T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

MANYETİK NANOPARTİKÜL SENTEZİYLE ÜRETİLEN ADSORBAN İLE SUCUL ORTAMDAN AMOKSİSLİN VE TETRASİKLİN İLAÇ ETKEN MADDELERİNİN GİDERİMİ

Hazırlayan
Doaa Hussein Hasan HASAN

Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Hamdi MIHÇIOKUR

Yüksek Lisans Tezi

Ocak 2021
KAYSERİ

T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

MANYETİK NANOPARTİKÜL SENTEZİYLE ÜRETİLEN ADSORBAN İLE SUCUL ORTAMDAN AMOKSİSİLİN VE TETRASİKLİN İLAÇ ETKEN MADDELERİNİN GİDERİMİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Hazırlayan
Doaa Hussein Hasan HASAN

Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Hamdi MIHÇIOKUR

Ocak 2021
KAYSERİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

DOAA HUSSEIN HASAN HASAN

“Manyetik Nanopartikül Senteziyle Üretilen Adsorban İle Sucul Ortamdan Amoksisilin Ve Tetrasiklin İlaç Etken Maddelerinin Giderimi ” adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan	**Danışman**
Doaa Hussein Hasan HASAN	Dr.Öğr. Üyesi Hamdi MIHÇIOKUR

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Başkanı

Prof. Dr. Oktay ÖZKAN

Dr. Öğr. Üyesi Hamdi MIHÇIOKUR danışmanlığında **Doaa Hussein Hasan HASAN** tarafından hazırlanan **"Manyetik Nanopartikül Senteziyle Üretilen Adsorban İle Sucul Ortamdan Amoksisilin Ve Tetrasiklin İlaç Etken Maddelerinin Giderimi "** adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Çevre Mühendisliği** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

21/01/2021

JÜRİ:

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Hamdi MIHÇIOKUR
Üye : Dr. Öğr. Üyesi Şükrü Taner AZGIN
Üye : Dr. Öğr. Üyesi Hamdi MURATÇOBANOĞLU
ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun ……...… tarih ve ……..……sayılı kararı ile onaylanmıştır.

……. /……../ ……

Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Öncelikle, çalışmalarım süresince bana sabır, yardım, rehberlik ve destek gösterdiği için saygıdeğer hocam Dr. Öğr. Üyesi Hamdi MIHÇIOKUR ‘a en içtin teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunuyorum.

Erciyes Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı saygıdeğer hocam Prof. Dr. Oktay ÖZKAN ‘a ve Bölümdeki diğer saygın hocalarıma teşekkür ederim.

Fikir ve bilgi paylaşımı, yardım ve manevi destekleri için sevgili arkadaşlarım Moath Ibrahim ALOBAIDY ‘a, Hatice DAL ‘a ve Mehmet SOYLU ‘ya çok teşekkür ederim.

Hayatımın başlangıcından bugüne kadar beni büyüten, eğitim hayatımda ve manevi olarak da beni destekleyen sevgili anneme ve babama teşekkürlerimi sunarım.

Eğitimime devam etmem için beni cesaretlendiren sevgili kardeşlerime de çok teşekkür ederim.

Doaa Hussein Hasan HASAN

Ocak 2021, KAYSERİ

MANYETİK NANOPARTİKÜL SENTEZİYLE ÜRETİLEN ADSORBAN İLE SUCUL ORTAMDAN AMOKSİSİLİN VE TETRASİKLİN İLAÇ ETKEN MADDELERİNİN GİDERİMİ

Doaa Hussein Hasan HASAN

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2021
Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Hamdi MIHÇIOKUR

ÖZET

Bu tezde, amoksisilin (AMX) ve tetrasiklin (TCN) ilaç etken maddelerinin sentezlenen manyetit nanopartiküller (Fe_3O_4) adsorban materyali kullanılarak sulu çözeltilerden adsorpsiyonu incelenmiştir. PH, karıştırma hızı, temas süresi, sıcaklık ve adsorban miktarı gibi operasyonel koşullarının adsorpsiyon sürecine etkisi her bir ilaç etken maddesi için araştırılmıştır. Ek olarak, adsorban materyalin sülfürik asit (H_2SO_4) ve sodyum hidroksit (NaOH) kimyasal aktivasyon ajanları ile modifikasyonunun etkisi test edilmiştir. Sonuçlar, her iki ilaç etken maddesi için optimum PH (2-4), temas süresi (30-60 dakika), sıcaklık (35ºC), ve (1) gram adsorban materyalden aralığında olduğunu göstermiştir. Elde edilen sonuçlara göre, sentezlenen manyetik (Fe3O4) nanopartikül adsorban maddesi ile amoksisilin ve oksitetrasiklin için sırasıyla %63 ve %77 giderme verimi elde edilmiştir. Ayrıca, her iki ilaç etken maddesi için en yüksek adsorpsiyon verimi, NaOH ile aktive edilen manyetit (Fe_3O_4) nano-adsorban materyalden elde edilmiştir (amoksisilin ve tetrasiklin için sırasıyla %80 ve %85). Her iki ilaç etken maddesi için termodinamik parametrelerin sonuçları, adsorpsiyon reaksiyonunun endotermik tipte olduğu ortaya çıkmıştır. Etken maddeleri için adsorpsiyon izotermleri, Langmuir izoterm modeli ile daha uyumlu olduğu, kinetik veriler ise yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile uyumlu olduğu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Amoksisilin, Tetrasiklin, Adsorpsiyon, Manyetit nanopartikül

REMOVAL OF AMOXICILLIN AND TETRACYCLINE DRUG ACTIVE SUBSTANCES FROM AQUATIC ENVIRONMENT BY ADSORBENT PRODUCED FROM SYNTHESISED MAGNETIC NANOPARTICLE

Doaa Hussein Hasan HASAN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences
Master Thesis, January 2021
Supervisor: Dr. Hamdi MIHÇIOKUR

ABSTRACT

In this thesis, the adsorption of amoxicillin (AMX) and tetracycline (TCN) drug active substances from aqueous solutions using synthesized magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) adsorbent material was studied. The effect of operation conditions such as PH, stirring speed, contact time, temperature, and adsorbent amount on adsorption process was investigated for each drug active substance. In addition the effect of modification of adsorbent material with sulphuric acid (H_2SO_4) and sodium hydroxide (NaOH) chemical activation agents were teste. The results showed that the optimum conditions for both two drug active substances were in the range of PH (2-4), contact time (30-60 minute), temperature (35^oC) and (1) gram of adsorbent material. According to the results, the removal efficiency of 63% and 77% were achieved for amoxicillin and oxytetracycline respectively by synthesised magnetic (F_3O_4) nanoparticles adsorbent material. Moreover, the highest adsorption efficiency for both drug active substances was obtained from magnetite (Fe_3O_4) Nano-adsorbent material activated with NaOH (80% and 85% for amoxicillin and oxytetracycline respectively). The results of thermodynamic parameters for both two drug active substance appeared that the adsorption reaction is from endothermic type. The adsorption isotherms for drug active substances showed more compatible with Langmuir isotherm model, while the kinetic data fitted with pseudo-second order kinetic model.

Keywords: Amoxicillin, Tetracycline, Adsorption, Magnetite nanoparticle

İÇİNDEKİLER

MANYETİK NANOPARTİKÜL SENTEZİYLE ÜRETİLEN ADSORBAN İLE SUCUL ORTAMDAN AMOKSİSİLİN VE TETRASİKLİN İLAÇ ETKEN MADDELERİNİN GİDERİMİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK iii
KABUL VE ONAY iv
TEŞEKKÜR v
ÖZET vi
ABSTRACT vii
İÇİNDEKİLER viii
KISALTMALAR xii
TABLOLAR LİSTESİ xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ xiv
GİRİŞ 1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1 Problem Durumu 4
1.2. Antibiyotik Hakkında Genel Bilgiler 6
1.2.1. Türkiye'de Antibiyotik Tüketimi 10
1.2.2. Amoksisilin Hakkında Genel Bilgiler 10
1.2.3. Tetrasiklin (TC) Hakkında Genel Bilgiler 12
1.4 Antibiyotik İçeren Atıksuların Arıtılması 14
1.5 Adsorpsiyon 15

1.5.1 Adsorpsiyon Türleri 16

1.5.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler 18

1.5.3. Adsorpsiyon Kinetiği 20

1.5.4 Adsorpsiyon İzotermleri 21

1.5.5. Adsorpsiyon Termodinamiği 24

1.5.6. Adsorban Türleri 25

1.6 İlaç Etken Maddeleriyle İlgili Bazı Çalışmalar 27

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar 32

2.1.1. Kullanılan Kimyasallar 32

2.1.2. Kullanılan Cihazlar 33

2.2. Manyetit (Fe_3O_4) Nano-Adsorban Materyalin Sentezlenmesi 36

2.2.1. Sentezlenen Manyetit (Fe_3O_4) Nano-Adorban Materyalinin Sülfürik Asit (H_2SO_4) ve Sodyum Hidroksit (NaOH) Kimyasal Aktivasyon Ajanları ile Modifikasyonu 37

2.3. İlaç Çözeltilerinin Hazırlanması 38

2.4. Adsorpsiyon Çalışmaları 38

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Manyetit (Fe_3O_4) Nano-Adsorban Materyalin Kullanılarak Adsorpsiyon İşlemi ile İlaç Etkin Maddelerinin Giderimi için Deneysel Verilerin Sonuçları . 40

3.1.1. PH Değişiminin Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi 40

3.1.2. Karıştırma Hızının Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi 41

3.1.3. Temas süresinin Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi 42

3.1.4. Sıcaklığın Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi 43

3.1.5. Adsorban Miktarının Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi 44

3.1.6. Manyetit (Fe_3O_4) Nano-Adsorban Materyalının Sülfürik Asit (H_2SO_4) ve Sodyum Hidroksit (NaOH) Kimyasal Aktivasyon Ajanları ile Modifikasyonu Adsorpsiyon Sürecine Etkisi 45

3.2. Adsorpsiyon İzoterm Modellerinin Uygulanması 46

3.2.1. Amoksisilin İlaç Etken Maddesi İçin İzoterm Modelleri 46

3.2.2. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi İçin İzoterm Modelleri 48

3.3. Kinetik Modelleme 49

3.3.1. Amoksisilin ilaç etken maddesi için Adsorpsiyon Kinetik Modelleri 49

3.3.2. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi İçin Adsorpsiyon Kinetik Modelleri 50

3.4. Adsorpsiyon Termodinamiği 52

3.4.1. Amoksisilin İlaç Etken Maddesi İçin Adsorpsiyon Termodinamiği 52

3.4.2. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi İçin Adsorpsiyon Termodinamiği. 52

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ ve ÖNERİLER

4.1. Adsorpsiyon Sürecine Etkileyen Faktörler 54

4.1.1. pH'ının Adsorpsiyon Sürecine Etkisi..... 54

4.1.2. Karıştırma Hızının Adsorpsiyon Sürecine Etkisi 54

4.1.3. Temas Süresinin Adsorpsiyon Sürecine Etkisi 55

4.1.4. Sıcaklığının Adsorpsiyon Sürecine Etkisi 55

4.1.5. Adsorban Madde Miktarının Adsorpsiyon Sürecine Etkisi..... 56

4.1.6. Manyetit (Fe_3O_4) Nano-Adsorban Materyalinin Sülfürik Asit (H_2SO_4) ve Sodyum Hidroksit (NaOH) Kimyasal Aktivasyon Ajanları ile Modifikasyonu Adsorpsiyon Sürecine Etkisi 56

4.2. Adsorpsiyon izotermleri 56

4.3. Adsorpsiyon Kinetiği..... 58

4.4. Adsorpsiyon Termodinamiği 59

KAYNAKÇA..... 61

ÖZGEÇMİŞ..... 71

KISALTMALAR

Sembol	Anlamı
AAT	Atıksu Arıtma Tesisi
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AC	Activated Carbon
AMX	Amoxicillin
ARB	Antibiotic Resistance Bacteria
ARGs	Antibiotic Resistance Genes
CIPRO	Ciprofloxacin
CNTs	Carbon Nanotubes
LEV	Levofloxacin
Log KOW	Oktanol-Su Ayrılım Katsayısı
M-GNPs	Magnetic Graphene Nanoplatel
NPs	Nanoparticles
pH	Power of Hydrogen
RIF	Rifampicin
RM	Red Mud
RPM	Rotate Per Minute
SPION	Super Paramagnetic İron Oxide Nanoparticles
TC	Tetracycline
UN	European Union
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV-Vis	Ultraviolet- Visible Spectroscopy
WHO	World Health Organization

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1. Farklı su ortamlarında ilaç etken maddelerinin konsantrasyonu [24] 6
Tablo 2. Amoksisilinin Fiziksel özellikleri ve Kimyasal Tanımlayıcı bilgileri [41]. 12
Tablo 3. Tetrasiklin ailesinin antibiyotiklerin çevresel konsantrasyonu [46] 13
Tablo 4. Tetrasikilininin fiziksel özellikleri ve kimyasal tanımlayıcı bilgileri [51] 14
Tablo 5. Farklı arıtma yöntemleriyle antibiyotik kirleticilerin uzaklaştırılması [52] 15
Tablo 6. Her Bir İlaç Etken Maddeleri için NaOH ve H_2SO_4 ile Modifikasyon Edilmiş Adsorban Materyalden Elde Edilen Adsorpsiyon Verimi Sonuçları 46
Tablo 7. Amoksisilin İlaç Etken Maddesi için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri 47
Tablo 8. Oksitetrasiklin İlaç Etken maddesi için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri 48
Tablo 9. Amoksisilin İlaç Etken Maddesi İçin Kinetik Parametrelerini 50
Tablo 10. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi İçin Kinetik Parametrelerini 51
Tablo 11. Amoksisilin İlaç Etken Maddesi İçin Adsorpsiyon Termodinamiğinin Sabitleri 52
Tablo 12. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi İçin Adsorpsiyon Termodinamiğinin Sabitleri 53
Tablo 13. İlaç Etken Maddeleri İçin R_L Değeri 57

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Çevrede antibiyotik kaynakları ve yolları [30] 9
Şekil 2. Adsorpsiyon işleminin şematiği 16
Şekil 3. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Şematiği 17
Şekil 4. UV-Visible spektrofotometre cihazı 33
Şekil 5. PH metre cihazı 34
Şekil 6. Çalkalayıcı cihazı 34
Şekil 7. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı 35
Şekil 8. Analitik hassas tartı 35
Şekil 9. Etüv cihazı 36
Şekil 10. Sentezlenen manyetit (Fe_3O_4) nanopartikülleri 37
Şekil 11. NaOH ve H_2SO_4 çözeltileri ile yıkandıktan sonra manyetit (Fe_3O_4) nanopartikülleri 38
Şekil 12. Amoksisilin İlaç etken maddesi için pH'ın Giderim Verimine Etkisi 41
Şekil 13. Oksitetrasiklin İlaç etken maddesi için pH'ın Giderim verimine Etkisi 41
Şekil 14. Amoksisilin İlaç Etken Maddesi İçin Karıştırma Hızının Giderim Verimine Etkisi 42
Şekil 15. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi İçin Karıştırma Hızının Giderim Verimine Etkisi 42
Şekil 16. Amoksisilin İlaç Etken Maddesi İçin Temas Süresinin Giderim Verimine Etkisi 43
Şekil 17. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi için Temas Süresinin Giderim Verimine Etkisi 43
Şekil 18. Amoksisilin İlaç Etken Maddesi İçin Sıcaklığının Giderim Verimine Etkisi . 44
Şekil 19. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi İçin Sıcaklığının Giderim Verimine Etkisi 44
Şekil 20. Amoksisilin İlaç Etken Maddesi İçin Adsorban Miktarının Giderim Verimine Etkisi 45
Şekil 21. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi İçin Adsorban Miktarının Giderim Verimine Etkisi 45
Şekil 22. Amoksisilin İlaç Etken Maddesi için Langmuir izoterm modeli 47

Şekil 23. Amoksisilin ilaç etken maddesi için Freundlich izoterm modeli..... 47
Şekil 24. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi İçin Langmuir İzoterm Modeli 48
Şekil 25. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi İçin Freundlich İzoterm Modeli..... 48
Şekil 26. Amoksisilin İlaç Etken Maddesi İçin Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli 49
Şekil 27. Amoksisilin İlaç Etken Maddesi İçin Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli 50
Şekil 28. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi İçin Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli 51
Şekil 29. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi İçin Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli 51
Şekil 30. Amoksisilin İlaç Etken Maddesi İçin Entalpi Ve Entropi Değerlendirmesi ... 52
Şekil 31. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi İçin Entalpi Ve Entropi Değerlendirmsi . 53

GİRİŞ

Su yaşamın kaynağıdır, tüm canlılar hayatta kalabilmek için suya ihtiyaç duyarlar. İnsan için su kullanımı, örneğin evlerde, tarımda ve sanayide insanın faaliyetleri ile bağlantılıdır [1]. Su kirliliği, su kalitesinde bozulmaya ve ekosistem üzerinde olumsuz etkilere neden olan su bileşenlerine yeni madde veya bileşiklerin girmesi olarak tanımlanabilir [2]. Bir yüzey suyu çeşitli kaynaklardan kirletilebilir, örneğin kimyasal içerikli sanayi atıksuları, tarımsal atıksular, hastane atıksuları ve evsel atıksularının su yüzeyine deşarjı gibi. Kirli sular sadece sudaki organizmalar için değil, aynı zamanda bitkiler, hayvanlar ve insanlar için de olumsuz bir etkiye neden olur [3]. Çevreyi, suda yaşayan organizmaların, hayvanların ve insanların sağlığını korumak için tosik kimyasal kirleticiler içeren atık suların yeterli bir şekilde arıtılması gerekir [4].

