obtained from Langmuir isotherm for 25, 35 and 45 °C were found to 108.95 mg/g, 191.25 mg/g and 404.75 mg/g, respectively. The resulting biocomposite had hydrophobicity and various functional groups (CH_2 , CN, CO, CO_3^{2-} vb.), which may be associated with high tetracycline biosorption. The high Q_m values of the biocomposite are due to the π - π electron-donor-acceptor interaction and complex formation between functional groups and tetracycline molecules. Considering the determination coefficients for tetracycline biosorption, the pseudo-second order model was found suitable. From the thermodynamic data; the increase in tetracycline biosorption with increasing temperature indicates that the biosorption process has an endothermic and spontaneous nature. As a result; it has been demonstrated that the synthesized algae-based green biocomposite can be used to successfully remove tetracycline from water.

Keywords: Biosorption, Green synthesis, Tetracycline, Alginate, Algae.

1 Giriş

Günümüzde, antibiyotiklerin bilinçsizce kullanımı ve sonrasında bu bileşiklerin çevreye salınması, dünya çapında endişeleri artırmıştır [1]-[3]. Antibiyotikler tıpta ve veterinerlikte çok faydalı ve birçok kullanım alanı olan maddelerdir. Dünyada yaklaşık yılda 100000–200000 ton antibiyotik tüketilmektedir [4]. Antibiyotikler ve genel olarak ilaç bileşikleriyle ilgili temel sorun, su ekosistemleri üzerinde olumsuz etkilere yol açan biyolojik aktiviteleridir. Sularda, özellikle içme suyu kaynaklarında tıbbi bileşiklerin yaygın olarak bulunması, ekolojik topluluk yapılarını etkilemekte ve mevcut ekolojik dengeleri bozmaktadır. Bu da, genel besin zincirini, çevre ve insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir [5]-[9].

Genel molekül formülü $C_{22}H_{24}N_2O_8$ olan tetrasiklinler, hastalıkları tedavi etmek veya önlemek, hayvanlarda büyümeyi artırmak ve tarımda toprak verimliliğini güçlendirmek için

dünya genelinde yaygın olarak kullanılan bir antibiyotik grubudur [10]. Kolay sindirilebildikleri için vücuttan dışkı ve idrarla atılırlar [11]. Vücuttan atıldıktan sonra evsel atıksulara karışan tetrasiklinler, klasik atıksu arıtma tesislerinde tam olarak giderilemezler. Arıtma tesislerinden bozunmadan ya da form değiştirerek çıkan bu maddeler, yer altı sularına, içme sularına, sediment ve topraklara kolaylıkla karışabilirler. Son yıllarda sularda tetrasiklinin tespiti ile ilgili yapılan çalışmalar göstermektedir ki; sularda ng/L derişiminde olan tetrasiklin konsantrasyonu μ g/L mertebelerine ulaşmaktadır [12],[13]. Sularda bulunan tetrasiklin konsantrasyonu, sonbahar ve kış aylarında hastalanmaya bağlı kullanım sıklığının artmasının yanı sıra azalan sıcaklığa bağlı olarak uzun yarılanma süresi nedeniyle daha yüksek konsantrasyonlarda ve daha uzun süre bulunmaktadır. Örneğin, Wang ve diğ. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada; Kasım ayında 13 °C'de 51-59 gün olarak belirlenen yarılanma süresi, Mayıs ayında 24 °C'de 21-40 gün olarak belirlenmiştir [12]. Bu nedenle tetrasiklinlerin

*Yazışılan yazar/Corresponding author

uzaklaştırılması önemli bir konudur. Tetrasiklinlerin belli şartlar altında istikrarlı olmadığı bilinmektedir. Uzun süre bekletilmeleri ile abiotik dönüşümler; izomerizasyon dehidratasyon, yer değiştirme ve oksijenle etkileşimler oluşabilmektedir [14]. Tetrasiklinlerin bozunma ürünlerinin oluşumu ortam pH'ına ve ışığa maruz kalmaya da bağlıdır [15]. Bu bileşikler, protonasyon-deprotonasyon reaksiyonlarını sürdürebilir ve içinde bulunduğu çözeltinin pH'ına bağlı olarak farklı iyonik türler oluşturabilirler [15]. Tetrasiklinlerin epimerik ve anhidro formları pH 3.0-6.5 aralığında oluşmaktadır. Daha yavaş oluşan epimerizasyon formları ise nötre yakın ve zayıf alkali şartlarda (pH 6.5-9.0) gerçekleşmektedir [16]. Bu bozunma ürünlerini belirlemek çevresel risk değerlendirilmesi açısından oldukça önemlidir. Tetrasiklinin sudaki yüksek polaritesi ve çözünürlüğü nedeniyle klasik atıksu arıtım yöntemleriyle uzaklaştırılması tam anlamıyla gerçekleştirilememektedir [17]. Son yıllarda tetrasiklinleri sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için biyodegradasyon, ileri oksidasyon, membran yöntemleri, elektrokimyasal ve adsorpsiyon bazlı yöntemler gibi çeşitli prosesler kullanılmaktadır [6],[18]-[21]. Adsorpsiyon prosesi; uygulaması basit, ekonomik ve etkili olduğu için tetrasiklinlerin giderilmesinde pratik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan temel yöntem haline gelmiştir [22]. Adsorpsiyon prosesi ile tetrasiklinleri uzaklaştırmak için; simektit kil [23], montmorillonit [24], kitosan/grafen oksit [25], aktif karbon [26], hidroksiapatit [27], bentonit [28], Cu-aljinat [29] ve kitosan [30] dahil olmak üzere birçok malzeme ile çalışılmış ve yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Örneğin; adsorbent olarak magnetik grafen oksit (GO) kullanılan TC giderimi çalışmasında, pH 7'de, 25 °C'de, 50 mg GO dozajında, 1000 mg/L başlangıç tetrasiklin konsantrasyonu için, GO'nun maksimum adsorpsiyon kapasitesi 531.93 mg/g olarak bulunmuştur [31]. Başka bir adsorpsiyon çalışmasında zeolitik-imidazolozat (ZIF-8) ve zeolitik-imidazolattan üretilen karbon (ZIF-8-PC) TC gideriminde kullanılmıştır ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ZIF-8 için 171.3 mg/g, ZIF-8-PC için 339.06 mg/g olarak bulunmuştur [32]. Organik ve inorganik kirlenmelerin giderimi için geleneksel adsorbentlere uygun alternatifler olarak bitki biyokütlesi, alg, maya, tarımsal atık, mantar, bakteri ve diğer biyolojik materyaller kullanılmaktadır [8],[18],[19],[29]. Alg biyokütlesinden hazırlanan biyosorbentler, kolay ulaşılabilirlikleri, hazırlama süreçlerinin kısa olması, ekonomik olmaları, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, tekrar kullanılabilirlikleri ve yüzeylerindeki fonksiyonel grupların çeşitliliği nedeniyle umut vericidirler. Büyük ölçekli uygulamalar için biyosorbentlerin biyosorpsiyon verimliliği ve biyosorpsiyon kapasitesi kadar biyosorpsiyon sonrası tekrar kullanılabilirlik de önemli faktörlerden biri olarak kabul edilmektedir. Çünkü biyosorbentlerin kullanımından sonra bunların nihai bertarafının nasıl gerçekleşeceği çevre sağlığı için önemli bir konudur. Mevcut biyosorbent araştırmalarında, dikkate alınabilecek beş adet nihai bertaraf yöntemi mevcuttur. Bunlardan biri rejenerasyon ve yeniden kullanım iken diğer yöntemler; yakma, depolama, gübre ve diğer güvenli (mikrodalga, çimento içine sabitleme, camlaştırma gibi) bertaraf yöntemleridir. Bununla birlikte, araştırmacılar genellikle fonksiyonel bir materyal olan biyosorbentlerin biyosorpsiyon verimliliğini ve biyosorpsiyon kapasitesini geliştirmeye odaklanmaktadır. Bu nedenle, biyosorbentlerin biyosorpsiyon/desorpsiyon mekanizması ve biyosorpsiyonu etkileyen faktörlerin araştırıldığı çalışmalar oldukça yaygındır [33],[34]. Ağır metal, boya ve diğer organik kirlenmelerin biyosorpsiyonu ile ilgili birçok çalışma alg

biyokütlesi kullanılmıştır. Ancak alg ile tetrasiklinin biyosorpsiyonuna ilişkin çalışmalar oldukça sınırlıdır [35]-[41].

