



Removal of oxytetracycline hydrochloride from aqueous solutions using natural zeolite

Gülşah Başkan^{1*}, Ünsal Açikel², Menderes Levent³¹Uşak University, Technology Transfer Office, Project Support Unit, 64000, Uşak, Türkiye²Sivas Cumhuriyet University, Engineering Faculty, Department of Chemical Engineering, 58140, Sivas, Türkiye³Uşak University, Engineering Faculty, Department of Chemical Engineering, 64000, Uşak, Türkiye**Highlights:**

- Adsorption of OTC-HCL on natural zeolite was fitted well to Freundlich isotherm except for 323 K
- Experimental data were fitted with pseudo second order kinetic model
- Adsorption of OTC-HCL on natural zeolite showed endothermic and spontaneous behaviour

Keywords:

- Oxytetracycline hydrochloride
- Clinoptilolite
- Natural zeolite
- Antibiotic
- Adsorption

Article Info:

Research Article

Received: 12.10.2021

Accepted: 16.07.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1008501

Acknowledgement:

The authors thank the Scientific Research Projects Unit of Sivas Cumhuriyet University (project coded BAP/M-764) for their financial support. The authors gratefully acknowledge the antibiotic and zeolite provided by Deva Holding-Istanbul-Turkey and Gordes Zeolite Company-Izmir-Turkey.

Correspondence:

Author: Gülşah Başkan

e-mail:

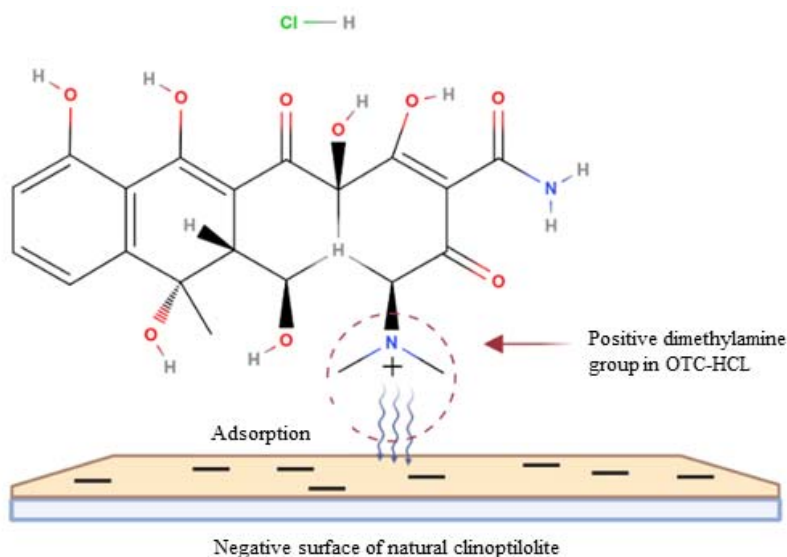
gulsah.mersin@usak.edu.tr

phone: +90 276 221 2121 /

4131

Graphical/Tabular Abstract

In this study, the adsorption of oxytetracycline hydrochloride (OTC-HCL) on the natural Manisa-Gördes clinoptilolite was investigated in the batch system at 298-323 K. In Figure A, the adsorption of OTC-HCL on natural clinoptilolite was presented. Positive dimethylamine groups in OTC-HCL were bound to the negative surface of the natural clinoptilolite. The characteristic negative structure of the clinoptilolite resulted in the diffusion of positively charged groups on clinoptilolite.

**Figure A.** Interaction between OTC-HCL and natural clinoptilolite

Purpose: Antibiotics have been widely used in human and veterinary medicines and the presence of antibiotics in the environment causes environmental pollution. For this reason, in this study, we investigated the adsorption of OTC-HCL from aqueous solutions with natural zeolite in a batch reactor.

Theory and Methods: Adsorption is commonly known as the mass transfer of organic matter from a liquid phase onto the surface of a solid and it is extensively used in water treatment due to its cheap and efficient treatment. In the present study the effects of some parameters such as pH, initial concentration, adsorbent dosage, contact time, stirring speed and temperature on adsorption were examined. The adsorption process at equilibrium was investigated with Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R), Temkin models. Kinetic data were examined with pseudo-first order (PFO), pseudo-second order (PSO), intraparticle diffusion and Elovich kinetics. Zeolite characterization was analyzed by N₂ adsorption-desorption, XRD, FTIR, SEM-EDX instruments.

Results: Adsorption of OTC-HCL on natural zeolite fitted well to the Freundlich and pseudo-second-order models. The maximum adsorption capacity of natural zeolite was determined as 60.97 mg/g at 323 K. Thermodynamic studies indicated that the adsorption of OTC-HCL on natural zeolite was spontaneous and endothermic. Characterization results showed that the adsorption of OTC-HCL on natural zeolite was successfully achieved.

Conclusion: Natural zeolites may be an efficient adsorbent for the removal of antibiotics and the present study may constitute a sample for a new adsorbent.



Oksitetrasiklin hidroklorürün doğal zeolit ile sulu çözeltilerden giderimi

Gülşah Başkan^{1*}, Ünsal Açikel², Menderes Levent³

¹Uşak Üniversitesi, Teknoloji Transfer Ofisi, Proje Destek Birimi, 64000, Uşak, Türkiye

²Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 58140, Sivas, Türkiye

³Uşak Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 64000, Uşak, Türkiye

ÖNEÇİKANLAR

- Doğal zeolit ile OTC-HCL adsorpsiyonu, 323 K hariç, Freundlich izotermine uygunluk göstermiştir
- Deneysel veriler, sözde ikinci dereceden kinetik model ile uyumludur
- OTC-HCL'nin doğal zeolit ile adsorpsiyonu endotermik ve kendiliğinden davranış göstermiştir

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 12.10.2021

Kabul: 16.07.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1008501

Anahtar Kelimeler:

Oksitetrasiklin hidroklorür,
klinoptilolit,
zeolit,
antibiyotik,
adsorpsiyon,
izoterm

ÖZ

Antibiyotik kalıntıların su kaynaklarındaki toksisitesi çevreyi olumsuz etkilemektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalar antibiyotikler gibi organik kirleticilerin ucuz ve çevreye uyumlu adsorbentlerle sulu çözeltilerden giderimine odaklanmıştır. Bu çalışmada, doğal Manisa-Gördes klinoptiloliti ile oksitetrasiklin hidroklorür (OTC-HCL) adsorpsiyonu, kesikli sisteminde 298-323 K'de incelenmiştir. pH, başlangıç konsantrasyonu, adsorban dozu, temas süresi, karıştırma hızı ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkileri incelenmiş ve optimum parametreler belirlenmiştir. Adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R), Temkin modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Kinetik sabitler sözde birinci derece, sözde ikinci derece, intrapartikül difüzyon ve Elovich modelleriyle belirlenmiştir. Doğal zeolitin OTC-HCL adsorpsiyonu, en iyi Freundlich izotermine ve sözde ikinci dereceden kinetik modeline uymuştur. Doğal zeolitin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 323 K'de 60,97 mg/g olarak belirlenmiştir. Termodinamik çalışmalar, OTC-HCL'nin doğal zeolit ile adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir. Doğal zeolitin fizikokimyasal karakterizasyonu adsorpsiyondan önce ve sonra, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, FTIR, SEM-EDX analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Doğal zeolitin BET spesifik yüzey alanı, adsorpsiyon sürecine bağlı olarak adsorpsiyon sonrasında azalmıştır. Karakterizasyon sonuçları, doğal zeolit yüzeyinde OTC-HCL moleküllerinin başarılı bir şekilde adsorbe olduğunu göstermiştir.

Removal of oxytetracycline hydrochloride from aqueous solutions using natural zeolite

HIGHLIGHTS

- Adsorption of OTC-HCL on natural zeolite was fitted well to Freundlich isotherm except for 323 K
- Experimental data were fitted with pseudo second order kinetic model
- Adsorption of OTC-HCL on natural zeolite showed endothermic and spontaneous behaviour

Article Info

Research Article

Received: 12.10.2021

Accepted: 16.07.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1008501

Keywords:

Oxytetracycline
hydrochloride,
klinoptilolit,
natural zeolite,
antibiotic,
adsorption,
isotherm

ABSTRACT

The toxicity of antibiotic residues in water resources adversely affects the environment. Recent studies have focused on the removal of organic pollutants such as antibiotics from aqueous solutions with cheap and environmentally compatible adsorbents. In this study, adsorption of oxytetracycline hydrochloride (OTC-HCL) on the natural Manisa-Gördes clinoptilolite was investigated in the batch system at 298-323 K. Effects of pH, initial concentration, adsorbent dosage, contact time, stirring speed and temperature on adsorption were examined and optimum parameters were determined. Isotherm models including Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R), Temkin were applied to analyze the adsorption data. Kinetic constants were determined by pseudo-first order (PFO), pseudo-second order (PSO), intraparticle diffusion and Elovich models. Adsorption of OTC-HCL on natural zeolite fitted well to the Freundlich and pseudo-second order models. The maximum adsorption capacity of natural zeolite was determined as 60.97 mg/g at 323 K. Thermodynamic studies indicated that the adsorption of OTC-HCL on natural zeolite was spontaneous and endothermic. Physicochemical characterization of natural zeolite was conducted by N₂ adsorption-desorption, XRD, FTIR, SEM-EDX analyses before and after adsorption. S_{BET}, specific surface area of the natural zeolite decreased after adsorption process. Characterization results showed that OTC-HCL molecules were successfully adsorbed on the natural zeolite surface.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : *gulshah.mersin@usak.edu.tr, uacikel@cumhuriyet.edu.tr, menderes.levent@usak.edu.tr / Tel: +90 276 221 2121 / 4131