Son zamanlarda sucul ortamlarda (yüzey suyu ve yeraltı suyu) ve toprakta mikro kirleticilerin ortaya çıkması, dünya çapında araştırmacıların dikkatini çeken bir su kirliliği türü haline gelmiştir. Yüzeye çıkan kirleticiler olarak da bilinen mikro kirleticiler, farmasötik ve kişisel bakım ürünleri, hormonlar, tarımsa gübre ve endüstride kullanılan kimyasal bileşikler gibi insan aktivitesinden oluşan maddelerden oluşur. Ortaya çıkan kirleticiler, sucul mikroorganizmalar üzerinde olumsuz etkiye neden olabilen insan aktivitesi nedeniyle su yüzeyine büyük oranda günlük deşarj edilir [5]. Su kirleticilerin sucul ortamlar girmesinin başka kaynakları da vardır, arıtmak için aktarılan evsel atık suların içerdiği mikro kirleticilerin depolama ve yeraltı tanklarından (kanalizasyon) sızması gibi [1].

Küresel olarak insan nüfusu büyüme hızı ve yeni ilaçların ve kişisel bakım ürünlerinin üretimi yıllar içinde arıtma eğilimindedir ve bu nedenle mikro kirleticilerin sulara deşarj oranının artmasına neden olmaktadır. Mikro kirleticiler sucul ortamlarda genellikle $ng.L^{-1}$ ila $\mu g.L^{-1}$ arasında değişen çok düşük konsantrasyonlarda bulunmasına rağmen, Avrupa Birliği (UN) günler geçtikçe su ortamında artan mikro kirletici

konsantrasyonları konusunda ve sulara deşarj hakkında, özel kurallar ve düzenlemeler uygulamıştır. Avrupa Birliği (UN) gibi Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) da sudaki miktarlarını düşürmek ve sudaki yaşam ve diğer canlı organizmalar için tehlikeli olma olasılığını minimize etmek için bazı organik mikro kirleticileri [6].

Şimdiye kadar bu mikro kirleticilerin deşarjı ile ilgili kurallar ve sınır kriterleri yoktur [1]. Sulu ortamdaki düşük mikro kirleticilerin konsantrasyonu, geleneksel atık su arıtma tesislerinin birincil ve ikincil arıtma yöntemleriyle tespit edilmesini ve arıtılmasını zorlaştırır. Kimyasal madde içeren atık sular genellikle aerobik ve anaerobik kullanılarak arıtılır. Sularda bulunan organik mikro kirleticileri uzaklaştırmak için birincil ve ikincil arıtma yöntemleri yaygın olarak uygulansa da, arıtmadan sonra bu bileşiklerin hala eser konsantrasyonda görülmüştür. Bu nedenle, bu kirleticilerin giderilmesinde en iyi verimin elde edilmesi için üçüncül arıtımı gereklidir [5, 7]. Çeşitli mikro kirletici türleri arasında, farmasötik bileşikler, su alanında önemli bir mikro kirletici kaynağı olarak bulunurlar. Farmasötik bileşikler su kütlelerine hastane, ev ve ilaç imalat sanayi kaynakları gibi çeşitli kaynaklardan girer [6].

ABD, Avrupa ve dünya sularda tespit edilen en yaygın ilaç bileşikleri antibiyotikler, endokrin bozucular, kozmetik ürünler ve kişisel bakım ürünleridir. Su alanındaki farmasötik bileşiklerin çevresel risk değerlendirmesi hakkında çeşitli çalışmalar yapılmıştır ve sonuçlar, farmasötiklerin biyoaktif bileşikler olduğunu ve su organizmalarında olumsuz etkilere neden olabileceğini bildirmiştir [8].

Atık su arıtma tesislerinde ve içme suyu arıtma tesislerinde kullanılan kimyasal bileşikler ve reaktifler sonucunda sularda eser miktarda hümik veya fulvik asit gibi organik asitler bulunur. Su kütlelerinde organik asitlerin varlığı, suyun PH'ını arttırmaya ve aynı zamanda mikro kirleticilerin birbirleriyle bağlanmasına yardımcı olur. Mikro kirleticilerin, hayvan ve çevreye zararlı etkileri nedeniyle, en çevresel riskli kirleticilerden biri olarak kabul edilmektedir [9].

Genellikle mikro kirleticiler su ortamında zayıf bir şekilde parçalanırlar ve ayrıca bu bileşikler lipitler de uzun sürede çözünür, sudaki organizmaların yağ dokusunda biyolojik olarak birikmesini kolaylaştırarak zehirlenme ve besin zincirine girme gibi sucul yaşam üzerinde çeşitli olumsuz etkilere neden olur. Ek olarak, mikro kirletici bileşikler sudaki organizmalar üzerinde biriktiğinde, organizma dokusunda metabolize olabilir ve bu

bileşiklerin miktarı ve çevreye olan toksik etkilerinin artmasına neden olabilir [3, 10]. Ayrıca, mikro kirleticilerin bebek sağlığı, kanser hastalığı, diyabet, üreme oranında azalma ve doğum kusurları gibi insan sağlığı üzerinde çeşitli olumsuz etkileri vardır. Bu kirleticilerin sucul ortama sürekli deşarjı, bazı organizmalarda antibiyotik direncini de teşvik edebilir ve böylece tedavi süreçlerinin karmaşıklığının artmasına neden olabilir [1].

Dahası, su kaynağındaki mikro kirletici miktarının artması, içme amacıyla aynı zamanda sanayi faaliyeti ve tarım uygulamaları gibi insan faaliyetlerinin birçoğu için kullanılan temiz su miktarını sınırlandırmaya yol açacaktır [11]. Mikro kirleticilerin, insan, hayvan ve suda yaşayan organizmalar üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle, adsorpsiyon, membran bazlı yöntemler ve ileri oksidasyon teknolojileri gibi fizikokimyasal arıtma teknolojileri uygun bir arıtma mekanizması ile arıtılması gereklidir [1].

Tez çalışmasında literatürü incelenirken, birçok çalışmanın, mikro kirletici türü olarak farmasötiklerin sucul ortam üzerindeki etkisine ve onu su kütlelerinden giderilme mekanizmalarına odaklandığı görülmüştür. Son zamanlarda, antibiyotiklerin dünya çapında en çok kullanılan ilaç türlerinden biri olduğu olduğu kabul edilmiştir. Farklı antibiyotik türleri arasında Amoksisilin ve tetrasiklin, yüksek kullanım oranları nedeniyle çalışmak üzere seçilmiştir.

Tezin Motivasyonu: Günümüzde çevremizin doğal kaynaklarının korunması ve sürdürülebilir bir çevre için konvansiyonel atıksu arıtma yöntemleriyle arıtılamadan ya da oldukça düşük oranlarda arıtılarak çıkan suların, çeşitli yüzeysel su kaynaklarına verilerek mikro kirleticilerin ekosistemde zincire katılması büyük bir tehdit içermektedir. Bu çalışma ile çevresel açıdan oldukça riskli olan antibiyotik türü mikro kirleticilerden amoksisilin ve tetrasiklin etken maddelerinin, ortalama maliyet ve yüksek giderim verimine sahip adsorpsiyona dayalı uygulanabilir giderim metodu geliştirilmesi. Ayrıca yenilikçi modifiye adsorban ile giderim verimi incelenerek literatüre katkı sağlanması planlanmaktadır.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1 Problem Durumu

Farmasötikler, insan ve hayvan hastalıklarını tedavi etmek için kullanılan kimyasal bileşiklerdir, örneğin antibiyotikler, hormonlar, anti-enflamatuarlar, insanlar için merkezi sinir sistemi ilaçları ve hayvan hastalar için veteriner bileşikleri gibi [5]. Dünya çapında binlerce tondan fazla ilaç bileşiği insan ve veteriner tıbbı endüstrisinde kullanılmaktadır ve uygulanmaktadır [12]. Son yıllarda, dünya nüfusunun artması, yaşlanan nüfus ve yeni ilaçların ve kişisel ürünlerin icadı nedeniyle ilaç bileşiklerinin tüketimi hızla artmaktadır [13]. Farmasötik bileşikler ve kişisel bakım ürünleri, organik yapıda bir çeşit mikro kirleticilerdir ve bu kirleticilerin birçoğunun, toprak, yüzey suyu ve yeraltı sularında bulunduğu belirtilmiştir [14, 15]. Farmasötik bileşiklerin yüzey suyu ve yeraltı suyu gibi sucul ortamlarda tespit edilen konsantrasyonları genellikle $ng.L^{-1}$ ila $\mu g.L^{-1}$ arasındadır [16].

Farmasötik bileşiklerin sucul ortamlara girmesinin başlıca yolu şunlardır:

1- Bir tüketimden ve insan vücudunda kısmen parçalandıktan sonar idrar ve dışkı kaynağından evsel atık su olarak AAT'lere boşaltılır ve daha sonara, konvansiyonel atık su arıtma tesislerinde ilaç bileşiklerinin tamamen giderilmemesi ve biyolojik olarak parçalanamaması nedeniyle atık su arıtma tesisleri aracılığıyla sucul ortamlara girer.

2- Hastane ve ilaç endüstrisinden kaynaklı atık sularının yanlış arıtılması ve bertarafı [5, 17].

Veterinerlik ürünleri ayrıca su kirliliğine neden olacak şekilde yeraltı suyuna dökülecek ve ulaşacak olan tarım ve su ürünleri (balık yetiştiriciliği) için kullanılan tarım gübresi

gibi farklı yollarla su ortamına girmektedir [5, 18]. Farmasötik bileşikler AAT'lerde konvansiyonel biyolojik arıtma ünitesi vasıtasıyla tamamen elimine edilemez ve bu bileşiklerin su ortamına deşarjı nedeniyle, küçük bir kısmı sudaki yaşamda (mekânsal balıklar, algler ve bakteriler) olumsuz biyolojik etkiye (örneğin Eko toksikolojik etkiler) neden olabilecek ekolojik faktörler (örneğin ışık, PH) yoluyla düşük konsantrasyonda bile ayrışmaya maruz kalırlar [19, 17].

Sucul ortamda farmasötik bileşikler, sucul organizmalar üzerinde olumsuz etkilere neden olabilir örneğin, biyolojik tepkilerin bozulması, tuzluluk, karbon dioksit, PH ve bikarbonat seviyeleri gibi ve ayrıca mikroorganizmaların boyut, şekil ve yapısında değişikliklere neden olabilir. Ek olarak, ilaç aktif maddesinin toksik etkisi, balıkların hormonal sisteminde olumsuz değişikliklere neden olur ve bu da fizyolojik fonksiyonları etkiler. Ayrıca, deniz ortamlarında farmasötik kimyasal bileşiklerin varlığı, anti bakteriyel dirence yol açar ve aynı zamanda sucul türlerin popülasyon büyüme oranını ve biyolojik çeşitliliğini azaltır [20, 21].

Farmasötikler diğer kimyasal mikro kirleticilere göre daha tehlikeli olabilir, çünkü mikroorganizmaların dokuları üzerinde biriken ve böylece sudaki yaşam için zararlı olan lipofilik özelliklere sahip birçok karmaşık ve toksik kimyasal maddeden oluşurlar. İlaçlar, Nano filtrasyon, ters ozmoz, iyonizasyon ve adsorpsiyon dahil olmak üzere çeşitli mekanizmalar ile su yüzeyinden uzaklaştırılabilir. Arıtma verimliliği su numunesinin yapısına bağlı olmasına rağmen, adsorpsiyon, düşük maliyeti, tasarım basitliği, operasyon esnekliği ve adsorban malzeme olarak kullanılabilen birkaç farklı madde gibi nedenlerden dolayı, farmasötik bileşiklerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında en iyi yol olduğunu yansıtmıştır [5].

Birçok farklı ilaç türü arasında, antibiyotikler, yüksek antibiyotik direnci, üretim ve kullanımlarındaki hızlı ilerlemeler nedeniyle yıllardır dünya çapında en çok kullanılan ilaçlardan biri olarak kabul edilmektedir [22]. Dünya genelinde antibiyotiklerin tüketim oranı hakkında çok sayıda çalışma yapılmıştır ve sonuçlar, 2000-2015 döneminde antibiyotik tüketim yüzdesinin% 60'ın üzerinde olduğunu göstermiştir. Yüzey suyunda, yeraltı suyunda ve atık suda antibiyotik olduğu tahmin edilmektedir, bu nedenle bu kirleticiler adsorpsiyon gibi arıtma mekanizmaları yoluyla su ortamından uzaklaştırılmalıdır [23].

Tablo 1. Farklı su ortamlarında ilaç etken maddelerinin konsantrasyonu [24]

İlaç etken madde	Numunenin Yeri	Tespit edilen ülke	Konsantrasyonu (ng. L^{-1})
Diclofenac	Atık Su Arıtma Tesisi Girişi	İspanya	200-300
Diclofenac	İçme Suyu	ABD	<0.25
Fenoprofen	Atık Su Arıtma Tesisi Çıkışı	Japonya	1.59_9.22
Ibuprofen	Atık Su Arıtma Tesisi Girişi	Kanada	4100-10210
Ketoprofen	Atık Su Arıtma Tesisi Çıkışı	Kanada	8-351
Naproxen	İçme suyu	ABD	<0.5
Paracetamol	Yeraltı Suyu	ABD	380
Ciprofloxacin	Po Nehri	İtalya	0.3
Ampicillin	Hastane Atıksuyu	Tayvan	21
Amoxicillin	Hastane Atıksuyu	İtalya	16000-38000
Lincomycin	Yüzey Suyu	ABD	60
Clarithromycin	Po	İtalya	0.3
Tetracycline	Hastane Atıksuyu	Tayvan	89
Tetracycline	Deniz Suyu	Çin	<13-122
Oxytetracycline	Yüzey Suyu	ABD	340

1.2. Antibiyotik Hakkında Genel Bilgiler

Düşük konsantrasyonlarda bile sucul ortamda antibiyotik varlığı bir sorun oluşturabilir [22]. Antibiyotikler, bakteriler ve mantarlar gibi mikroorganizmaların büyümesini önleyerek veya kontrol ederek insan ve hayvanlardaki bulaşıcı hastalıkları tedavi etmek veya önlemek için üretilmiş kimyasal bir bileşiktir [25]. Son yıllar içinde, insan ve veterinerlik alanında hastalıkları tedavi etmek için antibiyotik üretimi ve kullanımımı nedeniyle tüberküloz, frengi, zatürre ve çocukluk çağı hastalığı gibi mortalite ve bulaşıcı hastalık salgınlarının azaldığı tahmin edilmektedir, böylece antibiyotikler dünya çapında milyonlarca insanın ve hayvanın hayatını kurtarmayı başarmıştır [22].