Bu bilgiler ışığında, bu çalışmada sulu çözeltilerden tetrasiklin gideriminde kullanılabilirliği ile ilgili az sayıda çalışmanın olduğu bir algin kullanılması amaçlanmıştır. Bu sebeple *Spirulina sp.* kullanılarak, yeni alg bazlı yeşil biyokompozit boncukları (maviyeşil alg-aljinat) sentezlenmiş ve sulu çözeltilerden tetrasiklin giderimi için fizibilitesi araştırılmıştır. Alg biyokütlesi, bileşim açısından, fonksiyonel gruplar olarak alginatlar, fitoşelatinler, hidroksil, karboksil ve sülfat ile sülfatlanmış polisakaritler gibi spesifik moleküllere sahiptir [42]. Ayrıca, mavi-yeşil mikroalg olan *Spirulina sp.*, diğer alglere göre şimdiye kadar bulunan en yüksek protein içeriğine (yaklaşık %60-70 kuru ağırlık) ve yüksek oranda esansiyel amino asit içeriğine sahiptir. Bu yapı biyosorpsiyon prosesinde temel rol oynamaktadır. Ayrıca, büyük hücre boyutları nedeniyle basit filtrasyon yoluyla su ortamından kolayca giderilebildikleri için de çalışmada tercih edilmektedirler [43]. Hem bu nedenle hem de daha önce tetrasiklin gideriminde kullanılabilirlik araştırmalarının yetersiz sayıda olması nedeni ile *Spirulina sp.* bu çalışmada tercih edilmiştir. Alg biyokütlesinin sulu fazdan ayrılmasını kolaylaştırmak için alg hücrelerinin immobilizasyonu aljinat boncukları kullanılarak sağlanmıştır. Aljinatın tercih edilme sebebi de; uygun maliyetli, biyolojik olarak uyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilir olmasıdır [44].

Çalışmanın ilk bölümü, pH'ın, biyokompozit miktarının, temas süresinin, başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunun ve sıcaklığın biyosorpsiyon performansı üzerindeki etkilerinin değerlendirilmesine ve optimal koşulların seçimine odaklanmaktadır. İkinci bölümde, sulu çözeltilerde alg bazlı yeşil biyokompozit boncukları ile tetrasiklinin giderilmesini kapsamlı bir şekilde analiz etmek ve mekanizmayı ortaya koymak için kesikli sistemlerde biyosorpsiyon izotermi, kinetik ve termodinamik çalışmalar yürütülmüştür. Son olarak, FT-IR ve SEM tamamlayıcı karakterizasyona dayalı olarak, tetrasiklin ile biyokompozit yüzeyindeki fonksiyonel gruplar arasındaki biyosorpsiyon mekanizması araştırılmıştır.

2 Materyal metod

2.1 *Spirulina sp.* kültürasyonu koşulları

Spirulina sp., mavi-yeşil alg kültürasyonu, 1200 Lux sürekli aydınlatma altında 25 ± 1 °C'de 300 mL kültür ortamı ile 500 mL'lik şişede gerçekleştirilmiştir. *Spirulina sp.* Zarrouk ortamında üretilmiştir [45]. Alg santrifüjlendikten sonra etüvde 50 °C'de kurutulmuştur ve daha sonra toz formuna getirilmiştir.

2.2 Alg-aljinat yeşil biyokompozit boncuklarının hazırlanması

33 g alg ve 3 g sodyum aljinat (Sigma Aldrich) tartılmış ve distile su ile 100 mL hacminde süspanسیون hazırlanmıştır. Elde edilen alg-aljinat biyokompoziti, %20'lik $CaCl_2$ (Merck, ≥ 97) çözeltisine şırınga ile yavaşça damlatılarak küresel şekilli boncuklar oluşturulmuş ve çapraz bağlanmıştır. Hazırlanan boncuklar, sertleşmesi için 30 dk $CaCl_2$ solüsyonunda bırakılmıştır. Daha sonra, jelleşmenin tamamlanması için buzdolabında +18 °C'de saklanmıştır.

2.3 Biyosorpsiyon deneyleri

Alg-aljinat biyokompozitlerinin tetrasiklin (TC) için biyosorpsiyon performansını araştırmak için kesikli biyosorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. Öncelikle Sigma-Aldrich'ten temin edilen tetrasiklin hidroklorür ($C_{22}H_{24}O_8N_2HCl$) (>95) kimyasalından 1000 mg/L derişimde stok çözelti hazırlanmış ve istenilen derişimlerde TC çözeltileri bu stok çözeltinin seyreltilmesi ile elde edilmiştir. Stok çözelti bozunmaya karşı sık aralıklarla hazırlanmış ve karanlık bir ortamda saklanmıştır. Tüm deneyler, 250 mL'lik Erlenmeyer kullarılarak 130 devir/dk.'da Gerhard markalı çalkalamalı inkübatörde gerçekleştirilmiştir. Farklı parametrelerin (çözelti pH'ı (3-11), biyokompozit miktarı (1-20 g/L), temas süresi (2.5-1440 dk), başlangıç TC konsantrasyonu (25-500 mg/L), ve sıcaklığın (25-45 °C)) TC biyosorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. TC çözeltilerinin pH'ı WTW (Inolab) marka pHmetre kullarılarak ölçülmüştür. pHmetre, NaOH (Sigma Aldrich) ve HCl (Merck, %37) çözeltileri ile ayarlanmıştır. Biyosorpsiyon sonrasında numuneler 4500 devir/dk.'da, 10 dk. Hettich EBA21 marka santrifüjde santrifüjlenmiş ve sıvı fazdaki TC konsantrasyonunun absorbanans değerleri CHEBIOS marka UV-spektrofotometre kullarılarak λ_{max} 357 nm'de ölçülmüştür [10], [15]. Birim biyosorbent tarafından adsorbe edilen TC miktarı Eşitlik 1 kullarılarak hesaplanmıştır [10].

$$q_e = \frac{([TC]_0 - [TC]_e)V}{m} \quad (1)$$

Burada; q_e , TC biyosorpsiyon kapasitesi (mg/g), V , çözelti hacmi (L), $[TC]_0$, TC çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L) ve $[TC]_e$, TC çözeltisinin dengedeki konsantrasyonudur (mg/L).

2.4 Alg bazlı biyokompozitin karakterizasyonu

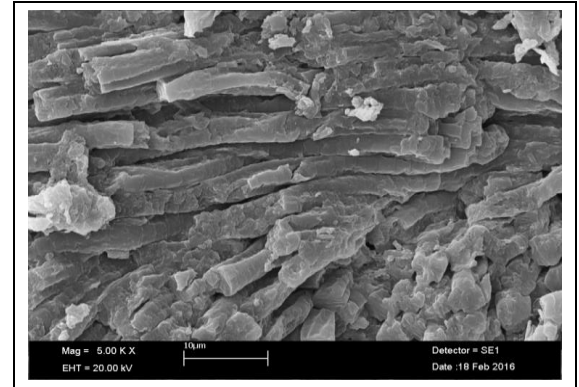
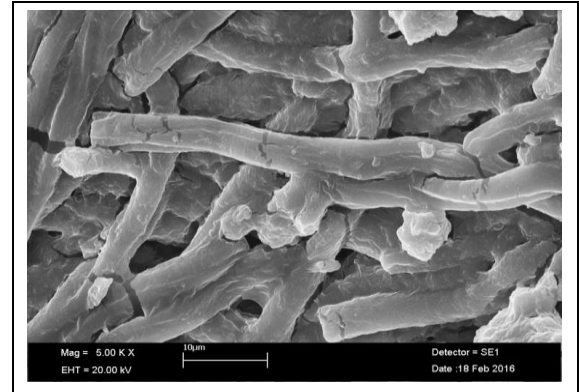
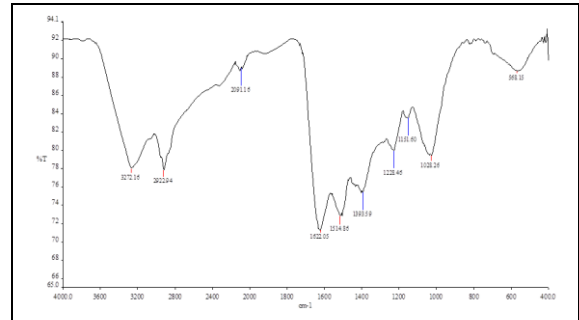
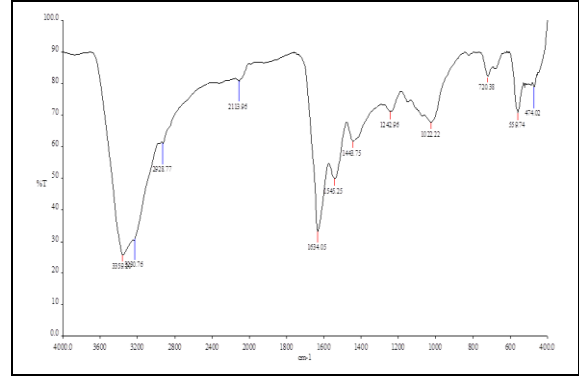
Tetrasiklin biyosorpsiyonundan önce ve sonra alg bazlı biyokompozitin yüzeyindeki fonksiyonel grupları belirlemek için Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) (Perkin Elmer marka, 400 FT-IR/FT-FIR Spectrometer spotlight 400 imaging syste model) kullarılmıştır. KBr pelet tekniği kullarılarak hazırlanan numuneler 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında analiz edilmiştir. Alg bazlı biyokompozitin morfolojisi ise taramalı elektron mikroskobu (SEM; ZEISS marka, GEMINI 500 model) kullarılarak gerçekleştirilmiştir.