1. Giriş (Introduction)

Antibiyotiklerin insan, hayvan ilaçları ve yemlerde aşırı kullanımı, su kaynaklarına dışkı ve idrar yoluyla ulaşmasına neden olmuştur. Toprak ve sudaki antibiyotik kalıntıları besin zincirine girerek canlı organizmalar ve ekosistem için önemli bir risk oluşturabilir [1]. Antibiyotiklerin çevresel arıtımı, fizikokimyasal özelliklerine ve bozunma yollarına bağlıdır [2]. Geleneksel kanalizasyon arıtma sistemlerinin, antibiyotikler gibi son yüzyılda ortaya çıkan kirleticileri verimli bir şekilde ortadan kaldırmak için tasarlanmadığı bildirilmiştir [3]. Gelişmiş arıtma tekniklerinin uygulanması, antibiyotiklerin atık sudan uzaklaştırılmasını artırabilir, ancak bu tekniklerin işletme ve bakım maliyetleri çok yüksektir [4]. Tetrasiklin (TC), düşük maliyeti, daha az toksisitesi, geniş spektrumlu aktivitesi ve oral uygulaması nedeniyle dünya çapında en çok üretilen ve tüketilen ikinci antibiyotiktir [5]. Atık sulardan TC'nin arıtımı için kullanılan yaygın yöntemler arasında, katalizör ve membran biyoreaktörlerin kullanıldığı adsorpsiyon, ileri oksidasyon ve bozunma yer alır [6]. Geleneksel arıtma yöntemlerinden biri olan adsorpsiyon, su kaynaklarından antibiyotik kalıntılarının uzaklaştırılmasında etkili ve basit bir yöntemdir [7]. Son yıllarda TC'nin sulu çözeltiden arıtımında zeolit [8], aktif karbon [9], grafen oksit [10], metal-organik kafes yapılar [11], kil/hidroksiapatit [12], polimer [13] ve biyokütle [14] gibi çeşitli adsorbanlar kullanılmıştır. Bunlar arasında doğal zeolitler, TC'nin uzaklaştırılmasında geniş yüzey alanı ve yüksek katyon değişim kapasitesi gibi bazı avantajlara sahiptir. Lye vd. [8], bir kesikli sistemde Oksitetrasiklin (OTC) ve TC'nin üç tip doğal zeolit ile adsorpsiyonunu incelemiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 7,0 ve 8,0'de TC ve OTC için sırasıyla 62,5 ve 76,3 mmol/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon izotermi TC ve OTC için sırasıyla Langmuir ve Temkin modellerine, kinetik veriler ise Elovich modeline uygunluk göstermiştir. Sistem dengeye ulaştığında TC ve OTC için en yüksek giderim verimi sırasıyla %39 ve %28 olarak hesaplanmıştır. TC ve OTC'nin adsorpsiyonu, önce film difüzyonu ve daha sonra intrapartikül difüzyon olmak üzere iki aşamada açıklanmıştır. Zou vd. [15], TC'nin HCl ile modifiye edilmiş zeolit ile adsorpsiyonunu araştırmıştır. HCl ile modifiye edilmiş zeolit, doğal zeolitten iki kat daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Adsorpsiyon dengesi çalışmalarından elde edilen sonuçlar, adsorpsiyon işleminin Langmuir ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi izlediğini ve sözde ikinci dereceden kinetik modeline iyi bir şekilde uyduğunu göstermiştir. Adsorpsiyonun hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyonla kontrol edildiği sonucuna varılmıştır. 0,1 mmol/L TC'nin adsorpsiyon verimi, 0,05 g HCl ile modifiye edilmiş zeolit ile %95,5 olarak belirlenmiştir. Wu vd. [16], TC'nin kaolinit ile adsorpsiyonunu incelemiş ve deneysel verilerin Langmuir izotermine ve sözde ikinci derece kinetiğine uyduğunu belirtmiştir. Abadi vd. [17], zeolit 13X ve Fe³⁺ ile modifiye edilmiş zeolit 13X ile TC adsorpsiyonunu incelemiştir. Adsorpsiyon verileri Langmuir izotermine uygunluk göstermiştir. TC'nin Fe³⁺ ile modifiye edilmiş zeolit için maksimum adsorpsiyon kapasitesi, modifiye edilmemiş zeolitten yaklaşık dört kat daha yüksek (204 mg/g) hesaplanmıştır. Guo vd. [18], nano-sıfır değerlikli demir (NZVI) ile modifiye edilmiş MCM-41-zeolit A kompoziti (Fe-MCM-41-A) ile sulu çözeltiden TC adsorpsiyonunu araştırmıştır. TC'nin giderim verimi %98,7 olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon sonuçları, Langmuir izotermi ve sözde ikinci derece kinetiği ile tanımlanmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 526,32 mg/g olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada, kesikli sistemde sulu çözeltilerden OTC-HCL adsorpsiyonunu incelemek için Manisa-Gördes bölgesinden elde edilen doğal zeolit kullanılmıştır. Doğal klinoptilolit ucuz ve çevre dostu olmasının yanı sıra sulu çözeltilerden antibiyotik gideriminde etkili olduğu görülmüştür. Doğal zeolitlerle yapılan benzer çalışmaların azlığı nedeniyle, bu çalışmanın yeni adsorban üretimi için bir örnek teşkil edebileceği düşünülmektedir.

2. Deneysel Metot / Teorik Metot (Experimental Method / Theoretical Method)

2.1. Materyal (Material)

Bu çalışmada OTC-HCL ve doğal klinoptilolit, sırasıyla İstanbul'da bulunan Deva Holding A.Ş. ve İzmir'de bulunan Gordes Zeolite A.Ş.'den temin edilmiştir. NaOH, Merck'ten satın alınmıştır. OTC-HCL'nin stok çözeltisi (1000 mg/L) 100 mL'lik balon jodede günlük olarak distile su ile hazırlanmıştır. OTC-HCL ışığa duyarlı olduğu için deney sırasında stok ve çalışma çözeltileri 2-3 kez alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Çözeltilerin derişimleri 20-100 mg/L aralığında değiştirilmiştir. Çözelti pH'ları 0,1 N HNO₃ ve NaOH ile istenilen değere ayarlanmıştır. Doğal zeolit üç kez distile su ile yıkanmış ve karışımından Whatman filtre kağıdı ile ayrıldıktan sonra etüve 105 °C'de 24 sa. kurutulmuştur.

2.2. Kesikli Sistemde Yürütülen Adsorpsiyon Çalışmaları (Adsorption Studies Carried Out in Batch System)

Adsorpsiyon çalışmaları 100 mL'lik çalışma çözeltilerini içeren 250 mL'lik erlenlerde bir çalkalamalı inkübatör (DAIHAN Scientific) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. pH (5,0-10,0), adsorban dozu (0,05-0,3 g), derişim (20-100 mg/L), temas süresi (30-240 dk.), sıcaklık (298-323K) ve karıştırma hızı (100-250 rpm) gibi parametrelerin OTC-HCL adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Mevcut zaman aralıklarında, 5 mL'lik numuneler 4500 x g'de 5 dk. santrifüjlenmiş ve üstte kalan sıvı UV-vis spektrometresinde (Perkin Elmer Lambda 365) 275 nm'de analiz edilmiştir [8]. Birim zeolit kütlesi tarafından adsorplanan OTC-HCL miktarı ve adsorpsiyon verimi Eş. 1 ve Eş. 2'deki gibi hesaplanmıştır [19, 20].

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$\% \text{ Adsorpsiyon verimi} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Burada; q_e, dengede zeolitin gramı başına adsorpladığı antibiyotik miktarını (mg/g), C₀, çözeltideki başlangıç antibiyotik derişimini (mg/L), C_e, çözeltideki dengede antibiyotik derişimini (mg/L), m, zeolit kütlesini, V, çözelti hacmini (L) ifade etmektedir.

2.3 Doğal Zeolitin Fizikokimyasal Karakterizasyonu (Physicochemical Characterization of Natural Zeolite)

Doğal zeolitin fizikokimyasal karakterizasyonu BET (Brunauer-Emmett-Teller), XRD (X-Işını Kırınımı), FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve EDX (Enerji Dağılımlı X-Işını) analizleri ile gerçekleştirilmiştir. XRD verileri, 4 kW'da (maks. 60 kV, maks. 100 mA) çalıştırılan bir PAN analitik Empyrean analitik cihazında kaydedilmiştir. Doğal zeolitin yüzey morfolojisi ve yüzde bileşimi, 20 kV ile çalışan enerji dağıtıcı EDX-Zeiss Sigma 300 SEM ekipmanı kullanılarak incelenmiştir. Doğal zeolitin spesifik yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı, 10 sa. boyunca oda sıcaklığında vakum altında Micromeritics Tristar model cihazda N₂ adsorpsiyon desorpsiyon analizi ile belirlenmiştir. FTIR analizi, 400-4000 cm⁻¹ aralığında Bruker VERTEX 70v FTIR spektrometresi kullanılarak tek sıçramalı elmas ATR aksesuarı ile gerçekleştirilmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

3.1. OTC-HCL Adsorpsiyonuna Etki Eden Faktörlerin İncelenmesi (Investigation of Factors Affecting OTC-HCL Adsorption)

3.1.1. Başlangıç pH'nın etkisi (Effect of initial pH)

OTC-HCL'nin iyonizasyonu, güçlü bir şekilde pH'a bağlıdır. Başlangıç pH'ının OTC-HCL adsorpsiyonu üzerindeki etkisi, Şekil

1a'da gösterildiği gibi 100 mg/L OTC-HCL içeren çözeltide pH: 5,0-10,0 aralığında incelenmiştir. Deneyler 0-600 µm partikül boyutundaki 0,1 g doğal zeolit ile 298 K'de ve 240 dk. boyunca 200 rpm sabit karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH: 7,0'de elde edilmiştir. pH'ın 5,0'den 7,0'ye artmasıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesi 5,18'den 15,59 mg/g'a yükselmiş ve ardından azalmıştır. Bunun nedeni, OTC-HCL ve doğal zeolit arasındaki itme kuvvetleri olabilir. OTC-HCL, pH > 8'de negatif bir yüke sahiptir [21]. Negatif yüklü OTC-HCL, 8'in üzerindeki pH değerlerinde negatif yüklü doğal zeolit üzerine tam olarak adsorbe edilemez. Yüksek pH ile doğal zeolit için zayıf bir afinite gösterir. Temel olarak OTC-HCL'nin üç asit ayrışma sabiti (pKa) vardır ve çözeltinin pH'ına bağlı olarak dört farklı formda bulunur. Çözeltinin pH'ına bağlı olarak pozitif (pH < 3,22), zwitteriyon (3,22 < pH < 7,46) veya negatif (pH > 7,46) yüklü olabilir. Lye vd. [8], doğal zeolitler ile OTC-HCL adsorpsiyonu için pH: 7-8 arasında maksimum adsorpsiyon kapasitesi elde etmiştir. Çözelti pH'ı 3,22 ile 7,46 arasında olduğunda, OTC-HCL'nin, fenolik diketon parçasından proton kaybı nedeniyle OTC-HCL zwitteriyon (H₂OTC) olarak bulunur [8].

3.1.2. Adsorban dozajının etkisi (Effect of adsorbent dosage)

Adsorban dozajının etkisi, Şekil 1b'de gösterildiği gibi 240 dk.'lık sabit bir temas süresinde 0,05 ve 0,3 g arasında değişen doğal zeolit dozajı ile değerlendirilmiştir. Deneyler, pH: 7,0 ve 298 K'de 100 mg/L OTC-HCL derişiminde 0-600 µm partikül boyutundaki doğal zeolit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Doğal zeolitın maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 0,1 ve 0,2 g'da sırasıyla 24,11 mg/g ve 27,99 mg/g olarak belirlenmiştir. 0,05'ten 0,3 g'a artan adsorban dozajıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesi 13,27 mg/g'dan 37,97 mg/g'a yükselmiştir. Bu artış, etkili bir yüzey alanının mevcudiyetine ve daha yüksek adsorban dozajında adsorpsiyon bölgelerinin sayısına bağlı olabilir. Adsorban dozu 0,3 g'a kadar artırılrsa da adsorpsiyon kapasitesi 3 katına çıkmamıştır. Bu durum, adsorban dozajı arttıkça, aktif adsorpsiyon bölgelerinin, adsorpsiyon sırasında doymamış halde kalması, boş aktif bölgeler ile OTC-HCL molekülleri arasındaki etkileşim olasılığının azalması ve bunun adsorpsiyon kapasitesini düşürmesinden kaynaklanabilir [17]. Ayrıca adsorbanın aglomerasyonu veya yüksek katı-sıvı oranında partikül çökmesi de adsorpsiyon kapasitesinde düşüşe neden olabilir [18]. Sonuç olarak, adsorban dozajı sürekli artmasına rağmen adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir artış bulunmamıştır. Adsorban dozajı 0,1'den 0,2 g'a ulaştıktan sonra hafif bir plato noktası gözlemlenmiştir. Bu nedenle yüksek adsorban dozajı ile doymamış zeolit yüzey alanı arttığından adsorpsiyon kapasitesindeki artış göz ardı edilmiştir. Tüm deneyler için adsorban dozu 0,1 g olarak belirlenmiştir.