Antibiyotikler, örneğin β-laktamlar, tetrasiklinler, makrolidler, sülfonamidler ve diğerleri gibi kimyasal yapılarına veya etkinliklerine bağlı olarak farklı türlerde sınıflandırılabilir. penisillinler, sefalosporinler ve karbapenemler gibi β-laktam antibiyotikler alt gruplarının dünya çapında, insan tüketiminin en büyük bölümünü temsil eder. Antibiyotik bileşiklerinin karmaşıklık özelliği nedeniyle, bir molekül bileşiği ile farklı etki ve aktivite türleri yapılabilir, bu nedenle log KOW (oktanol-su ayrılım katsayısı), sorpsiyon aktivitesi, etkinlik gibi antibiyotiklerinin bazı fiziko-kimyasal özelikleri ve toksik etkileri farklı PH koşullarına göre değişir. Ayrıca bu sebepten dolayı pH koşullarına bağlı olarak antibiyotikler nötr, katyonik, anyonik veya zvitteriyonik olabilmektedir [25].

Antibiyotikler, insan ilaçları, veteriner ilaçları, tarım, balık yetiştiriciliğe ve hayvancılık gibi çeşitli amaçlarla etkili bir şekilde kullanılabilmektedir. Kullanılan antibiyotiklerin yaklaşık %50'sinden fazlası, orijinal formlarında [26]. Sucul ortamda antibiyotik kalıntılarının yüksek miktarlarda varlığı, bu aktif maddenin insan hastalıkları için yüksek tüketimini göstermektedir [27]. ABD'de yıllık toplam antibiyotik üretim miktarının yarısının insan ilaçlarında kullanıldığı ve üretimin geri kalan kısmının veteriner ilaçları, tarım ve su ürünleri yetiştiriciliğinde tüketildiği tahmin edilmektedir. Tarım sektöründe antibiyotikler genellikle meyve, sebze ve dekoratif amaçlı bitkileri hastalıklarını tedavi etmek için kullanılır [25].

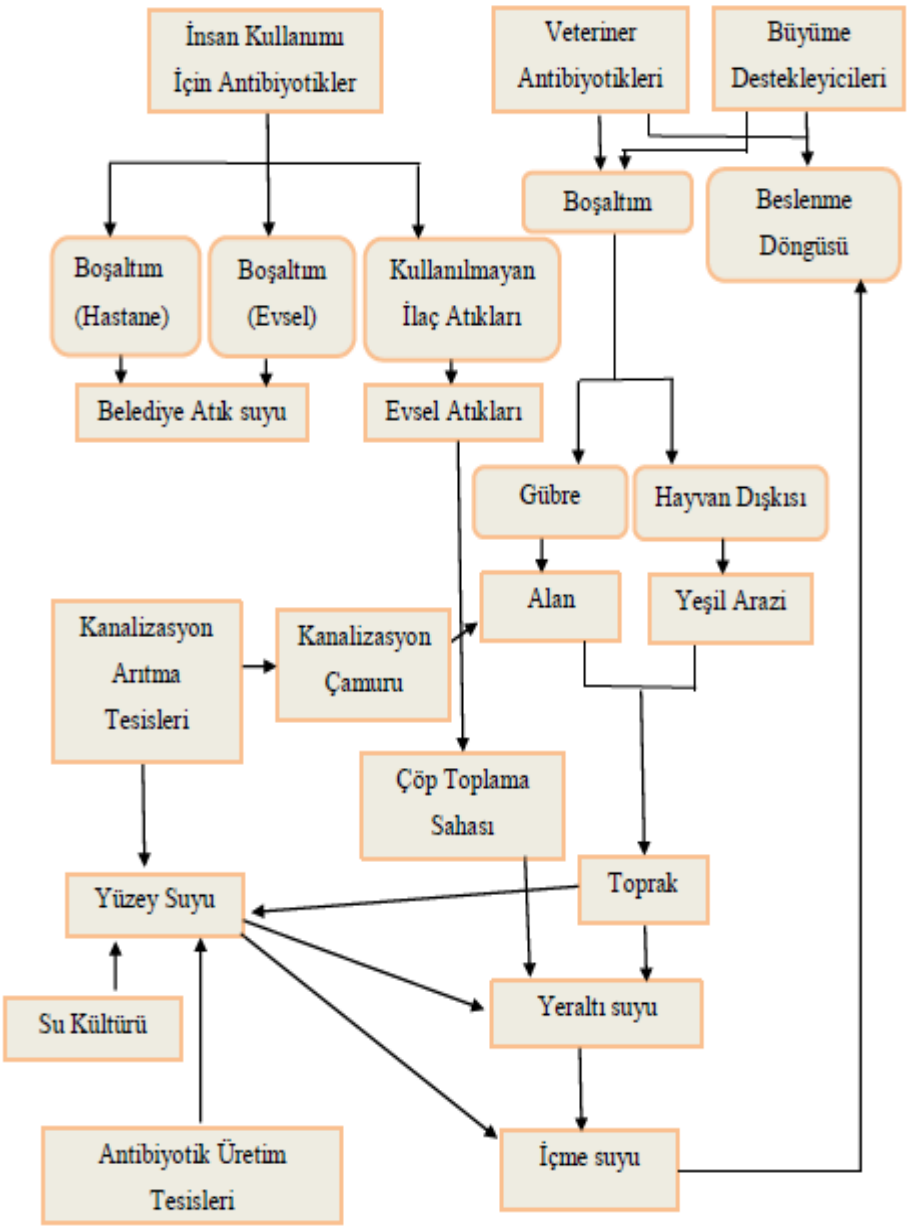
Sucul ortamlarda antibiyotik varlığı hakkında birçok çalışma yapılmıştır ve sonuçlar, farklı yollarla tüketildikten sonar çevreye deşarj olması nedeniyle su matrisinde antibiyotik kalıntılarının (genellikle eser miktarda) bulunduğunu göstermiştir. Antibiyotik kalıntıları, küresel olarak yüksek tüketimleri nedeniyle topraklar, nehirler, göller ve hatta içme suyu gibi farklı ortamlarda bulunması bunların çevresel kirleticiler olarak kabul edilmesine sebep olmaktadır [26]. Antibiyotikler insanlar ve hayvanlar tarafından kısmen metabolize edilir, bu nedenle bu bileşiklerin metabolize edilmemiş kısımları normalde sıvı atık olarak arıtma için atık su arıtma tesislerine deşarj edilir [25].

Ayrıca, su sistemine antibiyotik girmesi için başka yollarda vardır. Örneğin hastane atık suyunun kanalizasyon sistemine deşarjı ve gereksiz veya süresi dolmuş ilaçların atılmasını içeren tıbbi kaynaklardan. Antibiyotikler, antibiyotik kalıntıları içeren yüzey sularına deşarj edilen arıtılmış su ile çevreye girebilmektedir. Bunun yanı sıra, aktif maddenin zayıf biyolojik olarak bozunması ve aktif çamur tarafından verimsiz adsorpsiyonu nedeniyle antibiyotikler ve diğer mikro kirleticiler atık su arıtma tesisin biyolojik arıtma işleminde tamamen uzaklaştırılmamışlardır. Ayrıca, atıksuların sızması veya kanalizasyon sisteminden taşmaları, çevrede antibiyotik bulunmasının bir nedeni olabilmektedir. Çiftlik hayvanlarının yetiştirilmesi, yüzeysel akıntı, tarım ve gıda endüstrisi gibi kaynaklarından atık sular, yüzey suyunda antibiyotiklerin (dikkate değer konsantrasyonlarda) varlığı konusunda önemli roller oynayabilir [23]. Öte yandan, toprak kalitesini artırmak için tarım alanında gübre uygulaması sonucunda veteriner tıbbı antibiyotiklerle çevre kirlenebilir. Antibiyotikler, insan ve hayvan vücuduna girdikten sonra kimyasal yapılarında çeşitli değişikliklere maruz kalacak ve daha sonra idrar yoluyla yada başka bir atık yoluyla kanalizasyon sistemine girecektir. Çevrede kimyasal

ve fiziksel ajan gibi çeşitli çevresel faktörlerin yanı sıra bitkiler ve hayvanlar gibi canlı organizmaların etkisi, orijinal antibiyotik kalıntılarının yapısal değişikliklerinde başka bir rol oynayabilir. Ayrıca, ilaç aktif maddelerin fizikokimyasal özellikleri, biyolojik dönüşümleri, toprak özellikleri ve çevre koşullarına (sabilizasyon, PH, sorpsiyon, topraktan süzülerek ve biyodegradasyon) ortamda antibiyotiklerin varlığını ve onların kimyasal özelliklerinin etkileyebilir [22].

Sudaki besin zinciri, oksijen sağlamada ve su ortamında azotu sabitlemede anlamlı ve önemli bir role sahip olan algler ve siyanobakteriler gibi su organizmalarından etkilenebilir. Su ortamında düşük konsantrasyonlarda bile (genellikle ng/l-µg/l) antibiyotik varlığı, su mikroorganizmalara kronik yan etkilere neden olabilir, örneğin davranış, proliferasyon ve türlerin evrimi gibi değişiklikler. Ayrıca, antibiyotiklerin protein üretimi ve fotosentez gibi büyüme ile ilişkili kloroplast fonksiyonlarının durdurulmasında temsil edilen sucul yeşil algler üzerinde birkaç olumsuz etkisi vardır. Antibiyotiklerin doğal ortamda varlığın doğal süreçler ve ortamdaki elementlerin döngüleri, azot ve besin döngüsünde değişiklikleri, organik maddenin bozulması ve ortamdaki sülfat konsantrasyonunun azaltılması gibi birçok faktörden etkilenebilir. Üstelik doğal ekosistemdeki antibiyotiklerin en tehlikeli etkisi, gelişme ve büyüme antibiyotik dirençli bakterilerin (ARB) ve antibiyotik direnç genlerinin (ARG) hızlandırılması ve bunların kirli sularla aktırılmasıdır [28].Çevrede antibiyotik direncinin doğal oluşumunun, antibiyotiklerin çeşitli amaçlarla uygunsuz bir şeklide kullanılması gibi birçok farklı ajana geri döndüğü fark edilmiştir. Son birkaç on yılda, çevrede antibiyotik direncinin varlığının dünya çapında insan ve hayvan tıbbı sektöründe artan bir endişe yaratabileceği tahmin edilmektedir [22].

Dünya sağlık örgütü (WHO) antibiyotik direnci hakkında, çevrede varlığı, bulaşıcı hastalığın yanı sıra diğer patolojilerin tedavisinde yağın olarak kullanılan antibiyotikler nedeniyle insanda bulaşıcı hastalıkların ortaya çıkmasını desteklediği hakkında uyarıda bulunmaktadır. Bu nedenle antibiyotik direnç profilaksisi için antibiyotiklerin doğru bir şeklide kullanılması gereklidir ve bunların neden olduğu bulaşıcı hastalığı azaltır [29]. Antibiyotiğe dirençli enfeksiyonlar, Amerika birleşik devletlerinde (ABD) her yıl 2000 den fazla ölüme neden olabilir, diğer yandan Avrupa birliğinde (UN) yılda 25000 kişi bu sorun nedeniyle hayatını kaybetmektedir. Üstelik antibiyotik direnci fenomeni 700,000 kişinin ölümüne her yıl dünya çapında neden olabilir [22].



Şekil 1. Çevrede antibiyotik kaynakları ve yolları [30]

1.2.1. Türkiye'de Antibiyotik Tüketimi

Türkiye'de antibiyotikler bulaşıcı hastalıkların tedavisinde her yıl en çok tüketilen ilaçlarda biridir. Genel olarak, geniş spektrumlu antibiyotiklerin piperasilin-tazobaktam, vankomisin, linezolid ve karbapenemler gibi farklı antibiyotik türleri arasında en fazla tüketildiği tahmin edilmektedir. Antibiyotik tüketimin artması, tüketimini azaltmak veya mantıklı ve doğru bir şekilde kullanmak için düzenli kurallar ve mevzuatın uygulanmasını gerektirir. Bu nedenle Türkiye'de antibiyotik kullanımı ile ilgili yasalar ve yönetmelikler 2003 yılında uygulanmıştır.

Antibiyotiklerin bulaşıcı hastalıklarda uzmanlaşmış tarafından reçete ve gözetim olmadan kullanılamayacağı bu yasaların en önemlilerinden biridir. Antibiyotik tüketimi tahminlerini kolaylaştırmak için, iki ana bölünmeye ayrılmıştır, ilk grup kısıtlı antibiyotiklerdir: bu gruptaki antibiyotikler sadece bulaşıcı hastalıklarda resmi uzmanlığa sahip doktorlar tarafından reçete edilebilir, ikinci grup kısıtsız antibiyotikler: burada bu antibiyotikler bulaşıcı hastalıklarda uzmanlığa ihtiyaç duymadan doktorlar tarafından reçete edilir. 2016 araştırma makalesinde Türk hastanelerinde antibiyotik tüketimi tespit edilmiş ve sonuç ampisilin- sulbaktam karşı amoksisilin-klavulanik asit gibi kısıtlamasız antibiyotik tüketiminin %22 olduğunu göstermiştir. Öte yandan, kısıtlı antibiyotik grubunun tüketimi karbapenem, piperasilin-tazobaktam ve intravenöz kinolonlar için sırasıyla %24, %19, %18 dir [31].

Genel olarak, Türkiye'de ilaç tüketimi dağılımlarının, antibiyotikler için %18.1, solunum sistemi için %8.4, kardiyovasküler sistem için %6.3 yanı sıra metabolizma ve sindirim ilaçları için %5.2 olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye'de yıllık toplam antibiyotik tüketim miktarının, Avrupa antibiyotik tüketiminden daha fazla olduğu tahmin edilmektedir [32]. Genel olarak, antibiyotik tüketimindeki artış, antibiyotiklerin bulaşıcı hastalıkları hemen kontrol etmek için en çok kullanılan ilaçlardan biri olması gibi çeşitli nedenlerden kaynaklanmaktadır. Fakat reçetesiz antibiyotik tüketimi birçok çevresel soruna ve antibiyotik dirençli bakterilerin ortaya çıkmasına neden olabilir [33].

1.2.2. Amoksisilin Hakkında Genel Bilgiler

Yüzey suyu, farklı su kirleticilerden, özellikle de yeni ortaya çıkan türden kirletilebilir, örneğin, su ortamında farklı konsantrasyonlarda amoksisilin (AMX) ve diğer ilaç aktif

maddeleri içeren antibiyotiklerin varlığı [34]. Amoksislin (AMX), bulaşıcı tipten olan insan ve hayvan hastalıklarının tedavisinde yaygın olarak kullanılan penisilin grubuna ait semi sentetik geniş spektrumlu β-laktamları antibiyotiktir. Genel olarak AMX´in ana fonksiyonu, bakteri hücre duvarlarının büyümesini azaltmak ve sınırlamaktır. AMX, küresel olarak sağlık sistemindeki en önemli antibiyotiklerden biri olarak kabul edilmektedir, bu nedenle Dünya Sağlık Örgütünün listelediği önemli ve temel ilaçlar arasında yer almaktadır [35].

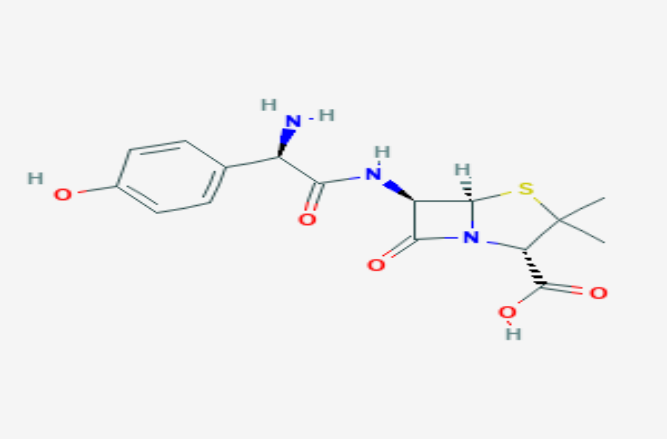
AMX, insan sağlığı sektöründe zatürree (pnömoni), bağırsak, idrar ve cilt enfeksiyonu hastalıkları gibi bakteriyel enfeksiyonlara karşı tedavi ve koruma için yaygın olarak kullanılabilir. Ek olarak, hayvan sağlığı için hastalıkların tedavi etmek için kullanılan amoksisilin ve aynı zamanda hayvancılı alanında, tavukların, koyunların, diğer çoğu hayvanların ve balıkların büyüme performansının artırılması, yem verimliliğinin artırılması ve ölüm oranlarını azaltmak için uygulanabilir [36]. Farklı penisilin grubu türleri arasında, amoksisilin, kolay oral uygulaması ve algler büyüme inhibitörü olarak ana işlevi (özellikle tatlı suyu de tek hücreli siyanobakterileri) nedeniyle yüksek tüketim oranlarına sahiptir [37].