3 Bulgular

3.1 Alg bazlı biyokompozitin karakterizasyonu

Alg bazlı biyokompozitin TC biyosorpsiyonundan önceki ve sonraki FTIR spektrumları ve SEM görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir. Aljinat boncukları üzerinde reaktif grupların (karboksilik asit/karboksilat grupları) varlığı, -COO germe titreşimleri ile karakterize edilmektedir. Aljinattan farklı olarak, yer alan amin grupları ve başka bileşenlerin varlığından dolayı alg biyokütlesi aljinattan daha karmaşıktır. Sentezlenen alg-aljinat yeşil biyokompozitini, aljinatın (karboksilik/karboksilat grupları) ve alg biyokütlesinin (proteinlerden ve alg biyokütlesinin diğer bileşenlerinden elde edilen aljinat benzeri ve amin grupları) karakteristik pikleri oluşturmaktadır [46]. FTIR spektrumlarına göre 3200-3400 cm^{-1} civarındaki bandlar -OH bandı ve -NH pikleri, 2928 cm^{-1} bandı CH_2 ve CH_3 gerilmesidir. 1634 cm^{-1} 'deki bandlar; aromatik konjuge C=O ve C=C bağlar, karboksil gruplar (-COO), 1545 cm^{-1} 'deki bandlar N-H bükülmesi ve C-N gerilmesi olarak tanımlanmaktadır.

1443 cm^{-1} C-H bükülmesi olan fonksiyonel grupları, 1242 cm^{-1} C-OH fenolikleri, 1022 cm^{-1} C=O gerilmesi ve 720 cm^{-1} CO_3^{2-} tanımlanmaktadır [38],[44]. TC ile biyosorpsiyondan sonra, karboksilat ve amin gruplarının tipik bantları daha yüksek ya da daha düşük dalga boylarında kaydırılmış veya kaybolmuştur [46].



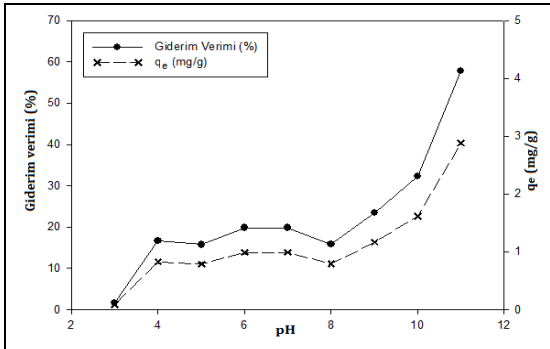
Şekil 1. Ham ve doymun alg bazlı biyokompozitin FTIR spektrumları. (a), (b): ve SEM görüntüleri. (c), (d).

Figure 1. FTIR spectra. (a), (b): and SEM images. (c); (d): of raw and saturated algae-based biocomposite.

Bu durum, kimyasal ortamlarındaki değişiklik nedeniyle bu fonksiyonel grupların TC biyosorpsiyonuna dâhil olduğunu doğrulamaktadır. SEM görüntülerinde ise *Spirulina sp.* mavi-yeşil algin iplikli formu ve geniş yüzey alanına sahip yapıları belirgin şekilde görülmektedir. Alg biyokütlesine dayalı malzemelerin aljinat boncuklarına kıyasla kuruma ve yeniden hidrasyona karşı daha kararlı olan yapıları, bu tür malzemelerin aljinat boncuklarına göre daha sıkı gözenekli bir ağ yapıya sahip olmalarına dayandırılmaktadır [46]. SEM görüntülerinde de bu durum anlaşılmaktadır. Doygun alg bazı biyokütleye ait SEM görüntülerinde bu gözenekli yapının dolduğu, iplikli alg yapısının fazla bir değişim göstermediği görülmektedir.

3.2 TC biyosorpsiyonuna çözelti pH'nın etkisi

Biyosorpsiyon çalışmalarını etkileyen önemli parametrelerden biri çözelti pH'ıdır. pH, biyosorbentlerin yüzey özelliklerini, biyosorbe edilen kirleticinin iyonlaşma derecesini etkilemektedir. Çözeltinin pH türü, biyosorbentin bağlanma alanları için H⁺ ve OH⁻ iyonları ile biyosorbentin rekabetine neden olup, biyosorpsiyon kapasitesini ve giderim oranını etkilemektedir [31]. Biyosorbentin TC giderim verimi ve biyosorpsiyon kapasitesi; 1 g/L biyokompozit miktarı, 50 mg/L TC konsantrasyonunda, oda sıcaklığında, 180 dk. temas süresinde farklı pH değerlerinde (3-11) araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2'ye göre, TC biyosorpsiyonunun büyük oranda pH'a bağlı olduğunu doğrulamak mümkündür.



Şekil 2. TC giderim verimi ve biyosorpsiyon kapasitesine çözelti pH'nın etkisi.

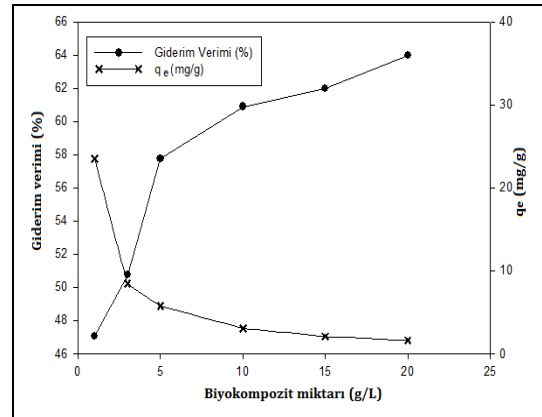
Figure 2. The effect of solution pH on TC removal efficiency and adsorption capacity.

Deneysel veriler pH 4.0-9.0 aralığında biyosorpsiyon davranışının benzer olduğunu göstermektedir (pH 4.0'de %16.60 iken, pH 9.0 için %23.38). Literatüre göre TC, amino, fenol ve alkol gibi çoklu fonksiyonel gruplara sahip amfiprotik bir bileşiktir [15]. TC'nin, sulu faz ayrışma sabitleri pK_{a1} = 3.3, pK_{a2} = 7.7 ve pK_{a3} = 9.7'dir. Ortam pH'ı 3.3'ün altında ise, protonlanmış dimetil-amonyum grubu nedeniyle TC, çözüldüğü öncelikle TCH₃⁺ olarak bulunur ve biyosorpsiyon alanları için H⁺ iyonları ile rekabet halindedir. Bu da düşük giderim verimine neden olmaktadır. Bu çalışmada pH 3.0'de TC giderim verimi %1.72 olarak bulunmuştur. Düşük pH'da düşük TC biyosorpsiyonu, TCH₃⁺ ve pozitif yüklü biyosorbent yüzeyleri arasındaki elektrostatik itmeden kaynaklanmaktadır [34]. Çözelti pH değeri 3.3'ten 7.7'ye yükseldiğinde, baskın TC türleri, TCH₂⁺ ve TCH⁺'dir. pH 5'e yükseltildiğinde, TC moleküllerinin bir kısmı nötr mottadır ve elektrostatik itmenin azalmasına, TC biyosorpsiyonunun artmasına neden olmaktadır. pH 5-8 aralığında, TC moleküllerine negatif yüklü

türler hakimdir ve TC molekülleri ile biyokompozitin pozitif yüklü yüzeyleri arasındaki elektrostatik çekimin bir sonucu olarak yüksek TC biyosorpsiyonuna yol açmıştır (pH 7'de TC giderim verimi %19.86'dır) [34]. Çözelti pH'ı 7.7'den 9.7'ye değiştiğinde ise, TC türleri TCH⁻ ve TC²⁻'dir ve literatüre göre TC ve biyosorbent arasındaki elektrostatik itmeden dolayı TC giderimi azalmaktadır [14],[34],[47]. Ancak, Şekil 2'den görüldüğü gibi bu olayın tersi bir durum gerçekleşmiştir. pH arttıkça TC giderim verimi artış göstermiştir. pH 10'da giderim verimi %32.38 iken, pH 11'de TC giderim verimi hızla artarak %57.74'e yükselmiştir. Qiao ve diğ., (2022); elektrostatik etkileşiminin TC biyosorpsiyonunu kontrol etmede tek mekanizma olmadığını vurgulamaktadır [34]. Liu ve diğ., (2015) ve Zhao ve diğ., (2021) yaptıkları çalışmalarda; TC molekülü ile biyosorbentin kompleks oluşturabileceğini belirtmişlerdir [48],[49]. Buna göre; yüksek pH değerlerinde, biyokompozit yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar ile TC molekülü yüzey kompleksleşmesinde bulunmuş olabilir. Ayrıca bu kompleksleşmeyi de TC ve biyokompozitteki -OH⁻ iyonları arasında oluşan H⁺ bağları ve Van der Waals kuvvetleri sağlamış olabilir [34],[50],[51]. Yine yüksek pH değerlerinde π-π elektron-verici-alıcı etkileşimi meydana gelmiş olabilir [52]. Bu sebepten dolayı, ilerleyen çalışmalar, en yüksek TC giderim veriminin ve biyosorpsiyon kapasitesinin sağlandığı pH 11'de gerçekleştirilmiştir.