3.1.3. Karıştırma hızının etkisi (Effect of stirring speed)

Karıştırma hızının 100 mg/L OTC-HCL'nin doğal zeolit ile adsorpsiyonu üzerindeki etkisi, 240 dk.'lık sabit bir temas süresinde karıştırma hızı 100 rpm'den 250 rpm'ye değiştirilerek incelenmiştir. Deneyler, 298 K ve pH: 7,0'de 0,1 g, 0-600 µm doğal zeolit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, Şekil 1c'de gösterildiği gibi 250 rpm'de elde edilmiştir. 250 rpm'lik karıştırma hızı, sıvı transferinin katılar üzerindeki sınırlayıcı etkisini azaltmak için yeterlidir [22]. OTC-HCL/doğal zeolit sisteminde karıştırma hızının, doğal zeolit partiküllerini çevreleyen dış tabakanın direncini azaltarak adsorpsiyon mekanizmasını etkilediği görülmüştür. Karıştırma hızının artmasıyla yığın fazdan zeolit yüzeyine kütle transfer direnci sınır tabakada azalmış ve OTC-HCL'nin adsorpsiyon kapasitesi artmıştır [23]. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 210. dk.'da 100 rpm'den 250 rpm'ye artan karıştırma hızıyla 8,91 mg/g'dan 30,79 mg/g'a yükselmiştir. OTC-HCL'nin doğal zeolit ile adsorpsiyonu, 200 rpm'in altındaki karıştırma hızına oldukça duyarlılık göstermiştir. Düşük karıştırma hızlarında

film difüzyonu direncinin yüksek olması nedeniyle kararsız sonuçlar elde edilmiştir. Tüm deneylerde optimum karıştırma hızı 250 rpm olarak belirlenmiştir. Daha yüksek karıştırma hızı ile, OTC-HCL ve doğal zeolit etkileşim olasılığı artmış ve karıştırma hızı 100 rpm'den 250 rpm'e artınca adsorpsiyon kapasitesi artış göstermiştir.

3.1.4. Başlangıç derişiminin temas süresine etkisi (Effect of initial concentration on the contact time)

Başlangıç derişiminin OTC-HCL adsorpsiyonu üzerindeki etkisi, pH: 7,0'de 20-100 mg/L derişim aralığında incelenmiştir. Deneyler 0-600 µm, 0,1 g doğal zeolit ile 298 K'de ve 250 rpm sabit karıştırma hızında 30-240 dk. aralığında yapılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 100 mg/L'de elde edilmiştir. 240. dk.'da 20 mg/L'den 100 mg/L'ye artan başlangıç derişimi ile maksimum adsorpsiyon kapasitesi 2,43 mg/g'dan 17,39 mg/g'a yükselmiştir. Şekil 1d'de, OTC-HCL'nin adsorpsiyon kapasitesi 40-100 mg/L aralığında 60. dk.'ya kadar artarken, 20 mg/L'de yaklaşık 100. dk.'ya kadar artış göstermiştir. Başlangıç derişimindeki artışla artan adsorpsiyon kapasitesi, derişim gradyanındaki artıştan kaynaklanabilir. Çünkü yüksek derişim gradyanı, itici gücü arttırmış ve yüksek çözünen gradyanı oluşturmuştur. Daha yüksek derişimler, sulu ve katı faz arasındaki OTC-HCL ve doğal zeolit kütle transfer direncinin üstesinden gelmek için gerekli itici gücü sağlar. Derişimdeki artış aynı zamanda OTC-HCL molekülleri ile doğal zeolit yüzeyindeki boş sorpsiyon bölgeleri arasındaki etkileşimi de artırır [18]. Adsorban yüzeyindeki bağlanma bölgelerinin çoğu, 20 mg/L OTC-HCL'de doymamış ve daha düşük başlangıç derişimlerinde daha uzun sürede doymunluğa ulaşmıştır. Başlangıç OTC-HCL derişiminin artmasıyla birlikte OTC-HCL giderimindeki gözle görülür artış, OTC-HCL ve doğal zeolit arasındaki yüksek afiniteden de kaynaklanabilir. Derişim arttıkça, mevcut bağlanma bölgelerinin doymunluğuna bağlı olarak 100 mg/L'de doğal zeolit yüzeyinde yeterli aktif bölge olduğu gözlenmiştir [22].

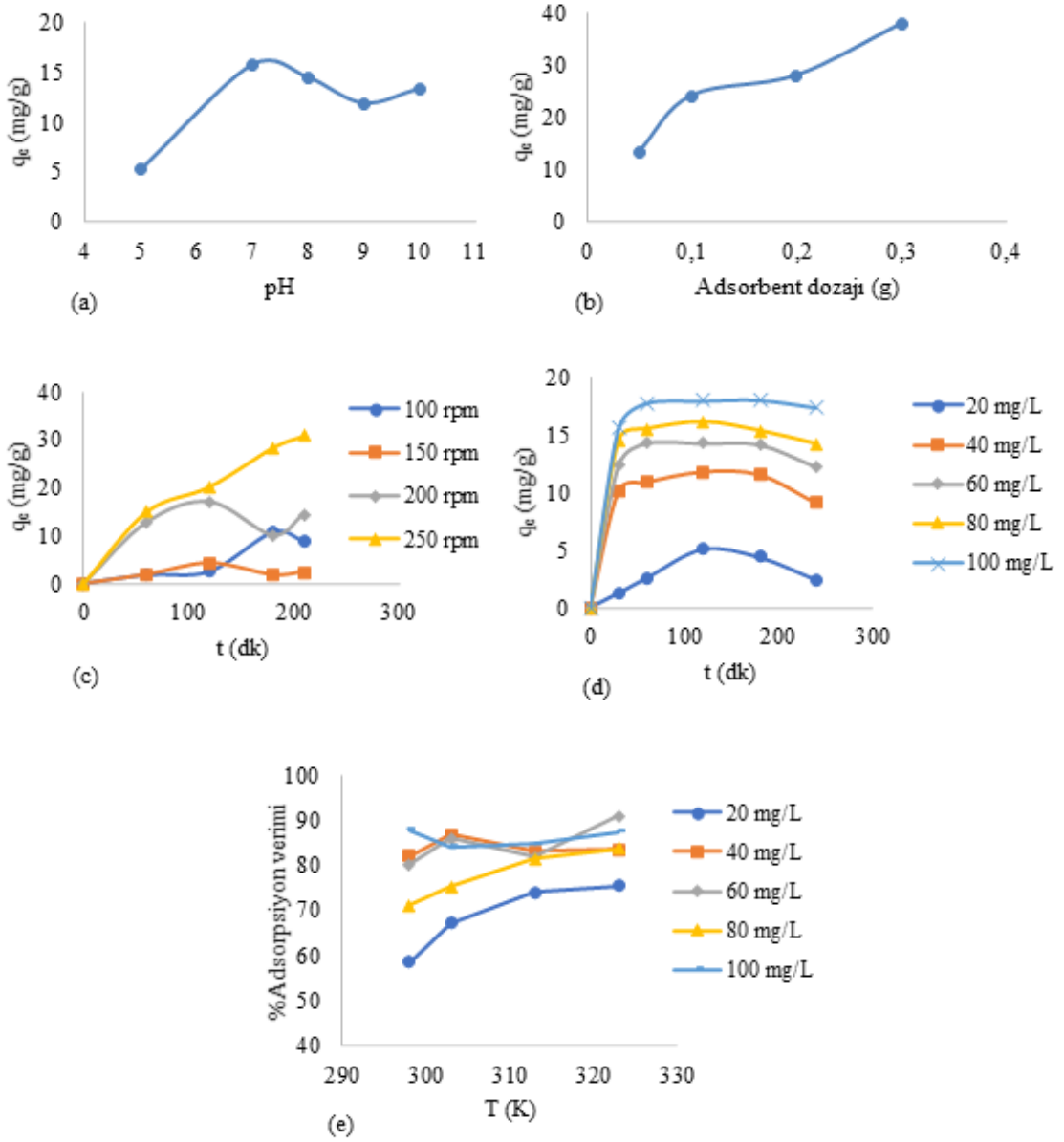
3.1.5. Sıcaklığın etkisi (Effect of temperature)

Sıcaklığın adsorpsiyon prosesine etkisi, 20-100 mg/L OTC-HCL içeren çözeltiler için 298 ile 323 K arasında değişen farklı sıcaklıklarda incelenmiştir. Deneyler 0-600 µm partikül boyutundaki, 0,1 g doğal zeolit ile 240 dk., pH: 7,0 ve 250 rpm'de gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın 298 K'den 323 K'ye yükseltilmesiyle OTC-HCL'nin giderim veriminin arttığı görülmüştür. Bu artış, OTC-HCL'nin doğal zeolit ile adsorpsiyonunun büyük ölçüde sıcaklığa bağlı olduğunu ve adsorpsiyon kapasitesinin küçük sıcaklık değişimleriyle değişebileceğini göstermektedir. Adsorpsiyon verimi, 20 mg/L OTC-HCL derişiminde 298 K'den 323 K'e artan sıcaklıkla %58,46'dan %75,53'e yükselirken, 100 mg/L OTC-HCL'de %84,24'ten %88,66'ya yükselmiştir (Şekil 1e). Bu durum, sıcaklığın adsorpsiyon işlemi üzerindeki etkisinin daha yüksek derişimlerde de gözlenebileceğini göstermektedir. Yüksek sıcaklıklar, OTC-HCL molekülleri ile su arasındaki ilişkileri ortadan kaldırarak çözeltinin viskozitesinde azalmaya neden olabilir. Bu da doğal zeoliti çevreleyen filmdeki OTC-HCL moleküllerinin difüzyon hızında artışa neden olur. Enerjideki artışla, OTC-HCL molekülleri doğal zeolit aktif bölgelerine daha hızlı hareket eder [24]. Bununla birlikte OTC-HCL'nin doğal zeolit ile adsorpsiyonu endotermik bir süreçtir [22]. OTC-HCL molekülleri ile zeolit yüzeyi arasındaki etkileşim yükselen sıcaklık ile artmaktadır.