Genellikle, amoksislin tıbbi amaçlı yüksek tüketim ve satış oranları, çevrede yüksek konsantrasyonlarda varlığına (atık sularda 171 mg/l değerine ulaşan) yol açtı [38]. Su ortamında bulunan antibiyotiklerin en önemli kaynaklarından biri, tamamen arıtmadan atık suyu arıtma tesisinde yüzey suyuna doğrudan boşaltılmasıdır. Geleneksel biyolojik arıtma yöntemlerinde bu maddenin eksik eliminasyonu nedeniyle su ortamında (özellikle yüzey suyu) amoksisilin varlığı mevcuttur [39].

Ek olarak, büyük miktarda antibiyotikler, vücuttaki bu maddelerin eksik metabolize olması nedeniyle hayvan ve insan idrarı yoluyla çevreye girer [35]. Amoksisilin uygunsuz kullanımı insan sağlığı ve sucul ekosistem üzerinde olumsuz etkileri olabilir [40].

Ayrıca, amoksisilin balıklar gibi suda yaşayan organizmaların dokuları üzerinde biyoakümülasyona yol açacaktır ve bu da sucul yaşam için olduğu kadar bu hayvanlar üzerinde beslenen tüketici sağlığı için de olumsuz sağlık etkisine neden olabilir [37].

Tablo 2. Amoksisilinin Fiziksel özellikleri ve Kimyasal Tanımlayıcı bilgileri [41].

Özellik	**Açıklama**
Moleküler Formül	$C_{16}H_{19}N_3O_5S$
CAS Numarası	26787-78-0
Moleküler Ağırlık	365.4 g/mol
Form	Sudan Kristaller
Koku	Penisilin Tipi Koku
Tat	Acı Tatma
Erime Noktası	194 °C
Kaynama Noktası	743.2
Sude Çözünürlüğü (25 °C)	3430 mg/L
Kimyasal Yapısı	

1.2.3. Tetrasiklin (TC) Hakkında Genel Bilgiler

Tetrasiklin (TC), insan ve hayvan bakteriyel enfeksiyon hastalıklarının tedavisinde yüksek kullanım ve tüketim nedeniyle sucul ve toprak ortamında ortaya çıkan kirleticiler olarak bulunabilen birçok farklı antibiyotikten biridir [42]. Düşük maliyeti ve bulaşıcı hastalıklara neden olan bakterileri yok etmede yüksek etkinliği nedeniyle, Tetrasiklin 1940'lardan beri dünya çapında yaygın olarak kullanılmıştır [43]. Tetrasiklinler, tetrasiklin, oksitetrasiklin ve klortetrasiklin gibi farklı formlara sahip geniş spektrumlu

antibiyotiklere aittir [44]. Tetrasiklin ana işlevi gram pozitif ve gram negatif bakterileri, klamidya ve protozoan enfeksiyonlarının etkisini inhibe etmektir [45].

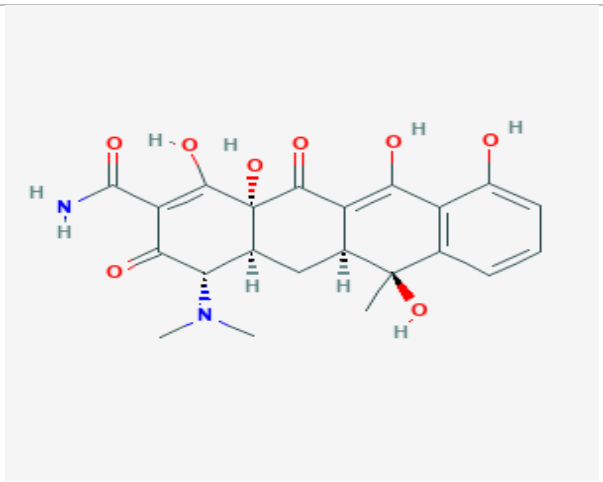
Tablo 3. Tetrasiklin ailesinin antibiyotiklerin çevresel konsantrasyonu [46]

Antibiyotik	**Ortalama Konsantrasyonu(µg/L)**	**Ortama**	**Ülke**
Klortetrasiklin	0.15	Yüzey Suyu	ABD
	0.42	Doğal Suyu	ABD
	0.96	Yüzey Suyu	Ukrayna
Oksitetrasiklin	0.07-1.34	Yüzey Suyu	ABD
	0.34	Doğal Suyu	ABD
	71.7	Yüzey Akış	İngiltere
Tetrasiklin	0.11	Doğal Suyu	ABD
	0.11 ten Fazla	Yüzey Suyu	Ukrayna
	1.2-4.2	Yüzey Suyu	Almanya

Tetrasiklin idrarla ilgili enfeksiyonlar, akne vulgaris gibi cilt hastalıkları, bulanık görme ve kırmızı göz, eklemleri etkileyen bağışıklık bozuklukları ve sıtma hastalığının kontrolü gibi insan enfeksiyon hastalıklarının tedavisinde uzun süredir kullanılmaktadır [47]. Tetrasiklin gibi antibiyotiklerin yaygın ve yanlış tüketimi, antibiyotiğe dirençli bakterilerin ortaya çıkması gibi ekosistemi olumsuz etkileyen ciddi çevresel sorunlara neden olabilir [48].

İnsan ve hayvan ilaçları için kullanılan tetrasiklinin yaklaşık % 90'ının, insan ve hayvan sindirim sistemi tarafından az emilmesi ve metabolize olması nedeniyle idrar yoluyla su sistemine atıldığı tahmin edilmiştir [49]. Birçok çalışma, tetrasiklin ile kirlenmiş içme suyunun, bağışıklık sisteminin belirli maddelere aşırı duyarlılığı, karaciğer bozuklukları, diş renk değişikliği ve gastrointestinal sistemde fonksiyonel bozukluklar gibi insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere neden olabileceğini kanıtlanmıştır [45]. Diğer yandan, su ekosisteminde tetrasiklin kalıntılarının varlığı, bakterilerin ve diğer mikroorganizmaların aktivitesini, büyümesini ve etkililiğini doğrudan etkileyerek suda yaşayan organizmaların sağlığını tehlikeye atabilir [50].

Tablo 4. Tetrasikilininin fiziksel özellikleri ve kimyasal tanımlayıcı bilgileri [51]

Özellik	**Açıklama**
Moleküler Formül	$C_{22}H_{24}N_2O_8$
CAS Numarası	60-54-8
Moleküler Ağırlık	444.4 g/mol
Form	Sarı Kristal Toz
Koku	Kokusuz
Erime Noktası	172.5 °C
Sude Çözünürlüğü (25 °C)	231 mg/L
Kimyasal Yapısı	

1.4 Antibiyotik İçeren Atıksuların Arıtılması

İnsan ve hayvan ilaçlarında yüksek tüketim ve artan antibiyotik talebi, idrar veya diğer kaynaklar tarafından yüzey suyunda antibiyotik ve diğer farmasötik bileşiklerin varlığına yol açarak, insan, hayvan sağlığı ve ekosistem için olumsuz etkiye neden olabilir. Bu nedenle antibiyotik içeren suyun farklı arıtma yöntemleriyle arıtılması gerekir. Atık su arıtma tesislerinin biyolojik arıtma yöntemlerinde antibiyotiklerin geleneksel arıtma yöntemleriyle arıtımı oldukça yersizdir. Bu nedenle antibiyotiklerin sulardan uzaklaştırılmasında daha iyi verim elde etmek için Membran Süreçleri, Ters Osmoz, Nanofiltrasyon ve ileri Oksidasyon Süreci (Yarı İletkenler Fotokatalizöler, Fotofenton Prosesleri ve Ozonlama), adsorpsiyon gibi ekstra gelişmiş arıtma yöntemleri uygulanmalıdır.

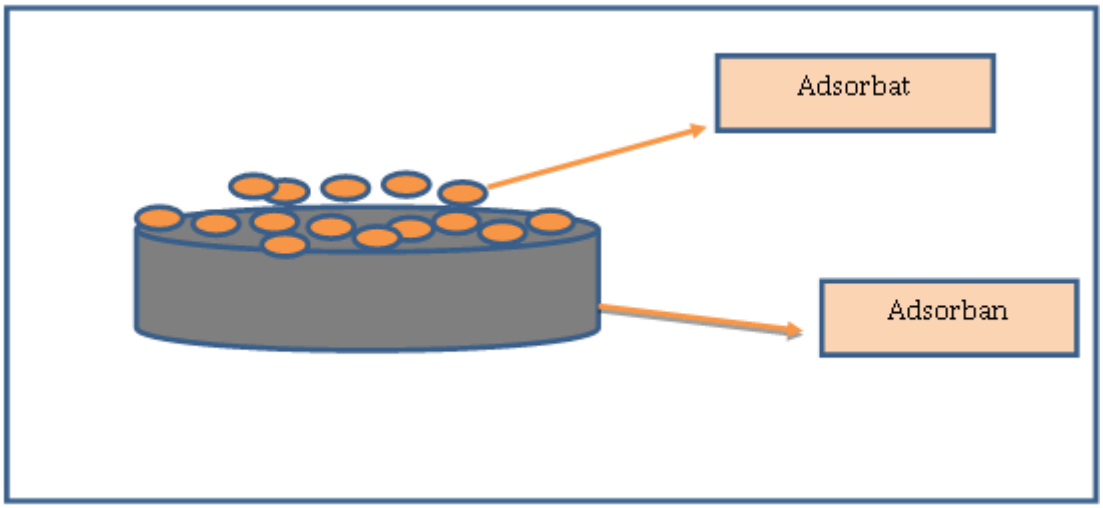
Tablo 5. Farklı arıtma yöntemleriyle antibiyotik kirleticilerin uzaklaştırılması [52]

Antibiyotik	Kons. mg/L	Ortam	Arıtma Yöntemi	Sonuçları
Amoksisilin	500	Atık Suyu	Foto Fenton	Tam parçalanma 1dakikada ulaşıldı (TOK uzaklaştırma %71).
Amoksisilin	1-100	Saf Suyu	Yarı İletkenler Fotokatalizöler	Maksimum Foto katalitik uzaklaştırma elde edildi 37 ^{o}C ile ve nötr PH (%85 giderme).
Oksitetrasiklin	100-200	Ultra Saf Suyu	Ozonlama	20 dakika sonra %100 uzaklaştırma.
Oksitetrasiklin	10	Farmasötik Atık Suyu	Ters Ozmoz ve Nanofiltrasyon	Ters ozmoz ve nanofiltrasyon membranı ile uzaklaştırılması kabul edilebilir derecede yüksektir.
Tetrasiklin	10-50	Saf Suyu	Yarı İletkenler Fotokatalizöler	5 saat sonra tetrasiklin %70'i fotolitik olarak uzaklaştırıldı.

1.5 Adsorpsiyon

Daha önce de belirtildiği gibi, atık su arıtma tesislerinde geleneksel arıtma yöntemleri ile bu kirleticilerin yetersiz giderimi nedeniyle sularda bu kirleticilerin varlığı, su kirliliği sorunlarından biri olarak kabul edilmektedir, bu nedenle su ortamında bu aktif kirleticilerin varlığını azaltmak için ileri arıtma tekniklerinin uygulanması gereklidir. Organik kirleticileri uzaklaştırmak için farklı gelişmiş arıtma yöntemleri arasında, adsorpsiyon yöntemi bu tür kirleticilerin uzaklaştırılmasındaki etkinliğini kanıtlamıştır. Adsorpsiyon, farmasötikler ve kişisel bakım ürünleri gibi organik kirleticilerin ortadan kaldırılmasında en az karmaşık ve en etkili olan giderme işlemlerinden biridir. Bu prosesi yönetmek için daha düşük finansal maliyet, operasyon prosedürlerinin basitliği gibi üstünlükleri adsorpsiyonu organik kirleticileri giderilmesinde en çok kullanılan yöntemlerinden biri haline getirmiştir [53].

Adsorpsiyon yönteminin prensibi, atomların, iyonların veya moleküllerin genellikle sıvı veya gaz halinde (adsorbat) adsorban materyalin yüzeyinde (genellikle katı haldedir) tutunmasına bağlıdır. Organik kirleticilerin giderilmesinde adsorpsiyon işleminin kullanılmasının yanı sıra, bu işlemin havayı onun ana bileşen elemanlarına ve sıvı veya gaz kaynaklarından emisyonların giderilmesi gibi başka uygulamaları da vardır [54].



Şekil 2. Adsorpsiyon işleminin şematiği

Öte yandan adsorpsiyon yönteminin fonksiyonel prensiplerini ve mekanizmalarını daha iyi anlamak için, işlemin termodinamik davranışı, adsorpsiyon sürecinin kentiği ve adsorpsiyon izotermlerini tahmin etmek gereklidir [55].

1.5.1 Adsorpsiyon Türleri

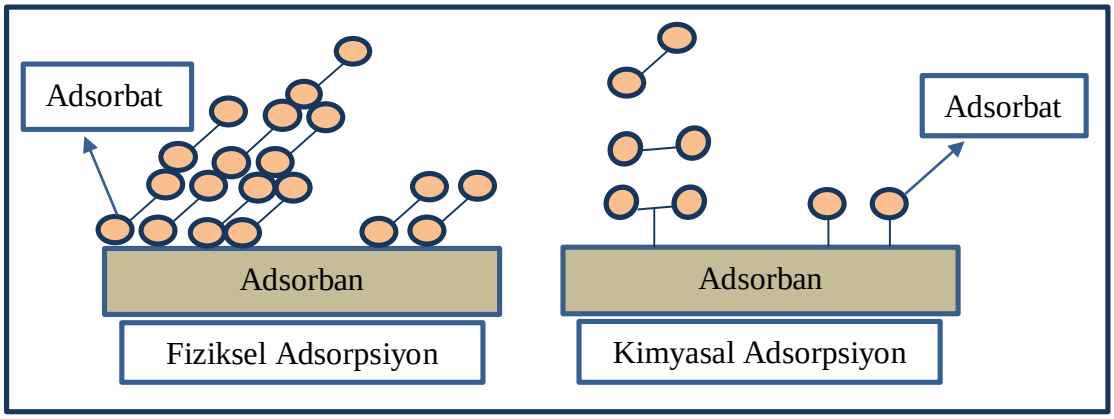
1.5.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon veya fizorpsiyon olarak da bilinir, bu tip moleküller fiziksel kuvvetlere bağlı olarak adsorban materyalin yüzeyine yapışır. Fiziksel adsorpsiyon prensibi, atomlar veya moleküller arasındaki çekici kuvvetlerin bir sonucu olarak ortaya çıkan Van der Walls etkileşimlerine bağlıdır. Adsorbat adsorban materyalin yüzeyinde yapışması, adsorban malzeme yüzeyine sahip moleküllerin çarpışmasından kaynaklanan enerjiye dayanır, bu nedenle bu enerji düşük olduğunda, çarpışma üzerine dağılır ve bu da adsorbat moleküllerinin adsorban maddenin yüzeyine yapışmasına yol açar. Bunun aksine, çarpışma enerjisi yüksekse, adsorban tarafından dağıtılması zordur ve bu nedenle yapışma meydana gelmez. Bu adsorpsiyon formunda, entalpinin zayıf bir şekilde değişmesi nedeniyle adsorbat moleküllerinde ve adsorban materyalde kimyasal dönüşümleri veya enerji seviyesindeki değişimin yoktur. Fiziksel adsorpsiyon işleminin verimliliğinin düşük sıcaklıkta arttığı kanıtlanmıştır, çünkü fizorpsiyonun ömrü daha düşük sıcaklık derecelerinde nispeten artmaktadır [54]. Fiziksel adsorpsiyonda bir işlemin yüzey tabakası genel olarak tek veya çoklu bir katmandır. Ayrıca, adsorban materyalin

yüzeyindeki adsorpsiyon oranının adsorbat miktarına dayandığı tahmin edilmektedir [56].