3.3 TC biyosorpsiyonuna biyokompozit miktarının etkisi

Biyokompozit miktarının TC biyosorpsiyonuna etkisini belirlemek için, pH 11'de, 50 mg/L TC konsantrasyonunda, oda sıcaklığında, 180 dk temas süresinde farklı miktarda biyokompozitler (1-20 g/L) kullanılarak çalışmalar yürütülmüştür. Biyokompozit miktarının TC giderim verimi ve biyosorpsiyon kapasitesine etkisi Şekil 3'te gösterilmektedir. Biyokompozit miktarı 1 g/L'den 20 g/L'ye yükseltildiğinde, TC giderim verimi %47'den %68'e yükselmiş, biyosorpsiyon kapasitesi (q_e) ise 23.53 mg/g'dan 0.81 mg/g'a azalmıştır. TC giderim verimindeki artış ve q_e değerindeki azalmanın nedeni biyosorbentin mevcut bağlanma alanlarının bir başka ifadeyle serbest biyosorpsiyon alanlarının artmasına bağlı olarak birim biyosorbent tarafından tutulan TC miktarının azalmasıdır [53]. Elde edilen sonuçlara göre 5 g/L'de yaklaşık %60'lık bir TC giderim verimi sağlanmış olması nedeniyle daha sonraki çalışmalar için biyosorpsiyon miktarı 5 g/L olarak seçilmiştir.

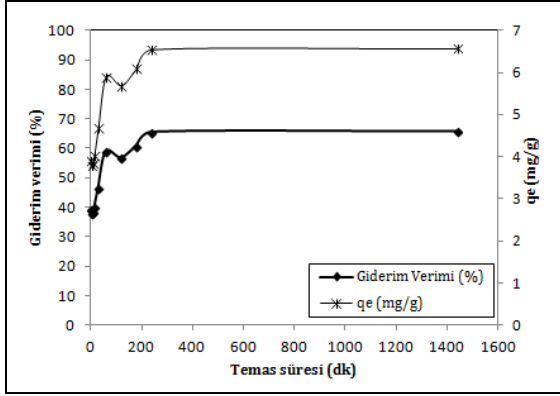


Şekil 3. TC giderim verimi ve biyosorpsiyon kapasitesine biyokompozit miktarının etkisi.

Figure 3. Effect of biocomposite amount on TC removal efficiency and adsorption capacity.

3.4 Kinetik çalışmalar

Kinetik çalışmalar; 5 g/L biyokompozit kullanılarak, 50 mg/L TC konsantrasyonunda, pH 11'de, 2.5-5-10-15-30-60-120-180-240-1440 dk. temas sürelerinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. TC giderim verimi ve biyosorpsiyon kapasitesine temas süresinin etkisi

Figure 4. Effect of contact time on TC removal efficiency and biosorption capacity

Şekil 4'e göre; giderim verimi ilk 15 dk.'da %40'a yükselmiş ve 240 dk.'da maksimum giderim verimi (%65.5) ile dengeye ulaşmıştır. 240-1440 dk. aralığında biyosorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Biyosorpsiyon mekanizmasını belirlemek için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modelleri uygulanmıştır. Yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden kinetik ve partikül içi difüzyon modeline ait eşitlikler sırasıyla aşağıda verilmiştir [54]:

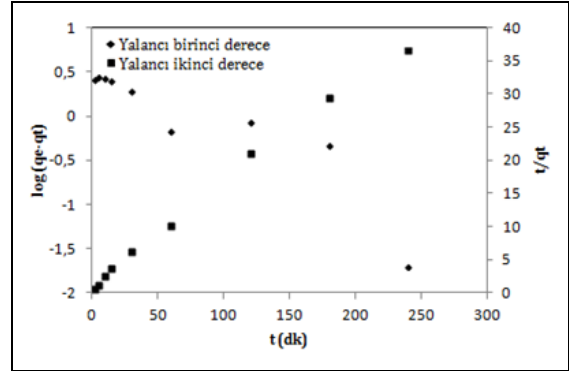
$$\log(qe - qt) = \log qe - (k_1 / 2.303) * t \quad (2)$$

$$\frac{t}{qt} = \frac{t}{qt} + 1/k_2 qe^2 \quad (3)$$

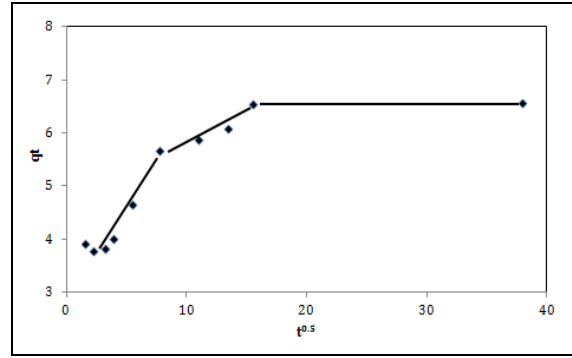
$$qt = k_d * t^{0.5} + C \quad (4)$$

Burada, q_e ve q_t , dengede ve t zamanındaki biyosorpsiyon kapasitesidir (mg/g), k_1 (min^{-1}) ve k_2 ($g/(mg \cdot min)$) ve k_d ($mg/g \cdot min^{0.5}$) sırasıyla yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon hızı sabitidir. $C=0$ ise, parçacık içi difüzyon hız sınırlayıcı adım olarak kabul edilirken, $C \neq 0$ olduğunda hem film tabakası difüzyonu hem de partikül içi difüzyon hız sınırlayıcı olarak kabul edilmektedir [54]. Kinetik model grafikleri Şekil 5'te, sabitleri ve determinasyon katsayıları ise Tablo 1'de sunulmuştur. Tablo 1'e göre; yalancı ikinci dereceden modelin verilerle daha iyi uyum sağladığı görülmektedir ($R^2 > 0.999$). Ayrıca, yalancı birinci dereceden model tarafından hesaplanan denge biyosorpsiyon kapasitesi 3.20 mg/g iken, yalancı ikinci dereceden model kullanılarak hesaplanan denge biyosorpsiyon kapasitesi 6.61 mg/g olarak bulunmuştur. Deneysel q_e (6.57 mg/g) değeri ile yalancı ikinci dereceden modelden elde edilen q_e (6.61 mg/g) değeri uyumludur. Bu duruma göre; TC biyosorpsiyonu, kütle transferinden ziyade yüzey reaksiyonu adımı ile kontrol edilmektedir ve biyosorpsiyon hızı, biyosorbentteki serbest aktif alanların sayısına bağlıdır [54],[55]. Partikül içi difüzyon model grafiğinde lineer kısım orjinden geçmediği için ($C \neq 0$), biyosorpsiyon hızı sadece dış kütle transferi ile değil, aynı zamanda partikül içi difüzyon ile kontrol edilmektedir [56], [57]. Bu grafiğe göre; ilk doğrusal bölge, makro gözenek

difüzyonuna sahip hızlı biyosorpsiyonu, ikinci doğrusal bölge ise mikro gözenek difüzyonuna sahip nispeten daha yavaş ve kademeli bir denge biyosorpsiyon işlemini, üçüncü doğrusal bölge ise denge durumunu göstermektedir [58].



(a)



(b)

Şekil 5. TC biyosorpsiyonuna ait yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik model. (a): ve partikül içi difüzyon model. (b): Grafikleri.

Figure 5. Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic model plot of TC biosorption. (a): and intraparticle diffusion model plot of TC biosorption (b).

Tablo 1. Kinetik sabitler.

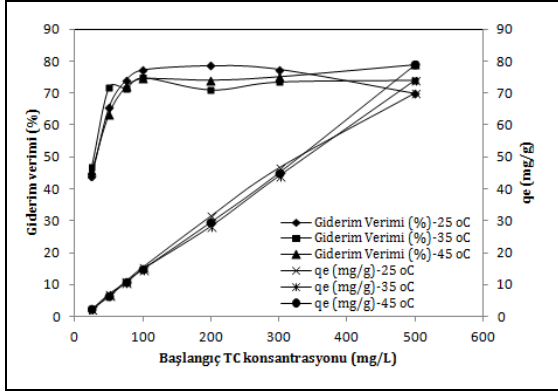
Table 1. Kinetic constants.