3.2. Doğal Zeolit ile OTC-HCL Adsorpsiyonu İçin Adsorpsiyon Sabitlerinin Belirlenmesi

(Determination of Adsorption Constants for OTC-HCL Adsorption with Natural Zeolite)

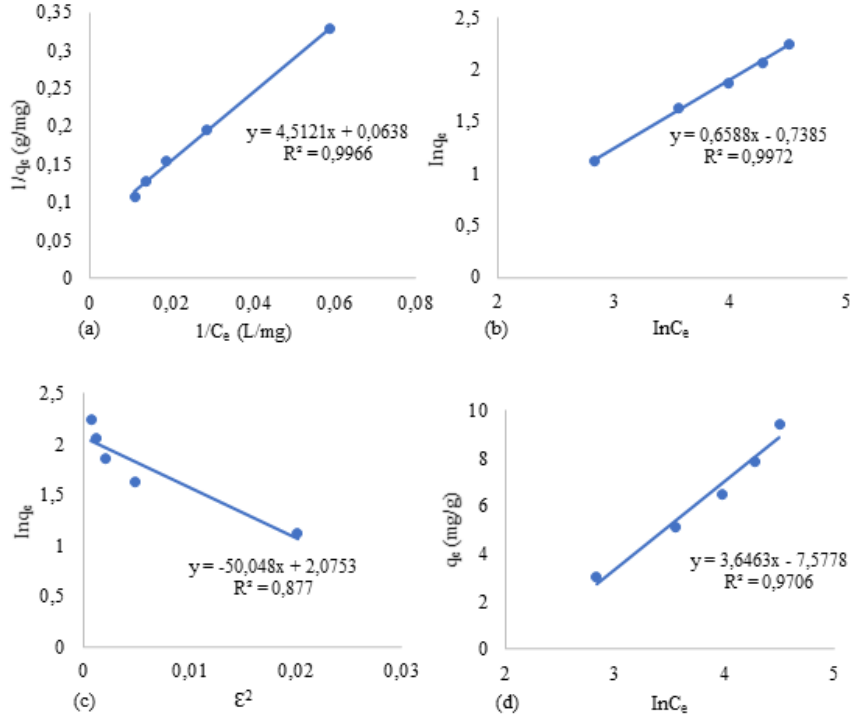
Bu çalışmada, OTC-HCL'nin doğal zeolitle adsorpsiyonu 298-323 K'de Langmuir [25], Freundlich [17], Dubinin-Radushkevich (D-R)



Şekil 1. OTC-HCL adsorpsiyonuna etki eden parametreler a. Başlangıç pH'nın etkisi b. Adsorbant dozajının etkisi c. Karıştırma hızının etkisi d. Başlangıç derişiminin temas süresine etkisi e. Sıcaklığın etkisi
(Parameters affecting adsorption of OTC-HCL a. Effect of initial pH b. Effect of adsorbent dosage c. Effect of stirring speed d. Effect of initial concentration on the contact time e. Effect of temperature)

[26] ve Temkin [26] izoterm modelleriyle incelenmiştir (Şekil 2). OTC-HCL'nin doğal zeolit ile adsorpsiyonunu açıklayan uygun izoterm modelini araştırmak için, tüm deneysel parametreler sabit tutulmuş (pH: 7,0, adsorbant dozu: 0,1 g, temas süresi: 240 dk., partikül boyutu: 0-600 μ m, karıştırma hızı: 250 rpm) ve OTC-HCL'nin başlangıç derişimi 20-100 mg/L arasında değiştirilerek çalışılmıştır. İzoterm modellerinin lineerleştirilmiş formu Tablo 1'de, izoterm sabitleri ise Tablo 2'de sunulmuştur. Doğal zeolit ile OTC-HCL adsorpsiyonu, yüksek korelasyon katsayısı (R^2) nedeniyle 323 K hariç Freundlich izoterm modeline uygunluk göstermiştir. Korelasyon katsayılarına (R^2) göre, 298 K'de adsorpsiyon izotermi sırasıyla: Freundlich (0,9972) > Langmuir (0,9966) > Temkin (0,9706) > Dubinin Radushkevich (0,8770) izoterm modellerine uymaktadır. Bu sonuçlar, OTC-HCL'nin doğal zeolit yüzeyine çok katmanlı olarak adsorbe edildiğini ve adsorbe edilen moleküller ile

doğal zeolit arasında etkileşimlerin meydana geldiğini göstermektedir [18]. Langmuir sabitiyle hesaplanan ayırma faktörü R_L değerine göre, izoterm tipi sınıflandırılabilir. Buna göre $R_L > 1$ elverişli olmayan, $R_L = 1$ lineer, $0 < R_L < 1$ elverişli, $R_L = 0$ tersinmez izotermi ifade etmektedir [27]. Ayırma faktörleri, R_L , tüm sıcaklıklarda OTC-HCL'nin doğal zeolit ile adsorpsiyonunun 20-100 mg/L'de uygun olduğunu gösteren 1'den azdır. R_L , 298 K'de 0,7795-0,4142 arasında hesaplanmıştır (Tablo 2). OTC-HCL derişiminin 20 mg/L'den 100 mg/L'ye artmasıyla R_L değerlerinin düştüğü görülmüştür. Bunun nedeni, doğal zeolit ile OTC-HCL adsorpsiyonunun yüksek derişimler için de elverişli olmasıdır. R_L değerleri sıfıra yaklaştıkça adsorpsiyon işlemi tersinmez sürece daha da yaklaşacaktır [28]. Langmuir denkleminde (Tablo 2), doğal zeolit maksimum adsorpsiyon kapasitesi 298 K'de 15,67 mg/g olarak belirlenmiştir. Artan sıcaklıkla maksimum adsorpsiyon kapasitesi 323 K'da 15,67



Şekil 2. Doğal zeolit ile OTC-HCL adsorpsiyonu için lineerleştirilmiş Langmuir (a), Freundlich (b), Dubinin–Radushkevich (D-R) (c) ve Temkin (d) izotermi (Linearized Langmuir (a), Freundlich (b), Dubinin–Radushkevich (D-R) (c) and Temkin (d) isotherms for adsorption of OTC-HCL with natural zeolite)

Tablo 1. Adsorpsiyon izoterm ve kinetik modelleri (Adsorption isotherm and kinetic models)

İzoterm modelleri	Eşitlik	Plot parametreler
Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \cdot q_m C_e}$, $R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$	q_e , dengede zeolitin gramı başına adsorpladığı antibiyotik miktarı (mg/g), q_m , maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), C_e , dengede çözeltide kalan antibiyotik derişimi (mg/L), b , Langmuir izoterm sabiti (L/g), R_L , boyutsuz ayırma faktörü
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	K_F , Freundlich izoterm sabiti ((mg/g)(mg/L) ^{1/n}), n , adsorpsiyonun şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesi
Dubinin-Radushkevich (D-R)	$\ln q_e = \ln q_m - k_D \varepsilon^2$, $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$ $E = (2k_D)^{\frac{1}{2}}$	ε , Polanyi potansiyeli, k_D , Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm sabiti (mol ² /kJ ²), R , evrensel gaz sabiti ($8,314 \times 10^{-3}$ kJ/(molK)), T , sıcaklık (K), E , sorpsiyon enerjisi (kJ/mol)
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$, $RT/b_T = B$ $q_e = B \ln A + B \ln C_e$	A , denge sabiti (L/g), b_T , Temkin izoterm sabiti
Kinetik modeller	Eşitlik	Plot parametreler
Sözde birinci derece	$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 t))$, $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	q_e , t süre sonunda adsorplanan antibiyotik miktarı (mg/g), k_1 , sözde birinci derece hız sabiti (dk ⁻¹), t , zaman (dk)
Sözde ikinci derece	$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$, $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$, $h = k_2 q_e^2$	k_2 , sözde ikinci derece hız sabiti (g/mgdk), h , başlangıçtaki adsorpsiyon hızı (mg/(gdk))
Elovich	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t}$, $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	α , birincil sorpsiyon hızı (mg/gdk), β , desorpsiyon sabiti (g/mg)
İntrapartikül difüzyon	$q_t = k_i t^{1/2} + C$	k_i , intrapartikül difüzyon hız sabiti (mg/(gdk ^{1/2})), C , sınır tabaka kalınlığı

mg/g'dan 60,97 mg/g'a önemli ölçüde artmıştır. Le Chatelier ilkesine göre, sıcaklıktaki artış, diğer tüm koşullar aynı olduğunda dengeyi endotermik reaksiyon yönünde ilerleyecek şekilde değiştirir ve

böylece adsorpsiyon kapasitesi artar [29]. Tablo 2'de $1/n$ değerleri $0 < 1/n < 1$ olarak hesaplanmıştır. Langmuir izoterm sabiti, b , tüm sıcaklıklarda 0,5'ten küçüktür. Bu durum, OTC-HCL'nin doğal zeolit

ile adsorpsiyonunun hem Freundlich hem de Langmuir izotermi için tercihli olarak uygun olabileceğini göstermektedir [30]. Temkin modelindeki b_T sabiti sıcaklık arttıkça azalmıştır. Temkin izoterm enerji sabiti b_T 'nin 8 kJ/mol'den az olması, adsorpsiyon işleminin ağırlıklı olarak fiziksel olduğunu göstermektedir [8].

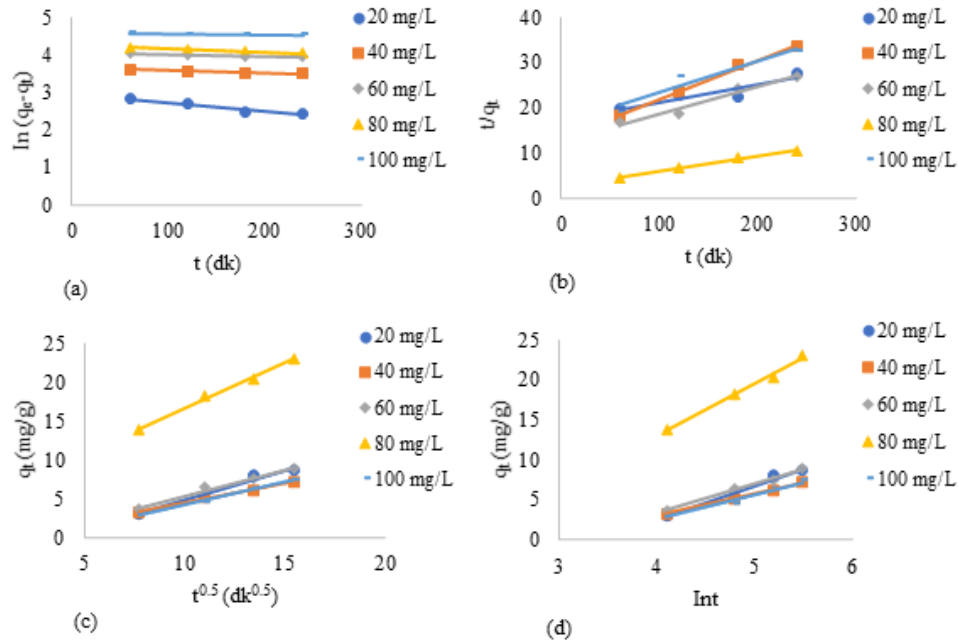
3.3. Doğal Zeolit ile OTC-HCL Adsorpsiyonu İçin Adsorpsiyon Kinetikleri ve Kinetik Sabitlerinin Bulunması (Determination of Adsorption Kinetics and Kinetic Constants for OTC-HCL Adsorption with Natural Zeolite)