1.5.1.2 Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon veya kemisorpsiyon, bu tür adsorpsiyon adsorbat molekülleri, kimyasal etki sayesinde adsorbanın yüzeyine yapışır. Kimyasal adsorpsiyon mekanizması, adsorbat ve adsorban materyalin yüzeyi arasındaki kovalent bağ veya moleküler bağdan kaynaklanan kuvvetlere bağlıdır. Bu işlemde adsorbat, adsorpsiyon amacı için yeterli miktarda enerji gerektirmelidir. Genel olarak, kimyasal adsorpsiyon yüksek seviyede entalpiye sahiptir, bu nedenle adsorbat ve adsorbanı bağlayan kovalent bağların kırılması zordur. Kemisorpsiyon ömrünün normal sıcaklıkta birçok saniye olduğu tahmin edilmektedir, ancak sıcaklık normal sınırın üzerine çıktığında azalmaktadır [54]. Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbat moleküllerinin sadece aktif bölgelerinin adsorban materyalin yüzeyine yapıştığına dikkat etmek önemlidir, bu nedenle bu tür adsorpsiyon, yüzey tabakasının tüm kısımlarında meydana gelmez. Yukarıda belirtilen nedenlerin bir sonucu olarak, kimyasal adsorpsiyon tek bir tabaka şeklindedir ve adsorbat molekülleri adsorban yüzeyinin üzerinde bir tabakada kalır [56].



Şekil 3. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Şematiği

1.5.1.3 İyonik Adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyona Elektrostatik Adsorpsiyon da denir. Genellikle bu tip adsorpsiyon mekanizmaları, adsorbat moleküleri ve adsorban materyal arasındaki elektrostatik kuvvete (veya çekici kuvvete) bağlıdır. Bu sürecin prensibi zıt kuvvetlerin çekimi yasasına bağlıdır, Bu nedenle adsorbat moleküleri, adsorban malzeme yüzeyinin yüklü bölegelerine yapışır. Adsorbat molekülünün elektrik yüklü arttığında veya onun iyon çapının düştüğünde, etkili bir şeklide adsorbe edileceği tahmin edilmektedir [57].

1.5.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

1.5.2.1. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Adsorpsiyon işlemi, numune çözeltisinin pH'si gibi birçok faktörden etkilenir. Sulu çözeltinin (numune) pH'ı, farmasötikler gibi organik kirleticilerin adsorpsiyon süreci üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir. Farklı adsorban türleri için tüm pH ölçeklerinde statik adsorpsiyon yeteneğine ulaşmanın zor olduğu tahmin edilmektedir. Öte yandan, farklı adsorban malzeme üzerindeki adsorpsiyon işleminin etkinliğini tahmin etmek için, işlemin pH'ının değerlendirilmesi önemlidir [58].

1.5.2.2. Karıştırma Hızı

Karıştırma hızı, adsorpsiyon prosesi üzerinde önemli bir etkisi olan başlıca parametrelerden biridir. Adsorpsiyon işleminin karıştırma hızını arttırarak, partiküllerin adsorban malzeme yüzeyine yapışma şansının arttığı tahmin edilmektedir. Ek olarak, adsorpsiyon işlemi sırasında, adsorbat partikülleri ile adsorban materyal arasındaki fiziksel veya kimyasal bağlar, prosesin karıştırma hızının arttırılmasından etkilenebilir. Diğer yandan, adsorbat partiküllerinin adsorban materyalin yüzeyine yapışmasını kolaylaştırmak için uygun bir karıştırma hızı sağlanmalıdır, bu nedenle bu hızı ne çok yüksek ne de çok düşük olmalıdır. Adsorpsiyon işleminin verimliliği çok yüksek veya çok düşük hızda azalır. [59]

1.5.2.3. Sıcaklık

Sıcaklık, adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir etkiye sahip olan faktörlerden biri olarak kabul edilir. Sıcaklıktaki bir artışın, adsorbat moleküllerinin adsorban malzemenin yüzeyine hareketini arttırdığı ve bunun yanı sıra moleküllerin yüzeyinde daha geniş

alanlara yayılmasında bir artışa neden olacağı tahmin edilmektedir ve bu da adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Adsorpsiyon, etrafındaki enerjiyi emdiği için endotermik bir süreç olarak kabul edilir. Bununla birlikte, bazı durumlarda adsorpsiyon süreci ekzotermik bir süreç olarak kabul edilir. Adsorpsiyon işlemi ekzotermik tipten olduğu zaman adsorpsiyon aktivitesinin azalacağı, çünkü adsorban materyalin etkinliğinin azalacağı ve adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyi üzerindeki reaksiyon hızının da azalacağı bulunmuştur. Buna göre, yukarıda belirtilen bilgilerden, sıcaklık artması, endotermik adsorpsiyon reaksiyonu olduğunda, adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı tahmin edilebilmektedir [58].

1.5.2.4. Temas süresi

Temas süresi, farklı adsorban türlerinin adsorpsiyon kapasitesinin tahmininde önemli bir etkiye sahiptir. Ek olarak, adsorpsiyon işleminin toplam maliyetinin ve adsorpsiyon kinetiğinin temas süresi faktörü tarafından belirgin şekilde etkilenebileceği tahmin edilmektedir [60]. Temas süresi deneysel olarak tahmin edilen zaman olarak tanımlanabilir ve adsorbat molekülleri ile adsorban malzeme arasındaki gerçek temas süresini temsil eder. Belirli temas süresi değeri içinde, adsorbat molekülleri ile adsorban malzeme arasında dengeli bir durum elde edebileceği kanıtlanmıştır. Bu nedenle, optimum temas süresine ulaşıldığında, bu süreden sonra adsorpsiyon işleminin etkinliğinde belirgin bir değişiklik elde edilemez [56].

1.5.2.5. Adsorban Konsantrasyonu

Organik kirletici maddenin uzaklaştırılması için adsorpsiyon işleminin genel verimliliği tahmin etmek için, adsorban malzemenin optimum konsantrasyonunun belirlenmesi önemlidir. Birçok çalışma, farmasötik bileşikler için adsorpsiyon işleminin verimliliği, adsorban sitelerinin kullanılabilirliğini arttırmak nedeniyle adsorban madde konsantrasyonunun artmasıyla arttığını tahmin etmiştir. Öte yandan, bazı durumlarda farmasötik bileşiklerin adsorpsiyon verimliliği, adsorban konsantrasyonunun arttırılmasıyla artmaz, çünkü adsorbat molekülleri ile adsorban arasındaki doyma durumuna bu konsantrasyonda ulaşılmaz [58].

1.5.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon işleminin kinetik modelleri, adsorban malzemenin yüzeyine adsorbe edilen adsorbat moleküllerinin oranı hakkında daha fazla bilgi verir, bu da bu işlemde elimine edilen kirleticilerin oranı anlamına gelir. Kinetik modelleri, genel adsorpsiyon oranını tahmin etmek amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Ek olarak, adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon mekanizmasını ve maksimum adsorpsiyon oranını daha iyi anlamak için tahmin edilmektedir. Organik kirleticilerin adsorpsiyon kinetiğini tahmin etmek için yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon modelleri gibi farklı kinetik türleri kullanılır [61].

1.5.3.1. Yalancı Birinci dereceden Kinetik Modeli

Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci dereceden modeli, sıvı/katı adsorpsiyon işleminin kinetik özelliklerini açıklamak için en yaygın olarak kullanılır. Adsorpsiyon yeteneğine bağlı olarak, yalancı birinci dereceden modeli, adsorpsiyon kinetiğinin en eski stili olarak kabul edilir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci dereceden modelini açıklamak için kullanılan denklem lagergren tarafından aşağıdaki gibi geliştirilmiştir:

$$log\ (q_e - q_t) = log\ q_e - \frac{k_{p1}}{2.303}(t) \tag{1.1}$$

Burada;

q_e (mg/g) = Dengede adsorpsiyon kapasitesi.

q_t (mg/g) = Zamandaki (t) adsorpsiyon kapasitesi.

t (dak) = Zaman.

k_{p1} = Yalancı birinci dereceden hız sabiti [55].

1.5.3.2 Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli

Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili yalancı ikinci dereceden stili denklemi HO ve MCKAY tarafından geliştirilmiştir. Bu denklemde adsorpsiyon işleminin kinetik modeli bu da adsorbat molekülleri ve adsorban arasında meydana gelen katılmı veya elektronik değişimi temsil eden kimyasal adsorpsiyon tipine bağlı olarak açıklanmıştır.

Kullanılan denklemleri aşağıdaki gibi gösterilmiştir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{V_0} + \frac{1}{q_e}(t) \quad (1.2)$$

$$V_0 = k_{p2} q_e^2 \quad (1.3)$$

Burada;

q_e (mg/g) = Dengede adsorpsiyon kapasitesi.

q_t (mg/g) = Zamandaki (t) adsorpsiyon kapasitesi.

t (dak) = Zaman.

V_0 (mg/(g.dk)) = Başlangıç adsorpsiyon hızı denklemde.

K_{p2} = Yalancı ikinci dereceden hız sabiti [55].

1.5.4 Adsorpsiyon İzotermleri

Adorpsiyon izotermleri yaygın sabit sıcaklıkta adsorpsiyon sürecinin prensibini açıklamak için kullanılmış olan koleksiyonu vardır. Ek olarak, adsorban materyali yüzeyinde adsorbe edilen adsorbat moleküllerinin miktarı yanı sıra adsorbat ve adsorban madde arasındaki ilişkinin doğası bir açıklama verebilir gibi adsorpsiyon işlemi hakkında yeterli bilgi elde etmek için adsorpsiyon izotermleri uygulanır [62]. Diğer yandan izoterm modelleri adsorpsiyon prosesinin tasarımı ve işletme stili ile ilgili temel verileri verebilir. Farklı izoterm modelleri arasında Langmuir, Freundlich ve Temkin, farmasötik bileşikleri gibi organik kirleticilerin adsorpsiyon sürecini tanımlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır [61].

1.5.4.1 Langmuir izoterm Modeli

Langmuir modeli, organik kirleticilerin adsorpsiyon izotermini tanımlamak için yaygın olarak uygulanır. Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyon işleminin homojen tipten olduğunu ve tek bir sürekli tabakada gerçekleştiğini varsaydığı hipoteze dayanmaktadır. Langmuir modelini tanımlamak için kullanılan denklemi Langmuir tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi gösterilmiştir.

$$q_e = \frac{QbC_e}{1+bC_e} \quad (1.4)$$

Lineer formu aşağıdaki gibi gösterilmiştir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Qb} + \left(\frac{1}{Q}\right) C_e \quad (1.5)$$

Burada;

Ce (mg/L) = Adsorbatın denge konsantrasyonu.

qe (mg/g) = Dengede adsorban maddenin gramı başına adsorbe edilen madde miktarı.

Q (mg/g) = Tam bir tek tabaka oluşturmak için gereken birim adsorban kütlesi başına maksimum adsorbat miktarı.

b (L/mg) = Langmuir sabiti [61].

Ayrıca, boyutları kullanmadan adsorpsiyon verimliliğini tahmin etmek için dağılma sabiti denklemini uygulayarak ile mümkündür.

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (1.6)$$

Burada;

b = Langmuir sabiti (L/mg).

C_0 (mg/L) = Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu.

İse:

$R_L > 1$ adsorpsiyon elverişsizdir.

$R_L = 1$ adsorpsiyon lineerdir.

$0 < R_L < 1$ adsorpsiyon elverişlidir.

$R_L = 0$ adsorpsiyon tersinmez [57].

1.5.4.2 Freundlich izoterm Modeli

Freundlich izotermi, adsorpsiyon izotermini idealist olmayan adsorpsiyon prosesi, birden fazla katmanda meydana gelen prosesleri, ısı dağıtım sisteminin düzensiz olduğu adsorpsiyon süreçleri ve genellikle heterojen yüzeyde meydana gelen adsorpsiyon gibi bazı özelliklerle tanımlamak için kullanılan bir modeldir.

Freundlich tarafından geliştirilen Freundlich modeli denkleminin aşağıdaki gösterilmiştir:

$$q_e = K_F C_e^{\left(\frac{1}{n_F}\right)} \tag{1.7}$$

Freundlich modeli denkleminin lineer forumu aşağıdaki gibi açıklanmaktadır:

$$ln\ q_e = ln\ K_F + \left(\frac{1}{n_F}\right) ln\ C_e \tag{1.8}$$

Burada:

q_e (mg/g) = Dengede adsorban maddenin gramı başına adsorbe edilen madde miktarı.

K_F = Freundlich izoterm sabiti.

C_e (mg/L) = Adsorbatın denge konsantrasyonu

$1/n_F$ = Freundlich modelinde çizginin eğimi.

Freundlich sabitleri (K_F ve n_F) çizim log qe'nin $C_{e'ye}$ karşı kesişimi ve eğiminden belirlenebilmektedir.

Freundlich modelinin ($1/n_F$) eğimi, adsorpsiyon yüzeyinin heterojenlik derecesini tahmin etmek için kullanılabilir. Böylece eğim seviyesi yükseldiğinde, adsorban yüzeyinde adsorbat moleküllerinin konsantrasyonu da hızla artar.

Ek olarak, Freundlich izoterm modelinin ($1/n_F$), homojen adsorpsiyon yüzeyinde eğiminin birliğe yakın olduğu tahmin edilmektedir. Oysa heterojen yüzeyde sıfıra yaklaşır [61].

1.5.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sürecinin termodinamik parametreleri, Entalpi değeişmi (ΔH^o), Entropi değeşimi (ΔS^o) ve Gibbs serbest enerjisi (ΔG^o) işlem sırasında emlilen veya açığa çıkan. ısı miktarı hakkında ayrıntılı bilgi verebilir. Adsorpsiyon sürecinde sıcaklık değişiminin değerlenmesi, prosesin endotermik ya da ekzotermik olduğunu ve kendiliğinden veya kendiliğinden olmayan olduğunu tanımlamaya yardımcı olur [62]. (ΔH^o), (ΔS^o) ve (ΔG^o) termodinamik parametreleri aşağıdaki denklemlerden belirlenir:

$$\Delta H^o = \Delta G^o + T\Delta S^o \tag{1.9}$$

Burada;

ΔG^o: Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

ΔH^o: Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^o: Entropi değişimi (kJ/molK)

T: Mutlak sıcaklık (kelvin)

ΔG^o değerini, eşitlik(1.10)'den yardımıyla hesaplanabilir.

$$\Delta G^o = -RT.ln\ K_c \tag{1.10}$$

Burada;

R: Gaz sabiti (8.314 J/molK)

T: Sıcaklık (Kelvin)

K_c: Dağılma Katsayısıdır.

Dağılma katsayısı Eşitlik (1.11) ile hesaplanmaktadır.

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \tag{1.11}$$

C_a: Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)

C_e: Çözeltide kalan madde konsantrasyonudur (mg/L)

Entalpi ve Entropi değerlerinin belirlenmesi amacıyla (1.12) denklemi uygulanabilir.

$$ln\ K_c = \left(\frac{\Delta S^o}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^o}{RT}\right) \quad (1.12)$$

ΔH^o ve ΔS^o değerleri 1/T'ye karşılık lnKc grafiği çizilerek grafiğinden belirlenebilir, ΔH^o ve ΔS^o değerleri sırasıyla grafik çizgisinin eğiminden ve ordinat kesme noktasından değerlenebilir [63].

1.5.6. Adsorban Türleri

Genellikle doğal kaynaklardan olan veya sentez tekniğiyle üretilmiş birçok malzeme adsorban olarak kullanılmıştır. Çoğunlukla doğal adsorbanları zeolitler (mikro gözenekli mineraller) ve alüminosilikat mineraller (killer) içerir, sentez adsorbanları arasında uçucu kül (genellikle endüstriyel hava kirleticilerinden kaynaklanan uçucu külden sentezlenir), karbonlu adsorbanları (aktif karbonlar) ve nanomalzemeler bulunurken [62]. Doğal adsorban malzemeleri, adsorpsiyon sürecinde en çok kullanılan adsorbanlardır. Bunlar birçok avantaja sahiptir, örneğin ucuz finansal maliyetlerle onu elde etme kolaylığı, bolca mevcut ve yüksek modifikasyon olasılığı gibi. Sentez adsorban materyali genellikle tarımsal atıklardan, evsel kaynaklardan gelen atıklardan, üretim atıklarından, atık su arıtma tesisinden çıkan çamur yanı sıra polimerik malzemelerden üretilir.

Ayrıca, hindistancevizi korteksi, lastik atıkları, pirinç kabuğu, meyve artıkları, tarımsal gübre ve zirai ilaç atıkları, kil mineralleri ve diğerleri gibi bazı atık maddeler birçok adsorpsiyon işleminde adsorban malzeme olarak kullanılmıştır. Gözeneklilik, gözenek boyutu dağılımları ve adsorban yüzeyin kapasitesi gibi spesifik adsorban materyali seçerken dikkate alınması gereken birçok önemli özellik vardır [64].