	$q_{e,den}$	6.57
Yalancı birinci derece model		
k_1 (min^{-1})		0.017
$q_{e,hes}$		3.20
R^2		0.841
Yalancı ikinci derece model		
k_2 ($g/mg \cdot min$)		0.020
$q_{e,hes}$		6.61
R^2		0.999
Partikül içi difüzyon model		
k_i ($mg/g \cdot min^{0.5}$)		0.083
C		4.26
R^2		0.608

3.5 TC biyosorpsiyonuna başlangıç kirletici konsantrasyonunun etkisi ve izoterm çalışmaları

pH 11'de, farklı sıcaklıklarda (25-35-45 °C), 240 dk. temas süresinde, farklı TC başlangıç konsantrasyonlarında (25-50-75-100-200-300-500 mg/L), 5 g/L biyokompozit kullanılarak denge çalışmaları yürütülmüştür. Şekil 6'da başlangıç TC kirletici konsantrasyonunun TC giderim verimi ve

biyosorpsiyon kapasitesine etkisi verilmiştir. Şekil 6'ya göre; başlangıç TC konsantrasyonunun artmasıyla, TC giderim verimi de artmaktadır. Literatürde bu durum; TC başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla, TC'nin artan molekül sayısı ve TC konsantrasyonunun gradyanı nedeniyle itici kuvvetteki artışa bağlanmaktadır [6].



Şekil 6. TC giderim verimi ve biyosorpsiyon kapasitesine başlangıç TC kirletici konsantrasyonunun etkisi.

Figure 6. Effect of initial TC concentration on TC removal efficiency and biosorption capacity.

Deneylerden elde edilen veriler, Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich (D-R) modelleri ile analiz edilmiştir. Langmuir, Freundlich ve D-R için doğrusal olmayan eşitlikler sırasıyla aşağıda verilmiştir [38].

$$q_e = \frac{Q_m b [TC]_e}{1 + b [TC]_e} \quad (5)$$

$$q_e = k_F [TC]_e^{1/n} \quad (6)$$

$$q_e = q_{D-R} e^{-\beta E^2} \quad (7)$$

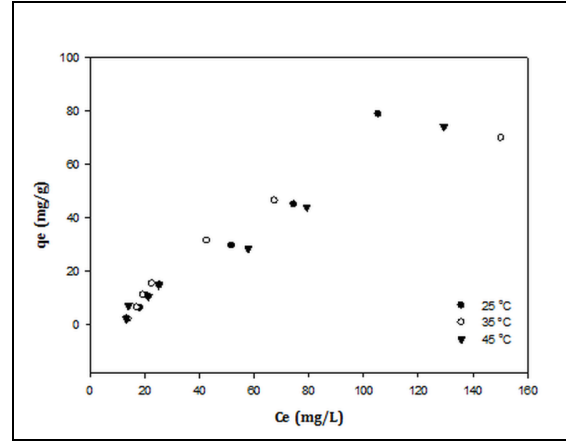
$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (8)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{[TC]_e} \right) \quad (9)$$

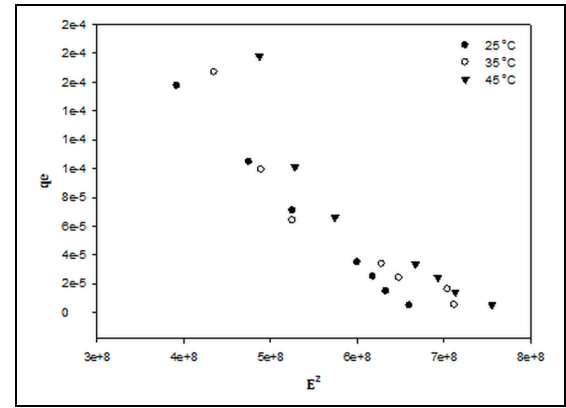
Burada; Q_m (mg/g), Langmuir izotermi maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve q_{D-R} (mol/g), D-R izotermi maksimum adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. b (L/mg), k_F (L/g) ve β (mol²/J²) izoterm model sabitleridir. n değeri adsorpsiyon şiddeti, ε (J/mol) değeri Polanyi potansiyeli, E (kJ/mol) değeri ise ortalama serbest enerji olup biyosorpsiyonun türü hakkında bilgi vermektedir. Şekil 7'de farklı sıcaklıklar (25-35-45 °C) için elde edilen Sigma plot yardımıyla çizilen non-linear izoterm grafikleri verilmiştir. Şekil 7'ye göre, izoterm grafikleri C tipidir. Bu sistemler biyosorbent ile çözelti arasında doğrusala yakın bir izoterm sergilemektedirler. Bu izoterm homojen katı yüzeylerde bulunmazken, katı yüzeyinin mikro gözenekli olduğu sistemlerde gerçekleşmektedirler [59]. Farklı sıcaklıklar için, hesaplanan izoterm sabitleri ve determinasyon katsayıları ise Tablo 2'de listelenmiştir.

Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi için elde edilen determinasyon katsayıları (R^2) yüksek bulunmuştur. Langmuir izoterm modeline göre biyosorpsiyon tek tabakalı bir yapıda gerçekleşmektedir. Freundlich modelinde, yüzey aktif

bölgelerin eşdeğer olmadığı ve heterojen bir yüzey gösterdiği varsayılmaktadır [15].



(a)



(b)

Şekil 7. Farklı sıcaklıklar için Langmuir Freundlich. (a): ve D-R (b): İzoterm grafikleri.

Figure 7. The plots of Langmuir, Freundlich. (a): and D-R. (b): Isotherm for different temperatures.

Tablo 2. Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon izotermine ait izoterm sabitleri ve determinasyon katsayıları.

Table 2. Correlation coefficients and isotherm constants of adsorption isotherms at different temperatures.

	Sıcaklık		
	25 °C	35 °C	45 °C
Langmuir İzotermi			
Q_m (mg/g)	108.95	191.25	404.75
b (L/mg)	0.00040	0.00012	0.00040
R^2	0.997	0.979	0.996
Freundlich İzotermi			
k_F (L/g)	0.14	1.19	0.34
n	0.74	1.22	0.91
R^2	0.996	0.970	0.996
D-R İzotermi			
q_{D-R} (mol/g)	0.0132	0.0153	0.0476
E (kJ/mol)	6.76	6.95	6.59
R^2	0.923	0.995	0.994

Langmuir ve Freundlich izotermilerinin her ikisinin de determinasyon katsayılarının yüksek olması, biyokompozit ile TC gideriminin tüm sıcaklıklar için tek tabakalı ve heterojen bir yapıda gerçekleştiğini göstermektedir. 25, 35 ve 45 °C için, Langmuir izoterminden elde edilen Q_m değerleri sırasıyla 108.95 mg/g, 191.25 mg/g ve 404.75 mg/g olarak bulunmuştur. Sıcaklık arttıkça biyosorpsiyon kapasitesi de artış göstermiştir. Bu durum alg bazlı biyokompozitin sıcaklık artışına bağlı olarak TC iyonlarına olan ilgisinin arttığını göstermektedir [60]. Tablo 3'te çalışmalarda kullanılan farklı adsorbentlerin TC adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması verilmektedir. Langmuir izotermi üzerinde daha derinlemesine bir çalışma için bir ayırma faktörü (R_L) kullanılmıştır [61].

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (10)$$

Tablo 3. Bazı adsorbentlerin TC adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.

Table 3. Comparison of TC adsorption capacities of some adsorbents.

Adsorbent	Başlangıç TC değerleri (mg/L)	Q_m (mg/g)	Referans
Alg bazlı biyokompozit	25-500 (25 °C)	108.95	Bu çalışma
Alg bazlı biyokompozit	25-500 (35 °C)	191.25	Bu çalışma
Alg bazlı biyokompozit	25-500 (45 °C)	404.75	Bu çalışma
Fe ₃ O ₄ /klinoptilolit	10-100	180.90	[10]
Klinoptilolit	10-100	20.17	[10]
Chitosan	20	4.20	[15]
Zirconium loaded chitosan	20	49.02	[15]
Zirconium loaded chitosan modified by perlite	20	104.17	[15]
Fe-Zn sawdust biochar	40-150	102	[64]
HDC-350	5-200	136.88	[65]
Magnetic carbon	10-100	103.10	[66]

R_L değerleri, biyosorpsiyon işleminin tersinmez ($R_L=0$), olumlu ($0 < R_L < 1$), doğrusal ($R_L=1$), tersinmez ($R_L=0$) veya olumsuz ($R_L > 1$) olup olmadığını göstermektedir [61]. Tablo 4'te, tüm başlangıç konsantrasyonlarına ait R_L değerleri verilmiştir.

Tablo 4. R_L değerleri.

Table 4. R_L values.