Antibiyotiklerin zeolite adsorpsiyonunda kinetik modeller (sözde birinci derece [31], sözde ikinci derece) adsorpsiyonun mekanizması hakkında bilgi vermezler. Adsorpsiyonun partikül dışı veya partikül içi difüzyon kontrollü olduğunu gösteren modeller için intrapartikül difüzyon [32] ve Elovich modelleri de [33] incelenmiştir. Antibiyotiklerin zeolite adsorpsiyonu zeolit partikülleri dışında film difüzyonu, dış yüzeye adsorpsiyon ve gözenek içi difüzyonu

kapsamaktadır. OTC-HCL'nin doğal zeolit ile adsorpsiyonu, 298-323 K'de 20-100 mg/L arasında OTC-HCL ile, diğer tüm parametreler sabit tutularak incelenmiştir (pH: 7,0, adsorban dozu: 0,1 g, temas süresi: 240 dk., partikül boyutu: 0-600 μ m, karıştırma hızı: 250 rpm). Kinetik sabitler Tablo 1'deki denklemlerden hesaplanmış ve Tablo 3'te sunulmuştur. Genel olarak incelendiğinde Tablo 3'te, OTC-HCL'nin doğal zeolitle adsorpsiyonu intrapartikül difüzyon modeline ve sözde ikinci derece kinetik modeline uygunluk göstermiştir. Nitekim sözde ikinci derece kinetik modelden hesaplanan q_e değerleri, ölçülen deneysel değerlere daha yakındır. Bu modelde antibiyotiklerin adsorpsiyon hızı adsorban yüzeyinde kalan boş adsorplanma noktalarıyla orantılıdır. Sorpsiyon enerji değerleri de bunu doğrulamaktadır [34]. Başlangıçtaki adsorpsiyon hızı h ($\text{mgg}^{-1}\text{dk}^{-1}$) genel olarak 80 mg/L 'ye kadar artmıştır ve 100 mg/L için 298-323 K arasında kararsızlık göstermiştir. Bu durum yüksek derişimlerde ve sıcaklığın etkisi ile zeolit yüzeyinde bağlanma bölgelerinin azalmasıyla adsorpsiyon hızının yavaşlamasından kaynaklanabilir [35]. Şekil 3'te intrapartikül difüzyon modeli

Tablo 2. Doğal zeolit ile OTC-HCL adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich (D-R) ve Temkin izoterm sabitleri (Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich (D-R) and Temkin isotherm constants for adsorption of OTC-HCL with natural zeolite)

T(K)	298	303	313	323
<i>Langmuir</i>				
q_m (mg/g)	15,67	18,01	26,80	60,97
b (L/mg)	0,0141	0,0409	0,0160	0,0077
R_L	0,7795- 0,4142	0,5494- 0,1960	0,7574- 0,3843	0,8662- 0,5642
R^2	0,9966	0,9612	0,9883	0,9923
<i>Freundlich</i>				
n	1,51	2,10	1,48	1,32
K_F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	0,46	1,86	0,84	0,85
R^2	0,9972	0,9923	0,9903	0,9819
<i>D-R</i>				
q_m (mg/g)	7,96	13,26	13,84	19,28
k_D (mol ² /kJ ²)	50,04	22,73	35,70	36,36
E (kJ/mol)	10,00	6,74	8,45	8,52
R^2	0,8770	0,7925	0,8398	0,9323
<i>Temkin</i>				
b_T (J/mol)	0,67	0,51	0,40	0,29
A (L/g)	0,125	0,249	0,134	0,130
R^2	0,9706	0,9546	0,9501	0,9907



Şekil 3. Doğal zeolit ile OTC-HCL adsorpsiyonu için sözde birinci derece (a), sözde ikinci derece (b), intrapartikül difüzyon (c) ve Elovich (d) grafikleri (Pseudo-first-order (a), pseudo-second-order (b), intraparticle diffusion (c) and Elovich (d) plots for adsorption of OTC-HCL with natural zeolite)

Tablo 3. Doğal zeolitle OTC-HCL adsorpsiyonu için sözde birinci derece, sözde ikinci derece, intrapartikül difüzyon ve Elovich kinetik sabitleri (den.: deneysel, hsp.: hesaplanan)
(Pseudo-first-order, pseudo-second-order, intraparticle diffusion and Elovich kinetic constants for adsorption of OTC-HCL with natural zeolite (den.: experimental, hsp.: calculated))

		<i>Sözde birinci derece</i>				<i>Sözde ikinci derece</i>			
<i>T (K)</i>	<i>C₀ (mg/L)</i>	<i>q_e (den.) (mg/g)</i>	<i>q_e (hsp.) (mg/g)</i>	<i>k₁ (dk⁻¹)</i>	<i>R²</i>	<i>q_e (hsp.) (mg/g)</i>	<i>k₂ (gmg⁻¹dk⁻¹)</i>	<i>h (mgg⁻¹dk⁻¹)</i>	<i>R²</i>
298	20	6,26	19,34	0,0024	0,9654	25,57	8,88E-05	0,003	0,8621
	40	5,42	37,82	0,0006	0,9808	11,54	0,00057	0,017	0,9928
	60	6,60	57,74	0,0005	0,9539	16,52	0,000292	0,013	0,9658
	80	18,86	68,91	0,0008	0,9827	29,32	0,000479	0,175	0,9918
	100	5,32	98,38	0,0003	0,9920	14,43	0,000294	0,009	0,9168
303	20	3,30	19,21	0,0009	0,9863	10,26	0,00033	0,003	0,9888
	40	2,84	39,54	0,0004	0,9983	12,69	0,000159	0,001	0,9671
	60	6,19	59,45	0,0007	0,9995	37,59	3,62E-05	0,001	0,899
	80	15,51	72,06	0,0007	0,9972	27,02	0,00038	0,095	0,9682
	100	13,12	95,12	0,0006	0,9659	29,67	0,001234	0,228	0,9837
313	20	4,75	17,12	0,0008	0,9905	7,27	0,002004	0,046	0,9768
	40	3,47	38,69	0,0004	0,9923	7,87	0,000739	0,009	0,982
	60	8,08	53,30	0,0002	0,9783	9,60	0,004514	0,296	0,9979
	80	12,67	71,45	0,0004	0,9831	17,82	0,001093	0,179	0,9952
	100	13,84	91,17	0,0004	0,9540	20,28	0,000835	0,164	0,9993
323	20	4,13	17,33	0,0006	0,9842	6,00	0,002901	0,050	0,9961
	40	9,61	35,04	0,0010	0,9750	16,44	0,000656	0,063	0,9979
	60	6,88	55,81	0,0003	0,9783	10,57	0,001379	0,067	0,9919
	80	11,32	71,72	0,0003	0,9760	14,92	0,001683	0,218	0,9953
	100	9,60	94,61	0,0003	0,9985	15,82	0,000753	0,072	0,9842
		<i>Intrapartikül difüzyon</i>			<i>Elovich</i>				
<i>T (K)</i>	<i>C₀ (mg/L)</i>	<i>k_i (mgg⁻¹dk^{-1/2})</i>	<i>R²</i>	<i>C</i>	<i>β (g/mg)</i>	<i>α (mg/(gdk))</i>	<i>R²</i>		
298	20	0,7701	0,9769	-2,901	0,23	0,139	0,9755		
	40	0,4918	0,9945	0,428	0,36	0,150	0,994		
	60	0,6659	0,9779	1,324	0,26	0,165	0,9905		
	80	1,161	0,9925	5,042	0,17	0,910	0,9892		
	100	0,5647	0,9850	-1,395	0,15	0,130	0,9572		
303	20	0,3723	0,9960	-1,130	0,48	0,077	0,990		
	40	0,3608	0,9954	-1,447	0,50	0,062	0,9739		
	60	0,8363	0,9916	-3,762	0,21	0,133	0,9638		
	80	1,1146	0,9859	2,247	0,16	0,587	0,9539		
	100	1,2524	0,9850	-1,784	0,14	0,345	0,9864		
313	20	0,2744	0,9764	1,486	0,66	0,270	0,9409		
	40	0,33	0,9974	-0,456	0,55	0,092	0,9834		
	60	0,2142	0,9859	5,534	0,84	8,404	0,9725		
	80	0,6302	0,9949	5,175	0,28	0,998	0,9878		
	100	0,7773	0,9834	4,595	0,23	0,792	0,9986		
323	20	0,2226	0,9975	1,482	0,81	0,265	0,9943		
	40	0,6956	0,9926	1,333	0,25	0,349	0,9977		
	60	0,414	0,9903	1,958	0,43	0,349	0,9825		
	80	0,4663	0,9859	5,771	0,38	1,579	0,9753		
	100	0,6418	0,9971	1,967	0,28	0,405	0,9765		

incelendiğinde orijinden geçen bir doğrunun elde edilememesi hız sınırlayıcı adımın sadece intrapartikül difüzyon modeli ile kontrol edilmediğini göstermektedir. Başlangıçtaki birinci keskin aşama, OTC-HCL'nin çözelti yoluyla doğal zeolitin dış yüzeyine difüzyonundan kaynaklanmaktadır [21]. Kinetik verilerle uyumlu olarak düşük derişimlerde, film difüzyonuna karşı harici direnç yalnızca adsorpsiyonun ilk aşamasında görülmüştür [8]. Elovich modelindeki birincil sorpsiyon hızı, α (mg/gdk), incelendiğinde 80 mg/L'ye kadar başlangıçtaki adsorpsiyon hızının artışı daha belirgindir. Intrapartikül difüzyon modelinden hesaplanan C sabiti, sınır tabakanın kalınlığıyla ilgilidir. Daha büyük C değerleri, sınır tabakanın iyon üzerindeki daha büyük etkisini belirtmektedir. 298-323 K'de başlangıçta düşük olan sınır tabaka kalınlığı, 80 mg/L'de belirgin bir artış göstermiştir. Artan OTC-HCL derişimi, C değerlerini

doğrudan değiştirmiş ve ilk sorpsiyon hızı α 'da gösterildiği gibi adsorpsiyon hızında artışa neden olmuştur. Bu durum intrapartikül difüzyon modelinin düşük derişimler için uygun olduğunu bir kez daha göstermiştir [36].