1.5.6.1. Nanomalzemeler adsorban

Nanomalzemeler, birçok adsorpsiyon işleminde etkili bir adsorban malzeme olarak kullanılmıştır [65]. Çok sayıda çalışma, NP'lerin ağır metaller, yüzey aktif maddeler, fosfat ve sülfatlar gibi organik ve inorganik kirleticileri uzaklaştırmak için etkili bir

adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir [66]. Nanomalzemeler, onları organik kirleticilerin adsorpsiyon sürecinde kullanılan en önemli adsorbanlar arasında yapan birçok özelliğe sahiptir, bu özellikler arasında nispeten, yüksek gözenekliliği, yüksek yüzey alanı, spesifik morfolojik forma sahip yeni nanopartikül bileşikleri elde etmek için farklı morfolojik formlara sahip iki bileşiğin karıştırılma yeteneği yanı sıra bu partiküller, adsorpsiyon sürecinin hızının artmasına katkıda bulunabilir. Pek çok nanomalzemenin boyutunun, genellikle 100 nm'den daha az aralık içinde son derece küçük olduğu tahmin edilmektedir. Nanomalzemeler birçok uygulamada kullanılmıştır ve en önemleri, farmasötik bileşikler gibi yeni ortaya çıkan türden organik kirleticileri uzaklaştırmak için etkili bir adsorban malzeme olarak kullanılabilir [65]. Nanomalzemeler, genellikle endüstriyel atık su, yer altı suyu, nehir ve deniz suyunun yanı sıra içme suyundan gelen toksik kirleticileri uzaklaştırmak için uygulanan etkili ve ucuz bir adsorban malzemelerdir [67].

Farklı nanomalzeme adsorban kategorileri arasında, Metal Oksit Bazlı adsorbanlar ve Karbon Bazlı adsorbanlar, antibiyotikler gibi ilaç aktif maddeleri uzaklaştırmak için etkili adsorban olarak temsil edilir. Karbon bazlı türlerden nano adsorbanler esas olarak, aktif karbon, nanotüpler (CNT) ve grafen gibi yığın veya yapılar formundaki karbonlu malzemelerden oluşur. Ek olarak, Metal Oksit Bazlı adsorbanlar, demir (II, III) oksit (Fe_3O_4) veya manyetit, demir oksit (Fe_2O_3), mangan oksit (MnO), titanyum dioksit (TiO_2), alüminyum oksit (AL_2O_3) gibi çeşitli etkili adsorbanları içerir [65].

1.5.6.1.1. Adsorpsiyon İşleminde Kullanılan Adsorban (Fe_3O_4) Özellikleri

Son birkaç on yılda, manyetik adsorban kullanan adsorpsiyon işleminin uygulanması, birçok araştırma tarafından geliştirilen yeni bir etkili yöntemdir çünkü en düşük toksisite oranı yanı sıra laboratuvarda onu kolayca sentezleme yeteneğiyle adsorpsiyon sürecini iyileştirmedeki etkinliğini kanıtlamıştır [68]. Manyetik adsorbanları, esas olarak Fe oksitler, Co oksitler ve Ni oksitlerden sentezlenen adsorbanlardır [69]. Ek olarak, nano-adsorban bir malzemenin manyetik özelliklerini elde etmek için Fe, Ni ve Co gibi nanopartiküllerin alaşımları, örneğin ferromanyetik ve para manyetik elementler olarak demir oksitlerin kimyasal formlarına dönüştürülür [70].

Manyetik nonpartikül adsorbanlarının manyetik özellikleri, adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra bu partiküllerin sulu çözeltiden ayrılma kolaylığı gibi bazı

avantajlar sağlar. Nanopartiküllerin manyetik özelliklere ayrılması, bu partikülleri santrifüjleme ve filtreleme gibi geleneksel ayrıma yöntemleriyle çıkarmanın finansal maliyetlerinden tasarruf sağlar [71].

Son zamanlarda, doğada en yaygın olarak bulunan metaller arasında yer alması, basit prosedürlerle onu sentezleme imkanı, nispeten düşük maliyeti olması yanı sıra demir çevre dostu metallerden biri olarak kabul edilirdiğinden dolayı, demir metali etkili bir adsorban olarak organik kirleticileri adsorpsiyon işlemi yoluyla uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Öte yandan, demir oksitler, çevrede ikincil bir kirletici kaynağı kabul edilmediği için su arıtma alanında kullanılmıştır. En yaygın demir bazlı nanopartikül adsorban materyali maghemit (γ -Fe_2O_3), hematit (α-Fe_2O_3), manyetit (Fe_3O_4) ve Geothite (α-FeOOH) tir. Manyetit nanopartikül (Fe_3O_4), nano-adsorban materyalinin en önemli türlerinden biri olarak kabul edilir. Manyetit nanopartikülün (Fe_3O_4), demir iyonları (Fe^{+3} ve Fe^{+2}) içeren bir sulu çözeltiye alkalin karbonat ilavesi gibi kimyasal kopresipitasyon yöntemiyle sentezlenebilen, etkili bir adsorban malzemedir [53]. Laboratuvarda sentezlenen Fe_3O_4 adsorbanın ticari Fe_3O_4 adsorbandan daha yüksek adsorpsiyon kabiliyetine sahip olduğu tahmin edilmektedir [72]. Manyetitin (Fe_3O_4) kristal yapısı genellikle ters formdadır ve spinel mineral grubundandır. Bunun yanı sıra oksijen iyonlarının küp içindeki üç eksen arasında düzenli olarak dağıldığı merkezde yer alan kübik birim hücreyi içerir. Manyetit yapısının kübik birim hücresi genellikle 32-O^{-2} anyonu, 16-Fe^{+3} katyonu yanı sıra 8Fe^{+2} katyonlarında temsil edilen 56 atomdan oluşur. Genlikle, manyetit spinel yapısındaki Fe^{+3} ve Fe^{+2} iyonları, Fe^{+3} iyonlarının yarısının tetrahedral moleküler formda dizildiği, Fe^{+3} iyonlarının ve Fe^{+2} iyonlarının geri kalanının oktahedral moleküler formda olduğu şekilde koordine edilir [70].

1.6 İlaç Etken Maddeleriyle İlgili Bazı Çalışmalar

Yazidia vd. [34] amoksisilin (AMX) ve tetrasiklin (TCN) olan iki antibiyotiğin durian kabuğu aktif karbon (AC) üzerindeki adsorpsiyon mekanizmalarını tekli ve ikili sistemlerde incelemişlerdir. Bu araştırma testlerinden adsorpsiyon izotermlerini belirledikten sonra, sonuçlar tüm sıcaklık aralıklarında AMX'in adsorpsiyon kapasitesinin TCN'ninkinden daha yüksek olduğu ortaya çıkmıştır. Bu nedenle sonuçlara göre, bu adsorban materyalin sulu çözeltiden amoksisilin (AMX) gidermek için uygun olduğu tahmin edilmiştir. Diğer yandan, sonuçlar aktif karbon (AC) yüzeyinde AMX ve

TCN arasında karşı adsorpsiyonun bir sonucu olarak adsorpsiyon kapasitesinin tekli sistemden ikili sistemlere düştüğünü göstermiştir.

Ahmed A.Mohammed vd. [73] Sulu çözeltiden tetrasiklin (TCN) ve amoksisilinin (AMX) adsorpsiyon kapasitesini tahmin etmek için çinko oksit (ZnO) nanopartikülleri ile modifiye edilmiş fıstık kabuğu tozundan sentezlenen yeni bir adsorban materyal kullanmışlardır. Kinetik verilerin sonuçlarından, bu adsorpsiyon işleminin kinetiğinin hem tetrasiklin (TCN) hem de amoksisilin (AMOX) için yalancı ikinci dereceden modelden olduğu gözlenmiştir. Öte yandan, sonuçlar TCN için izoterm verilerinin Freundlich modeline uygun olduğunu, Langmuir modelinin ise AMX izoterm verileri için uygun olduğunu göstermiştir. Ayrıca, adsorpsiyon kapasitesinin tahmini AMX için (132.240 mg/g) ve TCN için (98.717 mg/g) olarak belirlenmiştir.

Wanling vd. [74] Excoecaria cochinchinensis tarafından sentezlenen yeni manyetik nanopartikül (Fe_3O_4) adsorban materyali kullanarak rifampisin (RIF) antibiyotiğinin adsorpsiyon kapasitesini incelemişlerdir. Test sonuçlarına göre, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 303 K sıcaklıkta 84.8 mg/g, 20 M konsantrasyonda 20 mL RIF'in içeren sulu çözeltiye 10 mg adsorban materyalinin (Fe_3O_4) eklendiğinde olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, bu adsorpsiyon işleminin kinetik verilerinin yalancıikinci dereceden modele uygun olduğu, izoterm verilerinin ise langmuir izoterm modeline uyduğu da tahmin edilmiştir.

Guler vd. [75] Adsorban malzeme olarak sünger taşı kullanarak tetrasiklinin sulu çözelti çözeltilerden uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesini tahmin etmek için, adsorban dozajı (0.5-10 g/L), PH (2-11), temas süresi (2.5-120 dakika), tetrasiklinin başlangıç konsantrasyonu (5-300 mg/L) ve sıcaklık (20-50 ^oC) gibi birçok farklı etkileyen faktörler uygulanmıştır. Test sonuçlarına göre maksimum adsorpsiyon kapasitesinin adsorban dozu (10 g/L), PH (3) ve temas süresi 120 dakika gibi belirli optimum koşullar altında belirlendiği görülmüştür. Ayrıca, adsorpsiyon izoterm verilerinin sonucu, adsorpsiyon izoterminin Langmuir ve Freundlich modelleriyle uyumlu olduğunu kanıtlamıştır. Öte yandan, adsorpsiyon kinetiği verileri yalancı ikinci dereceden modele uygun olduğu tahmin edilmiştir.

Aydın vd. [66] manyetik olarak ayrıştırılabilen Fe_3O_4-kırmızı çamur nanopartikülleri (Fe3O4-RM-NPS) kullanılarak atık sudan antibiyotik uzaklaştırılması ile ilgili bir

araştırma makalesi yapmışlardır. Manyetik Fe3O4-RM-NP'lerin tüm antibiyotik maddeler için adsorpsiyon kabiliyeti tahmin edilmiştir. Test edilen farklı antibiyotik türleri arasında, Ciprofloxacin (CIPRO) deney testleri için bir model bileşik olarak seçilmiştir. Sulu çözeltiden CIPRO'nun maksimum adsorpsiyon kapasitesine, Fe3O4-RM-NP'ler sentezi için 1.5g kırmızı çamur olarak, PH 6.0, tutma süresi 60 dakika ve Fe3O4-RM-NP'ler den 3g/L dozajı 25 ^{o}C sıcaklıkta gibi spesifik ideal koşullarda ulaşıldığı tespit edilmiştir. Ek olarak, adsorpsiyon kinetik modeli, yalancı ikinci dereceden modeli uymakta edilmiştir. Diğer yandan, adsorpsiyon izoterm verileri, Freundlich izotermi ile uyumlu muştur. En sonunda, manyetik olarak ayrılabilir Fe3O4-RM-NP'lerin antibiyotikleri atık sudan uzaklaştırmak için etkili bir adsorban olarak kullanılabileceği kanıtlanmıştır.

Krekez-Kuyumcu vd. [37] manyetik olarak modifiye edilmiş grafen nanoplateletler (M-GNP'ler) kullanarak sulu çözeltiden antibiyotik amoksisilin (AMX) uzaklaştırmasını incelemişlerdir. Manyetik olarak modifiye edilmiş grafen nanoplateletler (M-GNP'ler) adsorban materyali, grafen nanoplateletlerin manyetit (Fe_3O_4) nanopartiküller ile karıştırılmasıyla sentezlenmiştir. Manyetik olarak modifiye edilmiş grafen nanoplateletlerin (M-GNP'ler) kullanımının, orijinal GNP'lerden ve manyetit nanopartiküllerden daha iyi bir adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği tahmin edilmektedir. Sulu ortamdan yüksek yüzey alanlı M-GNP'ler tarafından amoksislinin daha iyi uzaklaştırma verimi sağlayan optimum koşulların aşağıdaki gibi olduğu tahmin edilmiştir: adsorban dozajı (5mg/L), temas süresi (90 dakika), PH (5.0), sıcaklık (293 K) ve amoksisilin başlangıç konsantrasyonu (9.5 mg/L). Test sonuçlarına göre maksimum adsorpsiyon kapasitesine 14.10 mg/g'de ulaşılmıştır. Ek olarak, adsorpsiyon kinetik verilerinin sonuçları, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğunu göstermiştir. Öte yandan, adsorpsiyonun termodinamiği de incelendi ve sonuçlar doğada kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu açıklamıştır.

Al-Jabari vd. [76] Süper paramanyetik demir oksit nanopartiküllerin yüzeyini (SPION, Fe_3O_4) ve Fe_3O_4@SiO_2 nanokompozitlerini kullanarak levofloksasin (LEV) antibiyotiğinin adsorpsiyon kapasitesini incelemişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesi, PH, adsorbat dozu, temas süresi ve sıcaklık gibi etkileyen parametrelere bağlı olarak test edilmişti. Fe_3O_4 adsorban nanomateryali kopresipitasyon yöntemi ile Fe3O4@SiO_2 nano-adsorban materyali ise modifiye Stober yöntemi ile sentezlenmiştir. Ek olarak, LEV'nin

adsorpsiyon kinetiği ve izotermleri, her iki adsorban için de araştırılmıştır. Sonuçlara göre, adsorpsiyon kinetik verilerinin yalancı ikinci dereceden kinetiklere uygun olduğu tahmin edilmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon izoterm verileri sonuçlarının Langmuir izoterm modeline uygun olduğu gözlenmiştir. LEV'nin Fe_3O_4 nanpartikül adsorbanı üzerindeki maksimum adsorpsiyon kapasitesi (6.094 ila 6.848 mg/g) aralığında belirlenmiştir. LEV'nin hem Fe_3O_4 hem de Fe_3O_4@SiO_2 nanomateryal adsorbanlarının yüzeyine adsorpsiyonu için optimum temas süresi 240 dakika içinde elde edilmiştir. Üstelik LEV'nin maksimum uzakalştırma verimi 6.5 PH'da %80.2 olarak tahmin edimiştir.

Ahamad vd. [77] Kitosan bazlı manyetik nanokompozit adsorban ile tetrasiklin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Manyetik nanokompozit adsorban materyal, kitosan, tiyobarbitürik asit, malondialdehit ve Fe_3O_4 nanopartiküller kullanılarak sentezlenmiştir. Tetrasiklinin, adsorban materyalin yüzeyinde adsorpsiyonu, PH, tetrasiklinin başlangıç konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık gibi spesifik etkileyen parametrelere bağlı olarak gerçekleşririlmiştir. Ayrıca, bu çalışmada adsorpsiyonun kinetiği ve izotermleri de tahmin edilmiş, kinetik verilerinin sonucu yalancı ikinci dereceden doğrusal olmayan modeline uygun olduğu gözlenmiştir. Öte yandan izoterm sonuçları Langmuir izoterm modeli ile uyumlu muştur. Tetrasiklinin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin, 0.05g adsorban dozu ve tetrasiklinin başlangıç konsantrasyonu için 60 mg/L gibi spesifik optimum koşullarda 215.31mg/g olduğu tahmin edilmiştir. Sonuç olarak, kitosan bazlı manyetik nanokompozit adsorban melzemenin, harici mıknatısla sulu çözeltiden kolay ayrılmasına katkıda bulunan süperparamanyetik karakterlere sahip tetrasiklin gibi antibiyotiklerin adsorpsiyonu için etkinliği kanıtlanmıştır.