Co (mg/L)	R_L		
	25 °C	35 °C	45 °C
25	0.990099	0.997009	0.990099
50	0.980392	0.994036	0.980392
75	0.970874	0.99108	0.970874
100	0.961538	0.988142	0.961538
200	0.925926	0.976563	0.925926
300	0.892857	0.965251	0.892857
500	0.833333	0.943396	0.833333

Tablo 4'e göre, tüm sıcaklık değerleri için hesaplanan R_L parametresinin 0 ile 1 arasında olması Langmuir izoterminden biyosorpsiyon işleminin uygun olduğunu, tüm değerlerin 1.00'e yakın olması biyosorpsiyon sürecinin doğrusal ilerlediğini göstermektedir. İzoterm grafikleri de bu doğrusal durumu desteklemektedir. 25, 35 ve 45 °C için Freundlich izoterminden elde edilen n ve $1/n$ değerleri sırasıyla 0.74, 1.22 ve 0.91 ve

1.36, 0.82 ve 1.11 olarak hesaplanmıştır. Yüzey ne kadar heterojen ise $1/n$ değeri sıfıra o kadar yakın olmakta ve biyosorpsiyon verimli olarak ifade edilmektedir [62]. D-R izoterminden elde edilen ortalama serbest enerji (E) değerleri tüm sıcaklık değerleri için < 8 kJ/mol, TC biyosorpsiyonun fiziksel süreç ve iyon değişiminin etkin olduğu karmaşık bir sisteme sahip olduğu görülmektedir [51]. TC adsorpsiyonu ile ilgili daha önce yapılan çalışmalar, bu sistemin, elektrostatik etkileşimler, artan yüzey alanları, fonksiyonel grupların varlığı, hidrofobiklik ve π - π etkileşimleri dahil olmak üzere çeşitli mekanizmalardan etkilendiğini göstermiştir [55],[63],[64]. Örneğin; Peng ve diğ. (2014) ve Zhou ve diğ., (2017) elde ettikleri biyokömürler ile yapmış oldukları TC giderimi çalışmalarında etkili olan mekanizmanın biyokömür ile aromatik bir halka yapısına sahip olan TC molekülü arasındaki π - π elektron-verici-alıcı etkileşimi olduğunu belirtmişlerdir [55], [64].

3.6 Termodinamik çalışmalar

Termodinamik parametrelerin belirlenmesi, sistemin endotermik ya da ekzotermik olduğunu belirlemek için önemlidir. TC biyosorpsiyonunun termodinamik parametrelerini belirlemek için 50 mg/L TC konsantrasyonunda, pH 11'de, 5 g/L biyokompozit kullanılarak, 240 dk. temas süresinde, 25, 35 ve 45 °C'de çalışmalar yürütülmüştür. Eşitlik 11-13 kullanılarak standart serbest enerji (ΔG°), standart entalpi (ΔH°) ve standart entropi (ΔS°) hesaplanmıştır [10]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (11)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (12)$$

$$K_c = \frac{q_e}{[TC]_e} \quad (13)$$

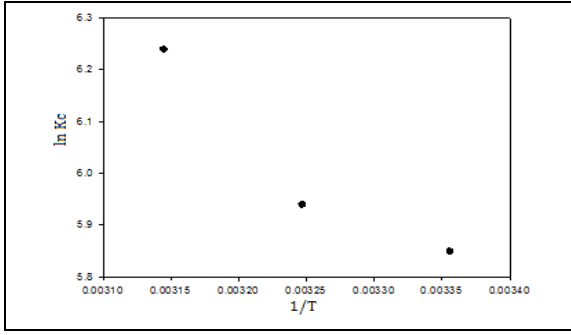
Burada; T ; mutlak sıcaklık (Kelvin), R ; gaz sabiti (8,314 J/mol.K) ve K_c (L/g), denge sabitidir.

Deneysel sonuçlardan elde edilen van't Hoff grafiği Şekil 8 ve ΔG , ΔH ve ΔS değerleri Tablo 5'te gösterilmiştir. Belirtilen tüm sıcaklıklar için Standart serbest enerjisinin (ΔG°) negatif değerleri, alg bazlı biyokompozit tarafından gerçekleştirilen TC moleküllerinin biyosorpsiyon işleminin spontane gerçekleştiğini göstermektedir [10]. Ayrıca, ΔG° değerleri sıcaklığın artmasıyla azalmış, bu da yüksek sıcaklıklarda biyosorpsiyon artışını göstermektedir [62]. Sıcaklığa bağlı olarak elde edilen Q_m değerleri ile bu sonuçlar uyumludur. ΔH° değeri 15.26'dır. Bu da kirleticinin biyosorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu göstermektedir. ΔH° değerinin 40 kJ/mol'den düşük olması fiziksel biyosorpsiyonu desteklemektedir [35]. ΔS° 'in pozitif değeri ise TC biyosorpsiyonunun rastgele olduğunu ortaya koymaktadır [58].

Tablo 5. Termodinamik sonuçlar.

Table 5. Thermodynamic results.

Termodinamik parametreler				
Sıcaklık (K)	K_c (L/kg)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)
298	333.62	15.26	0.11	-14.41
308	411.58			-15.41
318	494.23			-16.40



Şekil 8. TC biyosorpsiyonu için van't Hoff grafiği.

Figure 8. van't Hoff plot for TC biosorption.

4 Sonuç

Bu çalışmada, *Spirulina sp.* bazlı yeşil biyokompozit sentezi gerçekleştirilmiş ve elde edilen biyokompozit ile sulardan TC'nin biyosorpsiyonuna etki eden faktörler çalışılmıştır. Bu amaçla sentezlenen biyokompozitin yapısı ve özellikleri, FTIR ve SEM analizleri ile belirlenmiştir. Kesikli sistemde yürütülen giderim çalışmalarında; TC'nin sulu çözeltilerden biyosorpsiyonuna; çözelti pH'nın, biyokompozit miktarının, temas süresinin ve farklı sıcaklıklarda farklı başlangıç kirletici konsantrasyonunun etkisi çalışılmıştır. pH, biyokompozit miktarı, başlangıç TC konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık arttıkça TC biyosorpsiyonu artış göstermiştir. 25, 35 ve 45 °C için elde edilen optimal koşullarda (25 °C için; pH 11, 5 g/L biyokompozit miktarı, 240 dk temas süresi, 200 mg/L başlangıç TC konsantrasyonu, 35 °C ve 45 °C için pH 11, 5 g/L biyokompozit miktarı, 240 dk temas süresi, 500 mg/L başlangıç TC konsantrasyonu), TC giderim verimi sırasıyla %78,65, %74,13 ve %78,91 olarak bulunmuştur. Aynı koşullar için biyosorpsiyon kapasiteleri (q_e) ise 31.46, 74.13 ve 78.91 mg/g olarak hesaplanmıştır. İzoterm çalışmalarından elde edilen verilere Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi uygulanmıştır. 25, 35 ve 45 °C için Q_m değerleri sırasıyla 108.95 mg/g, 191.25 mg/g ve 404.75 mg/g olarak bulunmuştur. Biyokompozitin yüksek Q_m değerleri; π - π elektron-verici-alıcı etkileşimine ve TC ile fonksiyonel gruplar arasındaki kompleksleşmeye bağlanmaktadır. D-R izotermine göre; TC biyosorpsiyonunda fiziksel süreç ve iyon değişimi etkindir. Elde edilen kinetik çalışma verilerine göre; TC biyosorpsiyonu için yalancı ikinci derece model uygun bulunmuştur. Buna göre; TC biyosorpsiyonu, yüzey reaksiyonu ile kontrol edilmektedir ve biyosorpsiyon hızı, biyosorbentteki aktif alanların sayısına bağlıdır. Partikül içi difüzyon modeline göre, biyosorpsiyon hızı hem film tabakası difüzyonu hem de partikül içi difüzyon ile kontrol edilmektedir. Termodinamik verilere göre; artan sıcaklıkla TC biyosorpsiyonunun artması, biyosorpsiyon prosesinin endotermik ve spontan bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak; sentezi yapılan alg bazlı yeşil biyokompozitin, sulu çözeltilerden TC biyosorpsiyonunda etkin bir şekilde kullanılabilirliği ortaya konulmuştur.

5 Conclusion

In this study, *Spirulina sp.* based green biocomposite synthesis was carried out and the factors affecting the biosorption of TC from waters were studied with the obtained biocomposite. For this purpose, the structure and properties of the synthesized biocomposite were determined by FTIR and SEM analysis. The effects of solution pH, amount of biocomposite, contact time and different initial pollutant concentration at different

temperatures on the biosorption of TC from aqueous solutions were studied. TC biosorption increased as pH, biocomposite amount, initial TC concentration, contact time and temperature increased. Optimal conditions obtained for 25, 35 and 45 °C (for 25 °C; pH 11.5 g/L biocomposite amount, 240 min contact time, 200 mg/L initial TC concentration, pH for 35 °C and 45 °C 11.5 g/L biocomposite amount, 240 min. contact time, 500 mg/L initial TC concentration), TC removal efficiency was found to be 78.65%, 74.13% and 78.91%, respectively. The biosorption capacities (q_e) for the same conditions were calculated as 31.46, 74.13 and 78.91 mg/g. Langmuir, Freundlich and D-R isotherms were applied to the data obtained from isotherm studies. The Q_m values for 25, 35 and 45 °C were found to be 108.95 mg/g, 191.25 mg/g and 404.75 mg/g, respectively. High Q_m values of the biocomposite; It is attributed to the π - π electron-donor-acceptor interaction and the complexation between TC and functional groups. According to the D-R isotherm; physical process and ion exchange are effective in TC biosorption. According to the D-R isotherm, physical process and ion exchange are effective in TC biosorption. According to the obtained kinetic study data, pseudo-second order model was found suitable for TC biosorption. Accordingly, TC biosorption is controlled by the surface reaction, and the rate of biosorption depends on the number of active sites in the biosorbent. According to the intraparticle diffusion model, the rate of biosorption is controlled by both film layer diffusion and intraparticle diffusion. According to the thermodynamic data, the increase in TC biosorption with increasing temperature indicates that the biosorption process has an endothermic and spontaneous structure. As a result, it has been demonstrated that the synthesized algae-based green biocomposite can be used effectively in TC biosorption from aqueous solutions.