3.4. Doğal Zeolitle OTC-HCL Adsorpsiyonu İçin Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi (Determination of Thermodynamic Parameters for OTC-HCL Adsorption with Natural Zeolite)

Adsorpsiyon termodinamiği, sıcaklık değişiminin adsorpsiyon mekanizması üzerindeki etkisi hakkında bilgi verir. Termodinamik parametreler Van't Hoff grafiğinden 298-323 K arasında aşağıdaki denklemlerle hesaplanmıştır ve Tablo 4'te sunulmuştur [37, 38].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \Delta G = -RT \ln K_c \quad (3)$$

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (4)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (5)$$

Eş. 3, 4 ve 5'te ΔG , Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol), ΔH , entalpi değişimi (kJ/mol), ΔS , entropi değişimi (kJ/mol K), T, sıcaklık (K), R evrensel gaz sabiti, K_c ise denge sabitidir (L/mg). OTC-HCL'nin doğal zeolit ile adsorpsiyonu, diğer tüm parametreler sabit tutularak 100 mg/L OTC-HCL için ve 298-323 K'de incelenmiştir (pH: 7,0, adsorban dozu: 0,1 g, temas süresi: 240 dk., partikül boyutu: 0-600 μ m, karıştırma hızı: 250 rpm). Tablo 4'te OTC-HCL'nin ΔH değeri, doğal zeolit için 10,238 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Bu değer adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir. Bu durum artan sıcaklıkla doğal zeolit ile daha yüksek hız ve daha fazla temasa sahip olan OTC-HCL'nin artan kinetik enerjisinden kaynaklanmaktadır [7]. Li vd. [22], zeolit metal organik kafes yapısı (MOF) ile OTC-HCL adsorpsiyonunun ΔH değerini 13,162 kJ/mol olarak belirlemiştir. Doğal zeolit ile OTC-HCL adsorpsiyonu için ΔS değeri 0,034 kJ/mol K olarak hesaplanmıştır. Bu durum adsorpsiyon işlemi sırasında OTC-HCL ile doğal zeolit arasındaki arayüzde artan rastgeleliği göstermektedir [39]. ΔG değerleri tüm sıcaklıklarda negatif hesaplanmıştır. Bu durum, OTC-HCL'nin doğal zeolit ile adsorpsiyonunun kendiliğinden bir süreç olduğunu ortaya koymuştur [40]. Fiziksel adsorpsiyon için ΔG değerleri genellikle -20-0 kJ/mol arasında olduğundan, OTC-HCL'nin doğal zeolit ile adsorpsiyon mekanizması fiziksel olarak gerçekleşir [41]. Sıcaklık 298 K'den 323 K'ye yükseldiğinde ΔG değerleri düşmüştür (Tablo 4). Entalpi değişimi, adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal doğasına göre farklılık gösterir. ΔH değeri 2,1 ile 20,9 kJ/mol arasında ise fiziksel sorpsiyon meydana gelir. ΔH değeri 20,9 ile 418,4 kJ/mol arasında olduğunda kimyasal sorpsiyon meydana gelir. ΔH değeri (10,238 kJ/mol) adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir [8].

3.5. Doğal Zeolitin Fizikokimyasal Özellikleri (Physicochemical Properties of Natural Zeolite)

3.5.1. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi (N₂ adsorption-desorption analysis)

N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon karakterizasyonu sonuçlarına göre, doğal zeolitin yüzey alanı OTC-HCL adsorpsiyonu öncesinde ve sonrasında BET, D-H, t-plot, ve BJH yöntemlerine göre hesaplanmıştır (Şekil 4). BET, D-H, t-plot, ve BJH yöntemlerine göre hesaplanan yüzey

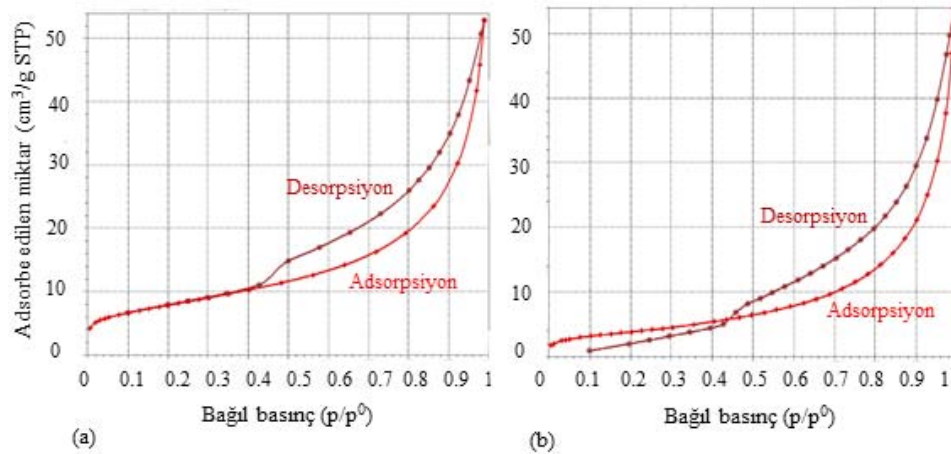
alanları birbiri ile uyumlu ve yakın sonuç göstermiştir. Doğal zeolit için OTC-HCL adsorpsiyonu, adsorpsiyon sonrasında daha düşük yüzey alanı, S_{BET} ile sonuçlanmıştır. Gözenek hacimlerinde ve çaplarında adsorpsiyon sonrası artış görülmüştür. BET yüzey alanı, adsorpsiyon öncesinde 28,09 m²/g iken adsorpsiyon sonrasında 14,13 m²/g olarak hesaplanmıştır. Bu durum OTC-HCL'nin doğal zeolit yüzeyinde önemli ölçüde biriktiğini göstermektedir. Doğal zeolit yüzeyine adsorbe edilen OTC-HCL molekülü, negatif yük bölgesine bağlanmış ve spesifik yüzey alanında azalmaya neden olmuştur. Bu, mikro gözenek genişliğinde azalma ve büyük gözenek genişliğinde artışla sonuçlanmıştır [29, 42]. Şekil 4'teki izotermeler, doğal zeolitin adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında mezogözenekli yapıda olduğu (d: 2-50 nm) tip IV izoterminin uyarak H3 histerezis döngüsünün, $p/p^0 = 0,4-1,0$ 'da mezogözeneklerde yoğunlaştığını göstermektedir [43]. Bu sonuç, partikül kümeleri veya aglomeralarından kaynaklanabilecek, düzgün olmayan boyut ve şekle sahip yarık şekilli gözeneklerin (plakalar veya kenarlı partiküller) bir özelliğini göstermektedir [8]. Lye vd. [8], oksitetrasiklinin üç tip doğal zeolite adsorpsiyonunda (NZ01, NZ02 ve NZ03) spesifik yüzey alanlarını sırasıyla 25,191, 36,646 ve 26,440 m²/g olarak belirlemiştir. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi ile elde edilen sonuçların önceki çalışmalarla uyumlu olduğu görülmüştür.

Tablo 4. Doğal zeolit ile OT-HCL adsorpsiyonu için Van't Hoff grafiğinden hesaplanan termodinamik parametreler
(Thermodynamic parameters calculated from Van't Hoff plot for adsorption of OT-HCL with natural zeolite)

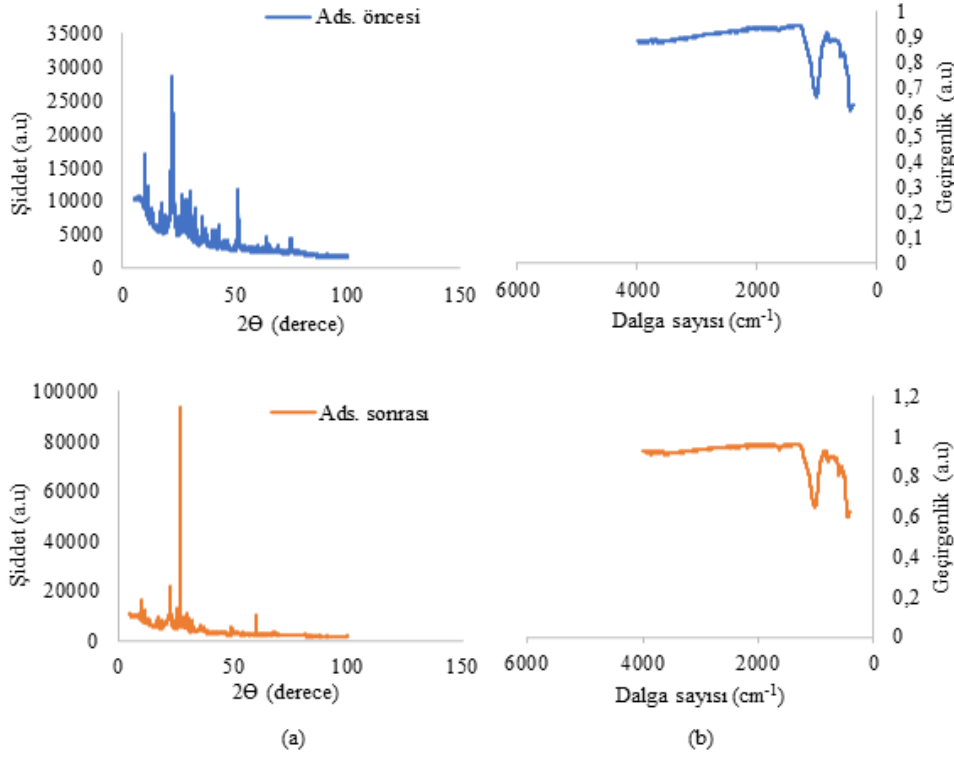
T(K)	K _c (L/mg)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol K)
298	1,0166	-0,0408		
303	1,1164	-0,2775	10,238	0,034
313	1,3469	-0,7750		
323	1,3814	-0,8676		

3.5.2. XRD analizi (XRD analysis)

Doğal zeolitin OTC-HCL adsorpsiyonu öncesindeki ve sonrasında XRD analizi 2 θ açısıyla 0-100° arasında 2 sa. süreyle yapılmıştır. Şekil 5a'daki XRD sonuçları, zeolit örneklerinin kristal yapısını, 2 θ : 9,91°- 11,19°- 13,40°- 17,44°- 19,23°- 22,07°- 22,36°- 28,21°- 35,85°- 39,66°- 41,55°- 50,93°- 64,35°- 74,33°- 75,14°teki zirvelerle göstermektedir [44]. X-ışını modeline göre bazı kristal safsızlıklar küçük zirveler göstermiştir. Elde edilen pikler literatürde farklı



Şekil 4. a. Doğal zeolitin OTC-HCL adsorpsiyonu öncesinde N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği b. Doğal zeolitin OTC-HCL adsorpsiyonu sonrasında N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği (a. N₂ adsorption-desorption plot of natural zeolite before OTC-HCL adsorption b. N₂ adsorption-desorption plot of natural zeolite after OTC-HCL adsorption)



Şekil 5. Doğal zeolitin OTC-HCL adsorpsiyonu öncesinde ve sonrasında a. XRD analizi b. FTIR analizi
(Before and after adsorption of OTC-HCL with natural zeolite a. XRD analysis b. FTIR analysis)

bölgelerden elde edilen klinoptilolitlerin pik verdiği açılarla benzerlik ve yakınlık göstermektedir [8, 45]. Daha önce yapılan çalışmalarda TC'lerin XRD analizinde 2θ : $10,55-30,95^\circ$ açılarda pikler gösterdiği belirtilmiştir [46, 47]. Karakteristik olarak doğal zeolit ile OTC-HCL adsorpsiyonundan sonra 2θ : $9,96^\circ-22,36^\circ-26,71^\circ-28,08^\circ-30,26^\circ-32,10^\circ$ derecelerde elde edilen zirveler bunu doğrulamaktadır.

3.5.3. FTIR analizi (FTIR analysis)

Şekil 5b'de klinoptilolit sırasıyla $495-543-634-815-1012-1263\text{ cm}^{-1}$ arasındaki piklerle karakterizedir [48]. Zeolitin FTIR spektrumları incelendiğinde 495 cm^{-1} ve 1263 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki pikler T-O-T (T: Al/Si) gruplarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca 1012 cm^{-1} bandı, TO_4 tetrahedral yapıdaki dahili T-O bağlarının asimetrik gerilme titreşimlerinden kaynaklanır [49]. $\sim 1012\text{ cm}^{-1}$ bandı, adsorbe edilmiş sudan -OH'in bükülme titreşimi göstermektedir [50]. $1012-1263\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen -OH piki zeolitin asitliğini gösteren -OH-Al grubundan kaynaklanmaktadır [51]. $\sim 634-495\text{ cm}^{-1}$ civarındaki pikler silikanın bükülme titreşimlerini temsil etmektedir [48]. Doğal zeolit ile OTC-HCL adsorpsiyonundan sonra elde edilen piklerde büyük farklılıklar görülmemiştir. Adsorpsiyon sonrasında zirvelerin geçirgenlik değerlerinde artış görülmüştür. Ancak çoğu durumda dalga sayısı değişmemiştir. Bu durum doğal zeolitin iç zeolit yapısının adsorpsiyon sonrasında önemli ölçüde değişmediğini göstermektedir [52]. Yüzeğe az miktarda organik molekül adsorplandığı için organik fonksiyonel grupların verdiği pik sinyalleri düşük intensitede olmuş ve bu nedenle ayırt edilememiştir.