Pouretedal vd. [78] Amoksisilin, Sefaleksin, Tetrasiklin ve Penisilin gibi antibiyotiklerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında ucuz bir adsorban malzeme olarak asma ahşabından sentezlenen karbon nanopartiküllerinin kullanımını incelemişlerdir. Karbon nanopartiküllerin aktivasyonunu incelemek için kullanılan NaOH, KOH, $ZnCl_2$, NaCl ve HNO_3 gibi çeşitli kimyasal çözeltiler arasında, kirletici maddelerin uzaklaştırılma verimliliği (R%=74-88), NaOH'nin karbon nanopartiküllerinin aktivasyonu için en iyi sonuçlara sahip olduğunu göstermiştir, bu nedenle verimli, düşük, maliyetli ve çevre dostu bir aktivatör olarak kullanılabilir. Sentezlenen aktif karbon alanının 13.397 m^2/g iken gözenek hacminin 54.79 cm^3/g olduğuna dikkat etmek önemlidir. Adsorpsiyon sonuçları göre, antibiyotiklerin uzaklaştırılması için optimum koşulların PH (2), adsorban

miktarı (0.4 g/L), antibiyotik çözeltinin konsantrasyonu (20 mg/L), temas süresi (8 saat) ve sıcaklık 45 ºC olduğu gözlenmiştir. Ek olarak, adsorpsiyon kinetik sonuçları, kinetik verilerin yalancı ikinci dereceden modelle uygun olduğu göstermiştir. Öte yandan adsorpsiyon işleminin termodinamiği de incelenmiştir, sonuçlar, sürecin spontane ve endotermik olduğunu göstermiştir.

Balarak vd. [79] Azolla filiculoides'den sentezlenen aktif karbon kullanarak amoksisilin antibiyotiğinin farmasötik atık sudan adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Amoksislinin adsorpsiyon kapasitesini tahmin etmek için, adsorban dozu, amoksisilinin başlangıç konsantrasyonu ve tutma süresi gibi çeşitli etkileyen parametreler araştırılmıştır. Adsorban materyalin dozu, amoksisilin başlangıç konsantrasyonu için 100 mg/L'de 0.15'ten 0.60 g/L'ye yükseldiğinde, amoksisilinin uzaklaştırma verimin %49'den %90'a yükseldiği olduğu gözlenmiştir. Bu makalede adsorpsiyon işleminin izotermleri ve kinetik verileri incelenmiştir. Sonuçları göre, kinetik verilerin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu tahmin edilmiştir. Ayrıca, izoterm verilerinin sonuçları, Langmuir izoterm modeline uygun olduğunu göstermiştir. Son olarak, bu çalışmanın sonuçları, Azolla filiculoides'den yapılan aktif karbonun, sulu çözeltilerden amoksisilin antibiyotiğinin adsorpsiyonu için etkili bir adsorban materyal olduğunu özetlemiştir.

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

Bu bölümde, kullanılan tüm kimyasal bileşikler, aletler ve cihazlar, adsorban materyalinin sentezleme yöntemi yanı sıra adsorpsiyon deneylerinin prosedürü detaylı olarak açıklanmıştır. Bu çalışmanın hedefi, magnetit (Fe_3O_4) nanopartikül adsorban materyalinin amoksisilin ve tetrasiklin gibi antibiyotik ilaçların adsorpsiyon yöntemi ile sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasına etkisini deneysel olarak araştırmaktır.

Adsorpsiyon deneylerinin yapmak için tetrasiklin antibiyotik ailesinin bir üyesi olan oksitetrasiklin seçilmiştir.

2.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

2.1.1. Kullanılan Kimyasallar

- Amoksisilin-Trihidrat ($C_{16}H_{19}N_3O_5S.3H_2O$) (Sigma-Aldrich Chemie, Germany)
- Oksitetrasiklin-Dihidrat ($C_{22}H_{24}N_2O_9.2H_2O$) (Sigma-Aldrich Chemie, Germany)
- Demir (III) Klorür ($FeCl_3.6H_2O$) (Carlo Erba, France)
- Demir (II) Amonyum Sülfat ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$) (Carlo Erba, France)
- %25'lik amonyak Çözeltisi (NH_3) (Merck, Germany)
- Hidroklorik Asit (%37 HCl) (Merck, Germany)
- Sülfürik Asit (%95-97 H_2SO_4) (Merck, Germany)
- Sodyum Hidroksit (NaOH) (Merck, Germany)

2.1.2. Kullanılan Cihazlar

2.1.2.1. UV-Visible Spektrofotometre Cihazı

UV-Visible spektrofotometre cihazı, mg/L biriminde Numunelerin sulu çözeltilerinde antibiyotik kalıntılarının miktarını ölçmek için kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri için, adsorban materyal tarafından uzaklaştırılan kirletici miktarını tahmin etmek için bu cihazı kullanmak önemlidir. Sulu numunelerdeki kirleticilerin konsantrasyonunun ölçümü kuvars hücrelerde yapılmıştır. Şekil 2.1'de bu çalışmada adsorpsiyon deneyleri için kullanılan DR6000 marka LANGE model UV-Vis spektrofotometre cihazı gösterilmektedir. Amoksisilin için 228 nm, oksitetrasiklin 353 nm dalga boyu kullanılarak ölçümler yapılmıştır.

Şekil 4. UV-Visible spektrofotometre cihazı

2.1.2.2. PH Metre Cihazı

Şekil 2.2'de gösterilen OHAUS marka, STARTER 300 model pH metre cihazı, bu çalışmada adsorpsiyon deneylerinde kullanılan numunelerin sulu çözeltilerinin pH'ını ayarlamak için kullanılmıştır.

Şekil 5. PH metre cihazı

2.1.2.3. Çalkalayıcı Cihazı

Şekil 2.3'te gösterilen gibi Heidolph marka Unimax 1010 model çalkalayıcı bu çalışmada adsorpsiyon deneyleri için kullanılmıştır. Çalkalayıcı cihazı, belirli karıştırma hızı (rpm) ve belirli zaman (dakika) yanı sıra karıştırma sırasında sıcaklığı belirli derecelere (^{o}C) ayarlama imkanı vardır.

Şekil 6. Çalkalayıcı cihazı

2.1.2.4. Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı

Deneysel çalışmalarda, şekil 2.4'de gösterilen gibi MTOPS marka MS300HS model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı cihazı, kimyasal sulu çözeltilerin belirli sıcaklıkta (maksimum sıcaklık 350 ^{o}C) karıştırılması (maksimum çevirme hızı 1500 rpm) ve hazırlanması amacıyla kullanılmıştır.

Şekil 7. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı

2.1.2.5. Analitik Terazi

Deneysel çalışmalarda maksimum 220 gr (0.0001g hassasiyet) kadar kimyasal bileşiklerin hassas tartım işlemleri için, şekil 2.5'de gösterilen gibi Precisa XB 220A modeli analitik hassas tartı kullanılmıştır.

Şekil 8. Analitik hassas tartı

2.1.2.6. Etüv Cihazı

Şekil 2.6'da gösterilen şimşek laborteknik marka ST-055 model etüv cihazı, bu çalışmada kurutma amacıyla (maksimum 250 ^{o}C kadar) kullanılmıştır.

Şekil 9. Etüv cihazı

2.2. Manyetit (Fe_3O_4) Nano-Adsorban Materyalin Sentezlenmesi

Bu çalışmanın birinci kısmı metal iyonunun kuvvetli indirgeyici reaktif NH_4OH ile indirgenmesi sonucu ferrimanyetik adsorban sentezi esasına dayanır. Demir klorür(III) çözeltisi, 13 g demir klorürün ($FeCl_3.6H_2O$)100 ml destile su ile çözülmesi ile manyetik karıştırıcı cihazı yardımıyla hazırlanmıştır. Aynı aşamalarda, demir (II) amonyum sülfat çözeltisi hazırlamak için 6.8 g demir (II) amonyum sülfat ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$) tartılmış ve 100 distile su ile tamamlanmıştır. $FeCl_3.6H_2O$ ve $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ çözeltileri ısıtmalı manyetik karıştırıcı cihazı kullanılarak 90^{o}C'da 45 dakika boyunca maruz bırakılarak reaksiyona sokulmuştur. Sonrasında, 50 ml %25'lik NH_3 çözeltisi 1/4 oranında seyreltilmiş ve siyah bir çökeltiye dönüştürmek için önceden hazırlanmış karışım çözeltisine aniden eklenmiştir. Oluşan bulamaç 90 ^{o}C'de 60 dakika reaksiyon gerçekleşmesinden sonra 12 saat 50 ^{o}C etüvde kurutulmuştur. Son adım, kurutulmuş

manyetit nanopartikülünü bir havanda öğütülmüş ve siyah toza çevirmiştir. Fe_3O_4 (Fe_2O_3.FeO) in sentez reaksiyonu aşağıdaki gibidir.

$2FeCl_3.6H2O_{(suda)} + Fe(NH_4)_2(SO4)_2.6H_20_{(suda)} + 8NH_4OH_{(suda)} \rightarrow Fe_2O_3.FeO(\downarrow) + 6NH_4Cl_{(suda)} + 2(NH_4)2SO_{4\,(suda)} + 22H_2O$

Şekil 10. Sentezlenen manyetit (Fe_3O_4) nanopartikülleri

2.2.1. Sentezlenen Manyetit (Fe_3O_4) Nano-Adorban Materyalinin Sülfürik Asit (H_2SO_4) ve Sodyum Hidroksit (NaOH) Kimyasal Aktivasyon Ajanları ile Modifikasyonu

Sülfürik asit (H_2SO_4) ve sodyum hidroksit (NaOH) kimyasal ajanlarının performansı, sentezlenen manyetit (Fe_3O_4) adsorban materyalinin modifikasyonu için incelenmiştir. Bunun için, hem sülfürik asit çözeltisi hem de sodyum hidroksit çözeltisi için 500 ml 0.1 M hazırlanmıştır. Modifikasyon işlemleri amacıyla, 500 ml sülfürik asit çözeltisi, her biri 100 ml sülfürik asit içeren 5 erlen içine dökülmüştür. Aynı aşmalarda, 100 ml sodyum hidroksit çözeltisinden 5 erlen içine dökülmüştür. Sonrasında, her bir erlene 0.5g sentezlenen manyetit (Fe_3O_4) adsorban materyal eklenmiştir. Erlenler, Çalkalayıcı cihazı ’de 120 dakika boyunca, 300 rpm’de ve 25 ^oC’de karıştırıldıktan sonra, birkaç kez saf su ile yıkanmayı, 50 ^oC’de 12 saat etüvde konulmuştur. Kurutulduktan sonra, modifikasyon edilmiş Fe_3O_4 adsorban materyal kullanım amacıyla santrifüj tüplere aktarıldı.

Şekil 11. NaOH ve H_2SO_4 çözeltileri ile yıkandıktan sonra manyetit (Fe_3O_4) nanopartikülleri

2.3. İlaç Çözeltilerinin Hazırlanması

Adsorpsiyon deneyleri için amoksisilin ve oksitetrasiklin stok çözeltileri 250 mg/L'de hazırlanmıştır. İstenen ilaç çözeltileri konsantrasyonu, hazırlanan stok çözeltinin gerekli miktarı belirli bir oranda seyreltilmesiyle elde edilmiştir.

2.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon deneylerine, iki farklı ilaç etken maddesi için manyetit nanopartiküller adsorban materyal ile maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon sürecinin optimum koşulları tahmin edilmiştir. PH, temas süresi, karıştırma hızı, sıcaklık ve adsorban dozu gibi spesifik etkileyen faktörlere bağlı olarak adsorpsiyon işleminin optimum koşulları belirlenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri, her iki ilaç maddeleri (amoksisilin ve oksitetrasiklin) için de ayrı ayrı olarak ve 4 mg/L'lik sabit başlangıç konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işleminin optimum koşullarını tahmin etmek amacıyla, ilk olarak optimum pH incelenmiştir. Optimum pH belirlemek için 2, 4, 8 ve 10 PH değerinde ilaç çözeltileri hazırlanmıştır. İstenilen PH değerini elde etmek için 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Optimum pH belirlendikten sonra, optimum karıştırma hızı araştırılmıştır. Optimum karıştırma hızı, ilaç çözeltilerinin her hız için yarım saat süreyle farklı hızlarda (100, 200, 250, 300 ve 400 rpm) bir çalkalayıcı cihaza konulmasıyla belirlenmiştir. Sonrasında, adsorpsiyon işleminin denge zamanı tahmin etmek için test deneyleri belirli zaman aralıklarında (1, 2,

5, 10, 15, 30, 60 ve 90 dk) yapılmıştır. Daha sonra, sıcaklığın adsorpsiyon sürecine etkisi de incelenmiştir. Farklı sıcaklık değerlerinde (25ºC, 30 ºC, 35 ºC ve 40 ºC) bir çok deneyler yapılarak optimum sıcaklık derecesi belirlenmiştir. Son olarak da, adsorpsiyon işlemi için en etkili adsorban materyal miktarının belirlemek amacıyla, farklı adsorban miktarlarda (0.1, 0.2, 0.4, 0.5 ve 1 g) test edilmiştir. Optimum koşullar belirlendikten sonra, H_2SO_4 ve NaOH kimyasal aktivasyon ajanları ile modifiye edilmiş adsorban materyalin etkinliğini belirlemek amacıyla deneyler yapılmıştır. Her iki ilaç etken maddesi için optimum koşullar altında ve maliyet dolayı 0.5 g kullanılan modifiye edilmiş adsorban materyalinden deneyler gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri yapıldıktan sonra sulu çözeltilerde kalan ilaç etken maddelerinin konsantrasyonu UV-visible spektrofotometre cihazı (amoksislin için 228 nm ve oksitetrasiklin için 353 nm dalga boylarında) ile ölçülmüştür.

Adsorpsiyon kapasitesi qe (mg/g) ve adsorpsiyon işlemi için uzaklaştırma verimliliği yüzdesi (R%), aşağıdaki gösterildiği gibi denklem (2.1) ve (2.2) uygulanarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \tag{2.1}$$

q_e (mg/g) = Adsorplama kapasitesi

C_o (mg/L) = Başlangıç ilaç konsantrasyonu

C_e (mg/L) = Denge anında çözeltide kalan ilaç konsantrasyonu

V (L) = İlaç çözeltilerinin hacmi

m (g) = adsorban miktarı

$$R = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} 100 \tag{2.2}$$

R = Adsorplanan ilaç madde yüzdesi

Co (mg/L) = Başlangıç ilaç konsantrasyonu

Ce (mg/L) = Denge anında çözeltide kalan ilaç konsantrasyonu

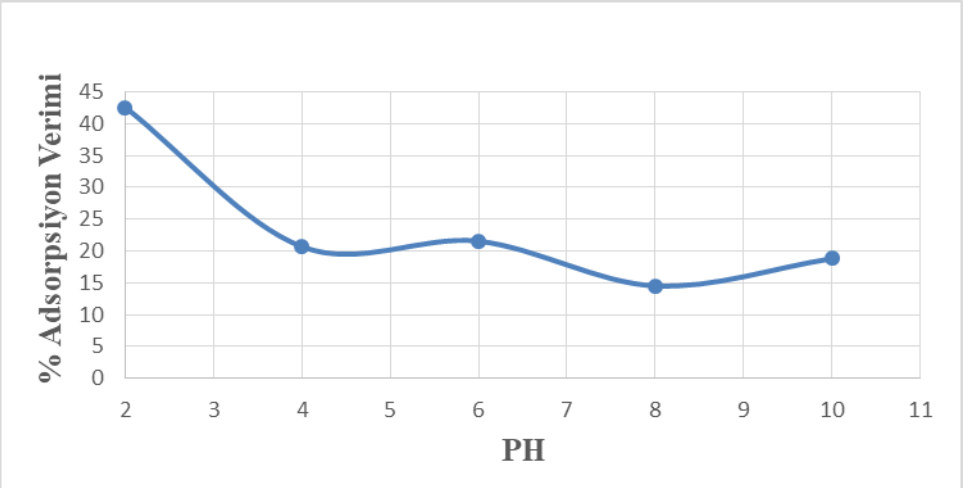
3. BÖLÜM
BULGULAR

3.1. Manyetit (Fe_3O_4) Nano-Adsorban Materyalin Kullanılarak Adsorpsiyon İşlemi ile İlaç Etkin Maddelerinin Giderimi için Deneysel Verilerin Sonuçları

Adsorban olarak manyetit (Fe_3O_4) nano materyal kullanarak ilaç etkin maddeleri sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için adsorpsiyon işlemi üzerinde PH, temas süresi, karıştırma hızı, sıcaklık ve adsorban miktarının etkisini incelemek için gerçekleştirilen laboratuvar çalışmaları sonuçlarının aşağıda verilmiştir.