6 Yazar katkı beyanı

Gerçekleştirilen çalışmada Ülker Aslı GÜLER fikrin oluşması, deneysel sürecin oluşturulması, literatür taraması ve makale yazımı başlıklarında; Merve TÜRKAY deneysel çalışmaların yürütülmesi, elde edilen sonuçların değerlendirilmesi başlıklarında katkı sunmuşlardır.

7 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır. Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur.

8 Kaynaklar

- [1] Azari A, Salari M, Dehghani MH, Alimohammadi M, Ghaffari H, Sharafi K, Shariatfar N, Baziar M. "Efficiency of magnetized graphene oxide nanoparticles in removal of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution". *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 26, 265-281, 2017.
- [2] Sharafi K, Pirsaeheb M, Gupta VK, Agarwal S, Moradi M, Vasseghian Y, Dragoi EN. "Phenol adsorption on scoria stone as adsorbent-application of response surface method and artificial neural networks". *Journal of Molecular Liquids*, 274, 699-714, 2019.
- [3] Naghan DJ, Azari A, Mirzaei N, Velayati A, Tapouk FA, Adabi S, Pirsaeheb M, Sharafi K. "Parameters effecting on photocatalytic degradation of the phenol from aqueous solutions in the presence of ZnO nanocatalyst under irradiation of UV-C light". *Bulgarian Chemical Communications*, 47, 8-14, 2015.

- [4] Martinez JL. "Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants". *Environmental Pollution*, 157, 2893-2902, 2009.
- [5] Naghipour D, Hoseinzadeh L, Taghavi K, Jaafari J, Amouei A. "Effective removal of tetracycline from aqueous solution using biochar prepared from pine bark: isotherms, kinetics and thermodynamic analyses". *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 101, 1-14, 2021.
- [6] Dehghan A, Zarei A, Jaafari J, Shams M, Khaneghah AM. "Tetracycline removal from aqueous solutions using zeolitic imidazolate frameworks with different morphologies: a mathematical modeling". *Chemosphere*, 217, 250-260, 2019.
- [7] Naghipour D, Taghavi K, Jaafari J, Kabdaşlı I, Makkiabadi M, Doust MJM, Doust FJM. "Scallop shell coated Fe₂O₃ nanocomposite as an eco-friendly adsorbent for tetracycline removal". *Environmental Technology*, 44, 1-11, 2021.
- [8] Naghipour D, Hoseinzadeh L, Taghavi K, Jaafari J. "Characterization, kinetic, thermodynamic and isotherm data for diclofenac removal from aqueous solution by activated carbon derived from pine tree". *Data in Brief*, 18, 1082-1087, 2018..
- [9] Chen X, Liu X, Zhu L, Tao X, Wang X. "One-step fabrication of novel MIL-53 (Fe, Al) for synergistic adsorption-photocatalytic degradation of tetracycline". *Chemosphere*, 291, 133032-133042, 2022.
- [10] Rouhani M, Ashrafi SD, Taghavi K, Joubani MN, Jaafari J. "Evaluation of tetracycline removal by adsorption method using magnetic iron oxide nanoparticles (Fe₃O₄) and clinoptilolite from aqueous solutions". *Journal of Molecular Liquids*, 356, 119040-119052, 2022.
- [11] Sarmah AK, Meyer MT, Boxall ABA. "A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment". *Chemosphere*, 65, 725-759, 2006.
- [12] Wang Z, Du Y, Yang C, Liu X, Zhang J, Li E, Zhang Q, Wang X. "Occurrence and ecological hazard assessment of selected antibiotics in the surface waters in and around Lake Honghu, China". *Science of The Total Environment*, 609, 1423-1432, 2017.
- [13] Xu L, Zhang H, Xiong P, Zhu Q, Liao C, Jiang G. "Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: A review". *Science of the Total Environment*, 753, 141975-141992, 2021.
- [14] Chen WR, Huang CH. "Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminum oxide". *Chemosphere*, 79, 779-785, 2010.
- [15] Turan B, Sarigol G, Demircivi P. "Adsorption of tetracycline antibiotics using metal and clay embedded cross-linked chitosan". *Materials Chemistry and Physics*, 279, 125781-125786, 2022.
- [16] Sorensen H, Nielsen B, Sengelov G, Tjornelund J. "Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant bacteria". *Achieved Environmental Contamination Toxicology*, 44, 7-16, 2022.
- [17] Dai Y, Li J, Shan D. "Adsorption of tetracycline in aqueous solution by biochar derived from waste *Auricularia auricula dregs*". *Chemosphere*, 238, 124432-124444, 2020.
- [18] Darmokoesoemo H, Setianingsih FR, Putranto TWLC, Kusuma HS. "Horn snail (*Telescopium sp*) and mud crab (*Scylla sp*) shells powder as low cost adsorbents for removal of Cu²⁺ from synthetic wastewater". *Journal of Chemistry*, 9, 550-555, 2016.
- [19] Khara RA, Iqbal M, Ahmad A, Hassan SM, Nazir A, Kausar A, Kusuma HS, Niasr J, Masood N, Younas U. "Kinetics and equilibrium studies of copper, zinc, and nickel ions adsorptive removal on to *Archontophoenix alexandrae*: conditions optimization by RSM". *Desalination Water Treatment*, 201, 289-300, 2020.
- [20] Badeenezhad A, Azhdarpoor A, Bahrami S, Yousefinejad S. "Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by natural clinoptilolite and clinoptilolite modified by iron oxide nanoparticles". *Molecular Simulation*, 45(7), 564-571, 2019.
- [21] Badeenezhad A, Azhdarpoor A. "Efficiency of the activated carbon and clinoptilolite particles coated with iron oxide magnetic nanoparticles in removal of methylene blue". *Desalination Water Treatment*, 154, 347-355, 2019.
- [22] Acosta R, Fierro V, Martinez de Yuso A, Nabarlatz D, Celzard A. "Tetracycline adsorption onto activated carbons produced by KOH activation of tyre pyrolysis char". *Chemosphere*, 149, 168-176, 2016.
- [23] Li Z, Chang PH, Jean JS, Jiang WT, Wang CJ. "Interaction between tetracycline and smectite in aqueous solution". *Journal of Colloid Interface Science*, 341, 311-319, 2010.
- [24] Wang YUJ, Jia DEAN, Rui-Juan SUN, Hao-Wen ZHU, Zhou DM. "Adsorption and cosorption of tetracycline and copper(II) on montmorillonite as affected by solution pH". *Environmental Science Technology*, 42, 3254-3259, 2008.
- [25] Huang B, Liu Y, Li B, Liu S, Zeng G, Zeng Z, Wang X, Ning Q, Zheng B, Yang C. "Effect of Cu(II) ions on the enhancement of tetracycline adsorption by Fe₃O₄@SiO₂-Chitosan/graphene oxide nanocomposite". *Carbohydrate Polymers*, 157, 576-585, 2017.
- [26] Choi KJ, Kim SG, Kim SH. "Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration". *Journal of Hazardous Materials*, 151, 38-43, 2018.
- [27] Li Y, Wang S, Zhang Y, Han R, Wei W. "Enhanced tetracycline adsorption onto hydroxyapatite by Fe(III) incorporation". *Journal of Molecular Liquids*, 247, 171-181, 2017.
- [28] Pandey Ravi LM. "Enhanced adsorption capacity of designed bentonite and alginate beads for the effective removal of methylene blue". *Applied Clay Science*, 169, 102-111, 2019.
- [29] Zhang X, Lin X, He Y, Chen Y, Luo X, Shang R. "Study on adsorption of tetracycline by Cu-immobilized alginate adsorbent from water environment". *International Journal of Biological Macromolecules*, 124, 418-428, 2019.
- [30] Caroni ALPF, de Lima CRM, Pereira MR, Fonseca JLC. "The kinetics of adsorption of tetracycline on chitosan particles". *Journal of Colloid Interface Science*, 340, 182-191, 2009.
- [31] Da Silva Bruckmann F, Ledur CM, Da Silva IZ, Dotto GL, Bohn Rhoden CR. "A DFT theoretical and experimental study about tetracycline adsorption onto magnetic graphene oxide". *Journal of Molecular Liquids*, 353, 118837-118849, 2022.