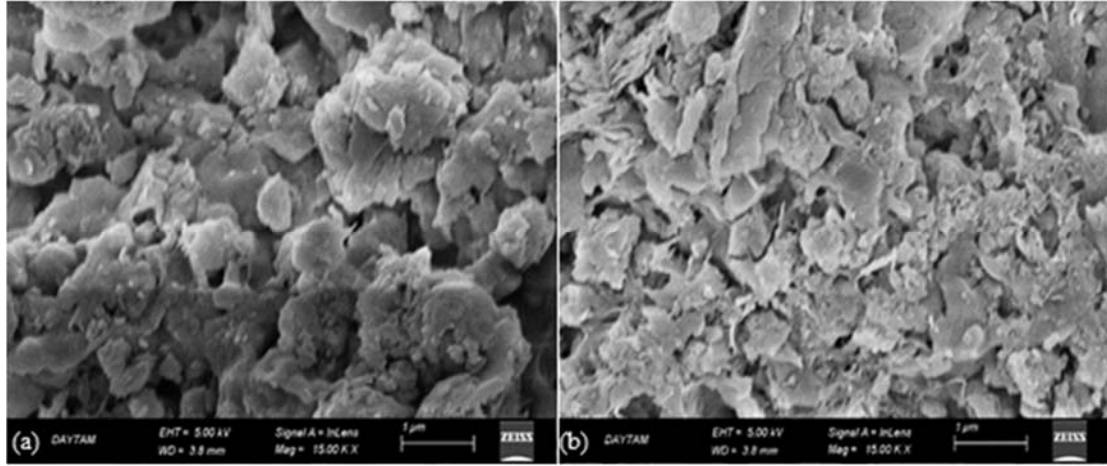
3.5.4. SEM-EDX analizi (SEM-EDX analysis)

Şekil 6'da doğal zeolitin OTC-HCL adsorpsiyonundan önce ve sonra SEM görüntüleri gösterilmiştir. Adsorpsiyon öncesinde doğal zeolit yüzeyi kübik-dairesel partiküllerden oluşmaktadır. Adsorpsiyondan sonra moleküller arası gözenekler azalarak gözenekler arasında, OTC-

HCL'nin adsorbe olduğu görülmektedir. Adsorpsiyondan sonra yüzeyde plakalar veya kenarlı parçacıklarla agregalardan kaynaklanabilecek tek tip olmayan boyut ve şekilde parçacık kümeleri oluşmuştur. Bu sonuç adsorpsiyon sonrasında azalan S_{BET} yüzey alanıyla da doğrulanmaktadır [8]. Doğal zeolitin OTC-HCL adsorpsiyonundan önce ve sonrasında kimyasal bileşimi EDX analizi ile gerçekleştirilmiştir. Tablo 5'te doğal zeolitin ana bileşeninin Si ve Al içerdiği görülmüştür. OTC-HCL adsorpsiyonundan sonra C, N, Cl gibi OTC-HCL'nin moleküler bileşimini doğrulayan yeni elementler elde edilmiştir. Bu durum OTC-HCL'nin yapısında bulunan C=N and C-N bağlarının varlığını göstermektedir. Bu değişiklik, OTC-HCL'nin, hidroksil ve karbonil grupları gibi büyük miktarlarda oksijen içeren fonksiyonel gruplarının adsorpsiyon sonrasındaki zeolit yapısındaki varlığını doğrulamaktadır [22].

Tablo 5. Doğal zeolitin OTC-HCL adsorpsiyonundan önce ve sonra EDX analizi
(EDX analysis of natural zeolite before and after OTC-HCL adsorption)

Element	Adsorpsiyondan önce		Adsorpsiyondan sonra		
	% Ağırlık	% Atomik	Element	% Ağırlık	% Atomik
O	52,95	66,76	O	49,12	62,71
Na	0,0	0,0	Na	0,01	0,01
Mg	0,31	0,26	Mg	0,0	0,0
Al	5,81	4,35	Al	8,33	6,3
Si	37,61	27,01	Si	38,99	28,36
Sr	0,0	0,0	N	0,01	0,02
P	0,67	0,43	C	0,68	1,15
Ca	1,94	0,98	Ca	2,85	1,45
Ba	0,24	0,03	Cl	0,02	0,01
Ti	0,04	0,02			
Mn	0,03	0,01			
Fe	0,039	0,14			



Şekil 6. Doğal zeolitin SEM görüntüleri a. OTC-HCL adsorpsiyonundan önce b. OTC-HCL adsorpsiyonundan sonra (SEM images of natural zeolite a. Before OTC-HCL adsorption b. After OTC-HCL adsorption)

4. Sonuçlar (Conclusions)

OTC-HCL'nin doğal zeolit ile adsorpsiyon davranışı en iyi Freundlich izoterm modeline uymuştur. Bu sonuç, OTC-HCL'nin doğal zeolit yüzeyine multimoleküler düzeyde bağlandığını göstermektedir. Langmuir izotermine göre doğal zeolit için 298 K'de maksimum adsorpsiyon kapasitesi 15,67 mg/g olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık arttıkça maksimum adsorpsiyon kapasitesi artarak, 323 K'de 60,97 mg/g'a yükselmiştir ve adsorpsiyon dengesi endotermik yöne kaymıştır. Freundlich izotermine göre 1/n değeri, 298-323 K için sırasıyla 0-1 arasında hesaplanmıştır. Bu durum sıcaklık arttıkça bağlı adsorpsiyonun azaldığını ve mevcut adsorpsiyon bölgelerinin doyduğunu göstermektedir. Buna göre OTC-HCL'nin doğal zeolit ile adsorpsiyonunu sıcaklıktan büyük ölçüde etkilenerek adsorpsiyonun doğasını değiştirir. Temkin izoterm enerji sabitinin 8 kJ/mol'den küçük olması OTC-HCL'nin doğal zeolit ile adsorpsiyonunun baskın olarak fiziksel olduğunu göstermektedir. Sözde ikinci derece kinetik modelden hesaplanan q_e değerlerinin, ölçülen deneysel değerlere yakın olması sebebiyle adsorpsiyon kinetiğinde sözde ikinci derece kinetik modelin baskın olduğu söylenebilir. Başlangıçtaki sorpsiyon hızının yüksek derişimlerde ve sıcaklığın etkisi ile azalması, zeolit yüzeyinde aktif bağlanma bölgelerinin azalmasından kaynaklanmıştır. Düşük derişimlerde adsorpsiyon kinetiğinin intrapartikül difüzyon modeline uygunluk göstermesi OTC-HCL'nin düşük derişimlerde çözelti yoluyla doğal zeolitin dış yüzeyine difüzyonunu gösterir. Öyle ki 298-323 K'de 80 mg/L'de sınır tabaka kalınlığı artmış film difüzyonuna karşı harici direnç yalnızca adsorpsiyonun ilk aşamasında görülmüştür. Bu durum OTC-HCL derişimi arttıkça zeolit yüzeyindeki bağlanma bölgelerinde rekabet eden moleküller nedeniyle gerçekleşmiş olabilir. OTC-HCL'nin doğal zeolit ile adsorpsiyonu kendiliğinden ve endotermik olarak gerçekleşmiştir. ΔH değerinin 10,238 kJ/mol olarak hesaplanması adsorpsiyonun fiziksel ve zayıf Van der Waals etkileşimleri ile gerçekleştiğini gösterir. S_{BET} yüzey alanının adsorpsiyondan sonra azalması, OTC-HCL'nin doğal zeolit yüzeyine önemli ölçüde kaplandığını göstermektedir. Doğal zeolitin OTC-HCL adsorpsiyonu öncesindeki ve sonrasındaki XRD analiziyle elde edilen pikler, klinoptilolit ve OTC-HCL'nin karakteristik piklerini göstermiştir. SEM analizinde adsorpsiyon öncesinde doğal zeolit yüzeyinin kübik-dairesel formu adsorpsiyon sonrasında kenarlı parçacıklara ve plakalara dönüşmüştür. Böylelikle, OTC-HCL adsorpsiyonuyla moleküller arası gözenek hacmi azalmıştır. EDX analizinde adsorpsiyondan önce doğal klinoptilolit ve adsorpsiyondan sonra ise OTC-HCL'nin yapısında bulunana elementler tespit edilmiştir. Ca, Mg, Na gibi elementlerin adsorpsiyondan önce ve sonra farklı

oranlarda oluşu OTC-HCL'nin doğal zeolit ile adsorpsiyonunda katyon değişim mekanizmasının da etkili olduğunu göstermektedir. Bu çalışma doğal zeolitlerin OTC-HCL'nin adsorpsiyonunda etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir.

Su arıtımında adsorbanların yeniden kullanılabilirliği ekonomik açıdan büyük öneme sahiptir. Bu sebeple bu çalışmada incelenen doğal zeolitle antibiyotik adsorpsiyonu için doğal zeolitlerin ekonomik olarak yeniden kullanılabilirliği desorpsiyon çalışmaları ile daha sonraki çalışmalarda incelenebilir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP/M-764 kodlu proje) tarafından desteklenmiştir. Yazarlar, Deva Holding-İstanbul-Türkiye ve Gordes Zeolite-İzmir-Türkiye tarafından sağlanan antibiyotik ve zeolit için teşekkürlerini bildiriyorlar.

Kaynaklar (References)

1. Manyi-Loh C., Mamphweli S., Meyer E., Okoh A., Antibiotic use in agriculture and its consequential resistance in environmental sources: Potential public health implications, *Molecules*, 23 (4), 795, 2018.
2. Burch K.D., Han B., Pichtel J., Zubkov T., Removal efficiency of commonly prescribed antibiotics via tertiary wastewater treatment, *Environmental Science and Pollution Research*, 26 (7), 6301-6310, 2019.
3. Polianciuc S.I., Gurzau A.E., Kiss B., Ştefan M.G., Loghin F., Antibiotics in the environment: Causes and consequences, *Medicine and Pharmacy Reports*, 93 (3), 231-240, 2020.
4. Huang A., Yan M., Lin J., Xu L., Gong H., Gong H., A review of processes for removing antibiotics from breeding wastewater, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18 (9), 4909, 2021.
5. Gopal G., Alex S.A., Chandrasekaran N., Mukherjee A., A review on tetracycline removal from aqueous systems by advanced treatment techniques, *RSC Advances*, 10 (45), 27081-27095, 2020.
6. Vu T.H., Ngo T.M.V., Duong T.T.A., Nguyen T.H. L., Mai X.T., Pham T.H.N., Le T.P., Tran T.H., Removal of tetracycline from aqueous solution using nanocomposite based on polyanion-modified laterite material, *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2020, 6623511, 2020.
7. Martínez-Olivas A., Torres-Pérez J., Balderas-Hernández P., Reyes-López S.Y., Oxytetracycline sorption onto synthesized materials from hydroxyapatite and aluminosilicates, *Water, Air, and Soil Pollution*, 231 (264), 2020.

8. Lye J.W.P., Saman N., Sharuddin S.S.N., Othman N.S., Mohtar S.S., Noor A.M.M., Buhari J., Cheu S.C., Kong H., Mat H., Removal performance of tetracycline and oxytetracycline from aqueous solution via natural zeolites: An equilibrium and kinetic study, *Clean, Soil, Air, Water*, 45 (10), 1600260, 2017.
9. Yu F., Li Y., Han S., Ma J., Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials, *Chemosphere*, 153, 365-385, 2016.
10. Li M.F., Liu Y.G., Zeng G.M., Liu N., Liu S.B., Graphene and graphene-based nanocomposites used for antibiotics removal in water treatment: A review, *Chemosphere*, 226, 360-380, 2019.
11. Azhar M.R., Abid H.R., Periasamy V., Sun H., Tade M.O., Wang S., Adsorptive removal of antibiotic sulfonamide by UiO-66 and ZIF-67 for wastewater treatment, *Journal of Colloid and Interface Science*, 500, 88-95, 2017.
12. Ersan M., Guler U.A., Acikel U., Sarioglu M., Synthesis of hydroxyapatite/clay and hydroxyapatite/pumice composites for tetracycline removal from aqueous solutions, *Process Safety and Environmental Protection*, 96, 22-32, 2015.
13. Pi S., Li A., Wei W., Feng L., Zhang G., Chen T., Zhou X., Sun H., Ma F., Synthesis of a novel magnetic nano-scale biosorbent using extracellular polymeric substances from *Klebsiella sp. J1* for tetracycline adsorption, *Bioresource Technology*, 245 (Pt A), 471-476, 2017.
14. Santaeufemia S., Torres E., Mera R., Abalde J., Bioremediation of oxytetracycline in seawater by living and dead biomass of the microalga *Phaeodactylum tricornutum*, *Journal of Hazardous Materials*, 320, 315-325, 2016.
15. Zou Y.L., Huang H., Chu M., Lin J.W., Yin D.Q., Li Y.N., Adsorption research of tetracycline from water by HCl-modified zeolite, *Advanced Materials Research*, 573-574, 43-47, 2012.
16. Wu M., Zhao S., Tang M., Jing R., Shao Y., Liu X., Dong Y., Li M., Liao Q., Lv G., Zhang Q., Meng Z., Liu A., Adsorption of sulfamethoxazole and tetracycline on montmorillonite in single and binary systems, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 575, 264-270, 2019.
17. Jannat Abadi M.H., Nouri S.M.M., Zhiyani R., Heydarzadeh H.D., Motavalizadehkakhy A., Removal of tetracycline from aqueous solution using Fe-doped zeolite, *International Journal of Industrial Chemistry*, 10 (4), 291-300, 2019.
18. Guo Y., Huang W., Chen B., Zhao Y., Liu D., Sun Y., Gong B., Removal of tetracycline from aqueous solution by MCM-41-zeolite A loaded nano zero valent iron: Synthesis, characteristic, adsorption performance and mechanism, *Journal of Hazardous Materials*, 339, 22-32, 2017.
19. de Sousa D.N.R., Insa S., Mozeto A.A., Petrovic M., Chaves T.F., Fadini P.S., Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of antibiotics from aqueous solutions onto powdered zeolites, *Chemosphere*, 205, 137-146, 2018.
20. Okur M., Eslek Koyuncu D.D., The evaluation of hydroxyapatite synthesized from waste eggshell in the adsorption of Remazol N.Blue RGB dye, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (1), 419-430, 2020.
21. Huang L., Sun Y., Wang W., Yue Q., Yang T., Comparative study on characterization of activated carbons prepared by microwave and conventional heating methods and application in removal of oxytetracycline (OTC), *Chemical Engineering Journal*, 171 (3), 1446-1453, 2011.
22. Li N., Zhou L., Jin X., Owens G., Chen Z., Simultaneous removal of tetracycline and oxytetracycline antibiotics from wastewater using a ZIF-8 metal organic-framework, *Journal of Hazardous Materials*, 366, 563-572, 2019.
23. de Farias Silva C.E., da Gama B.M.V., da Silva Gonçalves A.H., Medeiros J.A., de Souza Abud A.K., Basic-dye adsorption in albedo residue: Effect of pH, contact time, temperature, dye concentration, biomass dosage, rotation and ionic strength, *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 32 (6), 351-359, 2020.
24. Wang Y., Gong S., Li Y., Li Z., Fu J., Adsorptive removal of tetracycline by sustainable ceramsite substrate from bentonite/red mud/pine sawdust, *Scientific Reports*, 10, 2960, 2020.
25. Cerit A., Using polyaniline/walnut shell waste composites for removal of methylene blue from wastewater, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36 (4), 1801-1815, 2021.
26. 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 (Pt A), 266-273, 2017.
27. Bayat M., Javanbakht V., Esmaili J., Synthesis of zeolite/nickel ferrite/sodium alginate bionanocomposite via a co-precipitation technique for efficient removal of water-soluble methylene blue dye, *International Journal of Biological Macromolecules*, 116, 607-619, 2018.
28. Chang J., Ma J., Ma Q., Zhang D., Qiao N., Hu M., Ma H., Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄/activated montmorillonite nanocomposite, *Applied Clay Science*, 119 (Pt 1), 132-140, 2016.
29. Yu B., Bai Y., Ming Z., Yang H., Chen L., Hu X., Feng S., Yang S., Adsorption behaviors of tetracycline on magnetic graphene oxide sponge, *Materials Chemistry and Physics*, 198, 298-290, 2017.
30. Yu R., Yu X., Xue B., Liao J., Zhu W., Fu J., Adsorption of oxytetracycline from aquaculture wastewater by modified carbon nanotubes: Kinetics, isotherms and thermodynamics, *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 29 (1), 28-38, 2021.
31. Juengchareonpoon K., Boonamnuayvitaya V., Wanichpongpan P., Kinetics and isotherms of oxytetracycline adsorption on β -cyclodextrin/carboxymethylcellulose hydrogel films, *Aquaculture Research*, 50 (11), 3412-3419, 2019.
32. Mersin G., Açıkel Ü., Levent M., Efficient adsorption of Basic Blue 41 from textile wastewaters by natural and magnetically modified Manisa-Gördes clinoptilolite, *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 169, 108632, 2021.
33. Andrade C.A., Zambrano-Intriago L.A., Oliveira N.S., Vieira J.S., Quiroz-Fernández L.S., Rodríguez-Díaz J.M., Adsorption behavior and mechanism of oxytetracycline on rice husk ash: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics of the process, *Water, Air, and Soil Pollution*, 231 (103), 2020.
34. Algothmi W.M., Bandaru N.M., Yu Y., Shapter J.G., Ellis A. V., Alginate-graphene oxide hybrid gel beads: An efficient copper adsorbent material, *Journal of Colloid and Interface Science*, 397, 32-38, 2013.
35. Wang C.T., Chou W.L., Chung M.H., Kuo Y.M., COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode, *Desalination*, 253 (1-3), 129-134, 2010.
36. Li Y., Du Q., Liu T., Sun J., Jiao Y., Xia Y., Xia L., Wang Z., Zhang W., Wang K., Zhu H., Wu D., Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto graphene, *Materials Research Bulletin*, 47 (8), 1898-1904, 2012.
37. Song Y., Sackey E.A., Wang H., Wang H., Adsorption of oxytetracycline on kaolinite, *PLoS One*, 14 (11), e0225335, 2019.
38. Eniola J.O., Kumar R., Mohamed O.A., Al-Rashdi A.A., Barakat M.A., Synthesis and characterization of CuFe₂O₄/NiMgAl-LDH composite for the efficient removal of oxytetracycline antibiotic, *Journal of Saudi Chemical Society*, 24 (1), 139-150, 2020.
39. Wang D., Xu H., Yang S., Wang W., Wang Y., Adsorption property and mechanism of oxytetracycline onto willow residues, *International Journal of Environmental Research And Public Health*, 15 (1), 8, 2017.
40. Büyükada M., Kinetic and thermodynamic investigation of removal of different model dyes using hazelnut shells, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34 (4), 2033-2044, 2019.
41. Edet U.A., Ifealebuegu A.O., Kinetics, isotherms, and thermodynamic modeling of the adsorption of phosphates from model wastewater using recycled brick waste, *Processes*, 8 (6), 665, 2020.
42. Kragović M., Daković A., Marković M., Krstić J., Gatta G.D., Rotiroti N., Characterization of lead sorption by the natural and Fe(III)-modified zeolite, *Applied Surface Science*, 283, 764-774 2013.
43. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol J., Sing K.S.W., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 87 (9-10), 1051-1069, 2015.
44. Yudha S., Adfa M., Falahudin A., Eco-friendly coating of natural zeolite with metallic gold, and characterization of the resulting products, *Oriental Journal of Chemistry*, 34 (1), 532-537, 2018.
45. Rahmani F., Haghghi M., Amini M., The beneficial utilization of natural zeolite in preparation of Cr/clinoptilolite nanocatalyst used in

- CO₂-oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 31, 142-155, 2015.
46. Thangadurai S., Abraham J.T., Srivastava A.K., Moorthy M.N., Shukla S.K., Anjaneyulu Y., X-ray powder diffraction patterns for certain β -lactam, tetracycline and macrolide antibiotic drugs, *Analytical Sciences*, 21 (7), 833-838, 2005.
 47. Bueno M.S., Miñambres G.G., Bongioanni A., Chattah A.K., Aiassa V., Longhi M.R., Garnero C., Exploring solid forms of oxytetracycline hydrochloride, *International Journal of Pharmaceutics*, 585, 119496, 2020.
 48. Mohseni-Bandpi A., Al-Musawi T.J., Ghahramani E., Zarrabi M., Mohebi S., Vahed S.A, Improvement of zeolite adsorption capacity for cephalixin by coating with magnetic Fe₃O₄ nanoparticles, *Journal of Molecular Liquids*, 218, 615-624, 2016.
 49. Humelnicu I., Băiceanu A., Ignat M.E., Dulman V., The removal of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics, *Process Safety and Environmental Protection*, 105, 274-287, 2017.
 50. Nosrati R., Olad A., Nofouzi K., A self-cleaning coating based on commercial grade polyacrylic latex modified by TiO₂/Ag-exchanged-zeolite-A nanocomposite, *Applied Surface Science*, 346, 543-553, 2015.
 51. Chakarova K., Hadjiivanov K., FTIR study of N₂ and CO adsorption on H-D-FER, *Microporous and Mesoporous Materials*, 177, 59-65, 2013.
 52. Samarghandi M.R., Al-Musawi T.J., Mohseni-Bandpi A., Zarrabi M., Adsorption of cephalixin from aqueous solution using natural zeolite and zeolite coated with manganese oxide nanoparticles, *Journal of Molecular Liquids*, 211, 431-441, 2015.