- [32] Nguyen DTC, Vo DVN, Nguyen TT, Nguyen TTT, Nguyen, LTT, Tran TV. "Optimization of tetracycline adsorption onto zeolitic-imidazolate framework-based carbon using response surface methodology". *Surfaces and Interfaces*, 28, 101549-101561, 2022.
- [33] Huang D, Li B, Ou J, Xue W, Li J, Li Z, Li T, Chen S, Deng R, Guo X. "Megamerger of biosorbents and catalytic technologies for the removal of heavy metals from wastewater: Preparation, final disposal, mechanism and influencing factors". *Journal of Environmental Management*, 261, 109879-109902, 2020.
- [34] Qiao H, Li B, Hu S, Liu C. "Fast cost-effective synthesis of metal ions/biopolymer/silica composites by supramolecular hydrogels crosslink with superior tetracycline sorption performance". *Chemosphere*, 294, 133821-133830, 2022.
- [35] Sahmoune MN. "Evaluation of thermodynamic parameters for adsorption of heavy metals by green adsorbents". *Environmental Chemistry Letters*, 17 (2), 697-704, 2019.
- [36] Cheng Y, Li F, Niu N, Lan T, Yang Y, Zhang T, Liao J, Qing R. "A novel freeze-dried natural microalga powder for highly efficient removal of uranium from wastewater". *Chemosphere*, 282, 131084-131093, 2021.
- [37] Squadrone S, Nurra N, Battuello M, Sartor RM, Stella C, Brizio P, Mantia M, Pessani D, Abete MC. "Trace elements, rare earth elements and inorganic arsenic in seaweeds from Giglio Island (Thyrrhenian Sea) after the Costa Concordia shipwreck and removal". *Marine Pollution Bulletin*, 133, 88-95, 2018.
- [38] Sagar S, Rastogi A. "Adsorptive elimination of an acidic dye from synthetic wastewater using Yellow green algae along with equilibrium data modelling". *Asian Journal of Research Chemistry*, 11(5), 778-786, 2018.
- [39] Güler ÜA, Türkay M. "Aljinat-TiO₂-alg kompozitinin sentezi ve sulu çözeltilerden tetrasiklin gideriminde kullanılabilirliği ve karakterizasyonu". *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6(1), 130-135, 2016.
- [40] Choi YK, Choi TR, Gurav R, Bhatia SK, Park YL, Kim HJ, Kan E, Yang YH. "Adsorption behavior of tetracycline onto *Spirulina sp.* (microalgae)-derived biochars produced at different temperatures". *Science of the Total Environment*, 710, 136282-136293, 2020.
- [41] Zhou T, Cao L, Zhang Q, Liu Y, Xiang S, Liu T, Ruan R. "Effect of chlortetracycline on the growth and intracellular components of *Spirulina platensis* and its biodegradation pathway". *Journal of Hazardous Materials*, 413, 125310-125321, 2021.
- [42] Zhang Y, Mo Y, Vincent T, Faur C, Guibal E. "Boosted Cr(VI) sorption coupled reduction from aqueous solution using quaternized algal/alginate@PEI beads". *Chemosphere*, 281, 130844-130854, 2021.
- [43] Soni RA, Sudhakar K, Rana RS. "*Spirulina* from growth to nutritional product: a review". *Trends Food Science Technology*, 69, 157-171, 2017.
- [44] Moghaddam SAE, Harun R, Mokhtar MN, Zakaria R. "Kinetic and equilibrium modeling for the biosorption of metal ion by Zeolite 13X-Algal-Alginate Beads (ZABs)". *Journal of Water Process Engineering*, 33, 101057-101065, 2020.
- [45] Rajasekaran C, Ajeesh CM, Balaji S, Shalini M, Ramamoorthy SIVA, Ranjan DAS, Kalaivani T. "Effect of modified Zarrouk's medium on growth of different *Spirulina* strains". *Walailak Journal of Science and Technology (WJST)*, 13(1), 67-75, 2016.
- [46] Wang S, Vincent T, Roux JC, Faur C, Guibal E. "Pd(II) and Pt(IV) sorption using alginate and algal-based beads". *Chemical Engineering Journal*, 313, 567-579, 2017.
- [47] Li G, Zhang D, Wang M, Huang J, Huang L. "Preparation of activated carbons from *Iris tectorum* employing ferric nitrate as dopant for removal of tetracycline from aqueous solutions". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 98, 273-282, 2013.
- [48] Liu Q, Zhong LB, Zhao QB, Frear C, Zheng YM. "Synthesis of Fe₃O₄/polyacrylonitrile composite electrospun nanofiber mat for effective adsorption of tetracycline". *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(27), 14573-14583, 2015.
- [49] Zhao R, Shi X, Ma T, Rong H, Wang Z, Cui F, Zhu G, Wang C. "Constructing mesoporous adsorption channels and MOF-polymer interfaces in electrospun composite fibers for effective removal of emerging organic contaminants". *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(1), 755-764, 2021.
- [50] Wang J, Hu J, Zhang S. "Studies on the sorption of tetracycline onto clays and marine sediment from seawater". *Journal of Colloid Interface Science*, 349, 578-582, 2010.
- [51] Figueroa, RA., Mackay, AA. "Sorption of oxytetracycline to iron oxides and iron oxide-rich soils". *Environmental Science Technology*, 39, 6664-6671, 2005.
- [52] Lian F, Song Z, Liu Z, Zhu L, Xing B. "Mechanistic understanding of tetracycline sorption on waste tire powder and its chars as affected by Cu²⁺ and pH". *Environmental Pollution*, 178, 264-270, 2013.
- [53] Garg VK, Gupta R, Yadav AB, Kumar R. "Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust". *Bioresource Technology*, 89, 121-124, 2003.
- [54] Xiong W, Zeng Z, Zeng G, Yang Z, Xiao R, Li X, Cao J, Zhou C, Chen H, Jia M, Yang Y, Wang W, Tang X. "Metal-organic frameworks derived magnetic carbon-αFe/Fe₃C composites as a highly effective adsorbent for tetracycline removal from aqueous solution". *Chemical Engineering Journal*, 374, 91-99, 2019.
- [55] Peng L, Ren Y, Gu J, Qin P, Zeng Q, Shao J, Lei M, Chai L. "Iron improving biochar derived from microalgae on removal of tetracycline from aqueous system". *Environmental Science Pollution Research*, 21(12), 7631-7640, 2014.
- [56] Jafari Kang A, Baghdadi M, Pardakhti A. "Removal of cadmium and lead from aqueous solutions by magnetic acid-treated activated carbon nanocomposite". *Desalination Water Treatment*, 3994, 1-17, 2015.
- [57] Wu FC, Tseng RL, Juang RS. "Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH". *Journal of Colloid Interface Science*, 283, 49-56, 2005.
- [58] Tang L, Yu JF, Pang Y, Zeng GM, Deng YC, Wang JJ, Ren XY, Ye SJ, Peng B, Feng HP. "Sustainable efficient adsorbent: alkali-acid modified magnetic biochar derived from sewage sludge for aqueous organic contaminant removal". *Chemical Engineering Journal*, 336, 160-169, 2018.
- [59] Mayers D. *Surfaces, Interfaces and Colloids- Principles and Applications*. 2nd ed. New York, USA, Wiley-VCH, 1999.
- [60] Wang J, Guo X. "Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method". *Chemosphere*, 258, 127279-127304, 2020.

- [61] Ali MEM, Abd El-Aty AM, Badawy MI, Ali RK. "Removal of pharmaceutical pollutants from synthetic wastewater using chemically modified biomass of green alga *Scenedesmus obliquus*". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 151, 144-152, 2018.
- [62] Baghdadi M, Ghaffari E, Aminzadeh B. "Removal of carbamazepine from municipal wastewater effluent using optimally synthesized magnetic activated carbon: Adsorption and sedimentation kinetic studies". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 3309-3321, 2016.
- [63] Wang H, Fang C, Wang Q, Chu Y, Song Y, Chen Y, Xue X. "Sorption of tetracycline on biochar derived from rice straw and swine manure". *RSC Advances*, 8(29), 16260-16268, 2018.
- [64] Zhou Y, Liu X, Xiang Y, Wang P, Zhang J, Zhang F, Wei J, Luo L, Lei M, Tang L. "Modification of biochar derived from sawdust and its application in removal of tetracycline and copper from aqueous solution: adsorption mechanism and modelling". *Bioresource Technology*, 245, 266-273, 2017.
- [65] Pan J, Bai X, Li Y, Yang B, Yang P, Yu F, Ma J. "HKUST-1 derived carbon adsorbents for tetracycline removal with excellent adsorption performance". *Environmental Research*, 205, 112425-112435, 2022.
- [66] Yadaei H, Nowroozi M, Beyki MH, Shemirani F, Nouroozi S. "Synthesis of magnetic Fe-carbon nanohybrid for adsorption and Fenton oxidation of tetracycline". *Desalination and Water Treatment*, 173, 294-312, 2020.