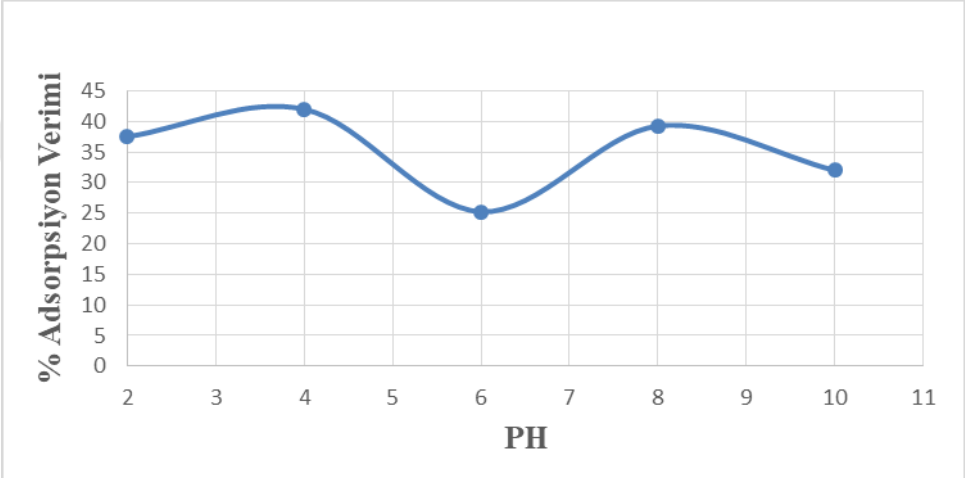
3.1.1. PH Değişiminin Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

Her bir ilaç etken madesinin adsorpsiyon sürecine pH'nin etkisini incelemek amacıyla 4 mg/L konsantrasyonda 250 mL stok çözeltiden 50 mL hacimde ayrı ayrı olarak amoksisilin ve oksitetrasikilin çözeltileri erlenlere hazırlanmıştır. İlaç çözeltilerinin pH değerleri 0.1M HCl ve 0.1 M NaOH solüsyonları ile 2,4,8 ve 10 ayarlanmıştır. Her bir pH'ı ayarlı ilaç çözeltiye 0.2 g adsorban materyal (Fe_3O_4) ilave edilerek oda sıcaklığı 30 dakika boyanca çalkalayıcı cihazda karıştırılmıştır. Sulu çözeltilerde kalan ilaç maddelerinin miktarı spektrofotometre cihazda ölçülmüştür. PH değerlerine karşı % adsorpsiyon giderim Şekil 3.1 ve şekil 3.2'de verimleri amoksisilin ve oksitetrasiklin ilaç etken maddeleri için gösterimiştir.



(C_o 4mg/L, t:30 dk., V:200 rpm, T:Oda Sıcaklığı)

Şekil 12. Amoksisilin İlaç etken maddesi için pH'ın Giderim Verimine Etkisi

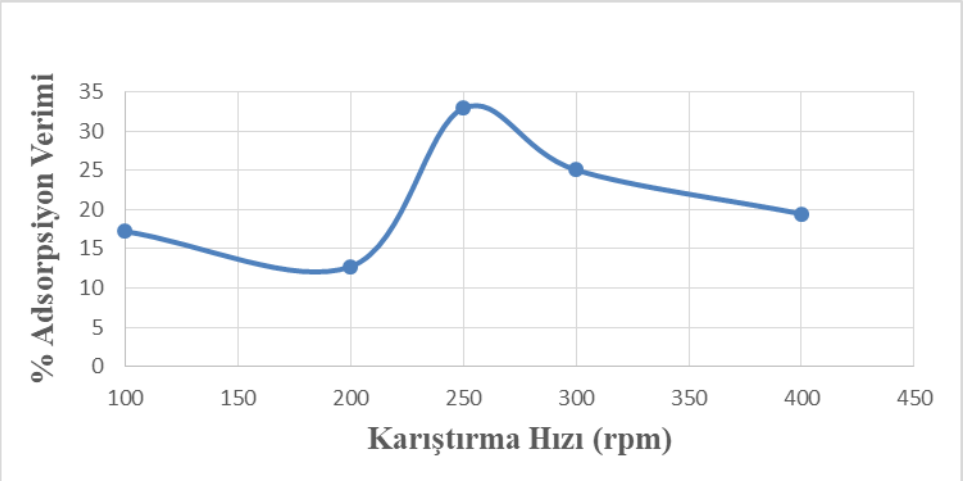


(C_o 4 mg/L, t: 30dk., V:200 rpm, T: Oda Sıcaklığı)

Şekil 13. Oksitetrasiklin İlaç etken maddesi için pH'ın Giderim verimine Etkisi

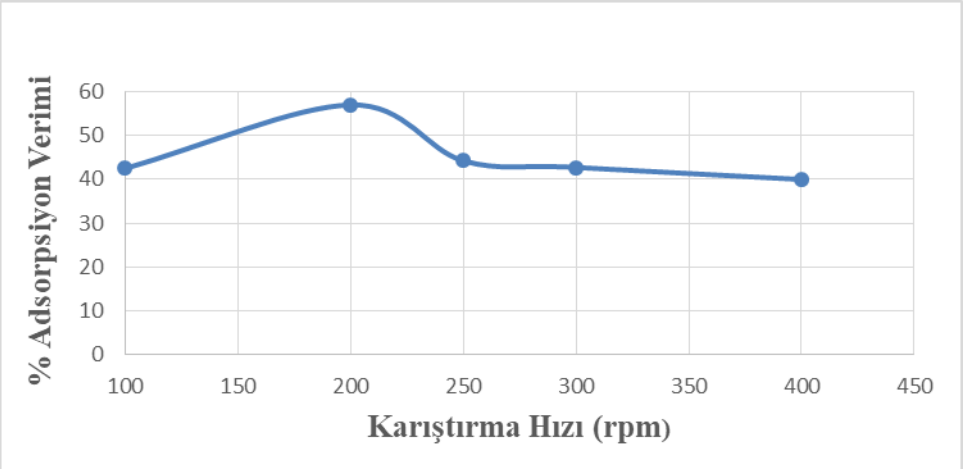
3.1.2. Karıştırma Hızının Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

Adsorpsiyon işlemi için optimum pH değerleri belirlendikten sonra karıştırma hızının adsorpsiyon sürecine etkisi incelenmiştir. Deneyleri, 0.2 g adsorban miktarı ile çalkalayıcı cihazının karıştırma hızı 100, 200, 250, 300 ve 400 rpm değerlerinde ayarlanarak ve her hız için 30 dakika boyunca oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Amoksislin ve oksitetrasiklin ilaç etken maddeleri için karıştırma hızları değerlerine karşılık giderim verimi sonuçları ise sırasıyla şekil 3.3 ve şekil 3.4'de gösterilmiştir.



(C_o 4mg/L, pH:2, t: 30 dk., T: Oda Sıcaklığı)

Şekil 14. Amoksisilin İlaç Etken Maddesi İçin Karıştırma Hızının Giderim Verimine Etkisi

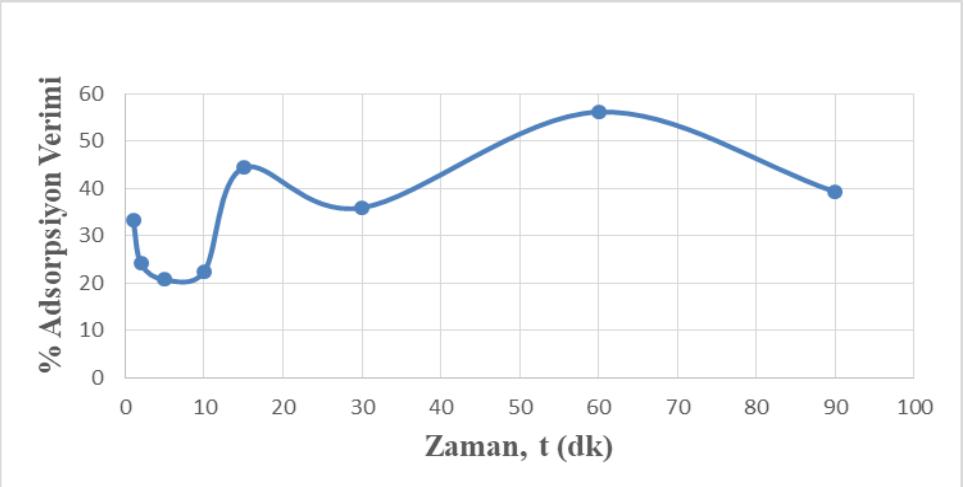


(C_o 4mg/L, pH:4, t:30 dk., T: Oda Sıcaklığı)

Şekil 15. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi İçin Karıştırma Hızının Giderim Verimine Etkisi

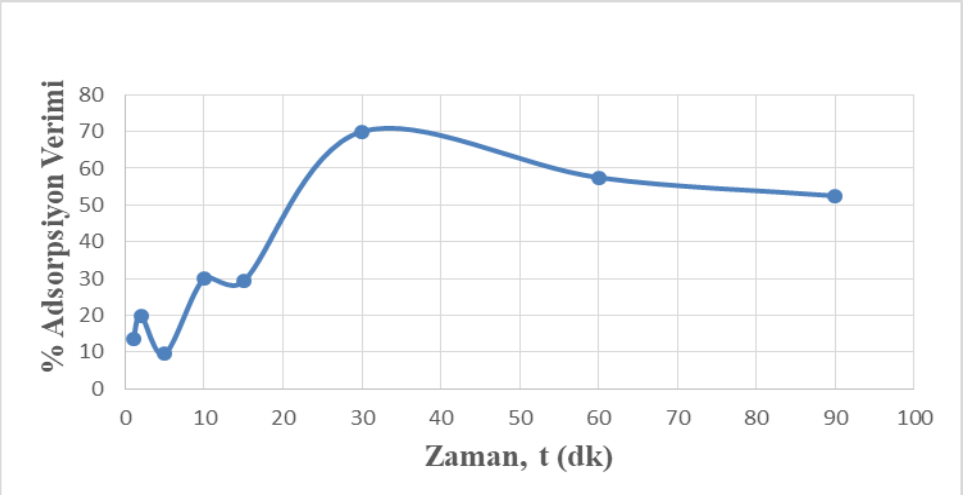
3.1.3. Temas süresinin Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

Optimum PH ve karıştırma hızının belirlendikten sonra temas süresinin adsorpsiyon sürecine etkisi incelenmiştir. Optimum temas süresi belirlenmesi amacıyla her bir ilaç etken maddeleri için 4mg/L başlangıç konsantrasyonu ve 0.2 g adsorban miktarı ile adsorpsiyon deneyleri farklı zaman aralıklarında (1, 2, 5, 10, 15, 30, 60 ve 90 dakika) yapılmıştır. Temas süresine karışı elde edilen adsorpsiyon verimi sonuçları amoksisilin ve oksitetrasklin için sırasıyla şekil 3.5 ve şekil 3.6'da gösterilmiştir.



(C_o 4mg/L, PH: 2, Hızı: 250 rpm, T: Oda sıcaklığı)

Şekil 16. *Amoksisilin İlaç Etken Maddesi İçin Temas Süresinin Giderim Verimine Etkisi*

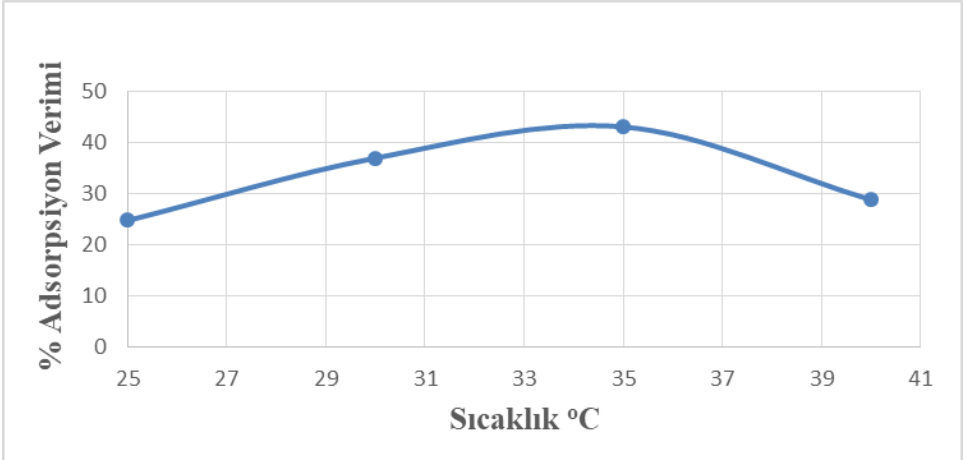


(C_o 4 mg/L, PH: 4, Hızı: 200 rpm, T: Oda Sıcaklığı)

Şekil 17. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi için Temas Süresinin Giderim Verimine Etkisi

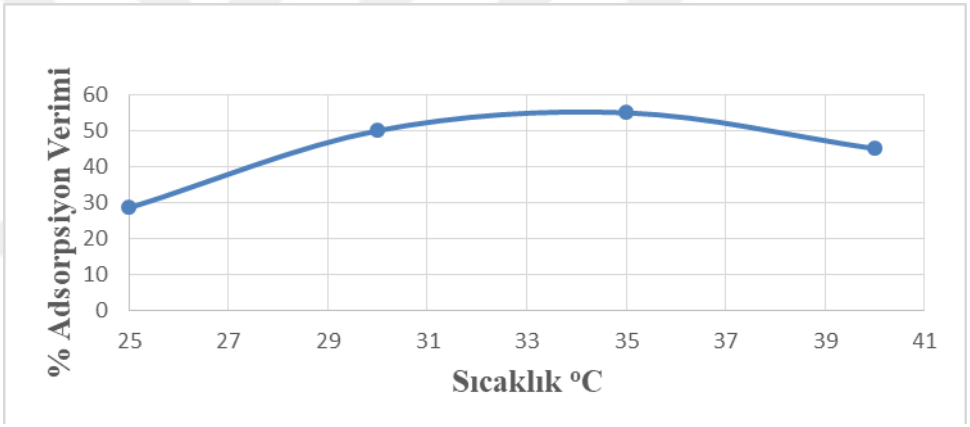
3.1.4. Sıcaklığın Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon sürecine etkisi, 4 mg/L başlangıç konsantrasyonu ve 0.2 g adsorban miktarı ile her bir ilaç etken maddesi için 25, 30, 35 ve 40 ºC sıcaklık değerlerinde adsorpsiyon deneyleri yapılarak incelenmiştir. Sıcaklık değişimine karşı elde edilen adsorpsiyon verimi sonuçları amoksisilin ve oksitetrasikilin için sırasıyla şekil 3.7 ve şekil 3.8'de gösterilmiştir.



(C_o 4mg/L, PH: 2, Hızı: 250 rpm, t: 60 dk.)

Şekil 18. Amoksisilin İlaç Etken Maddesi İçin Sıcaklığının Giderim Verimine Etkisi

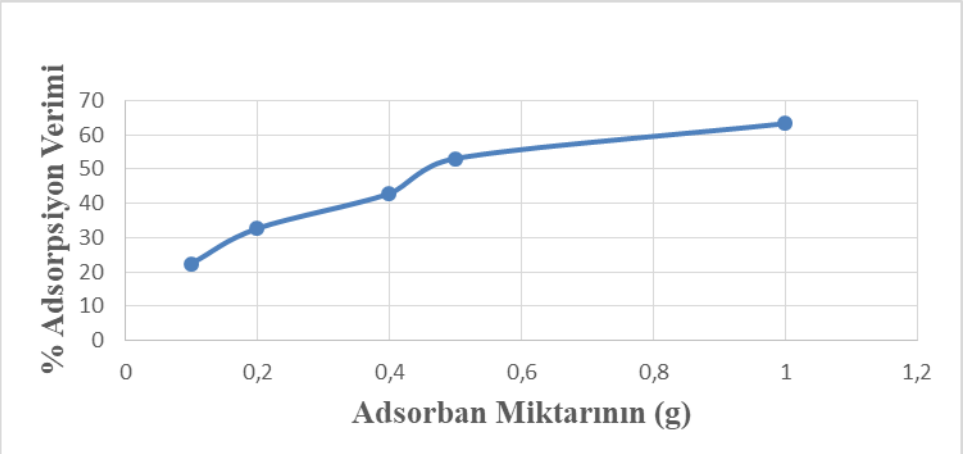


(C_o 4mg/L, PH: 4, Hızı: 200 rpm, t: 30 dk.)

Şekil 19. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi İçin Sıcaklığının Giderim Verimine Etkisi

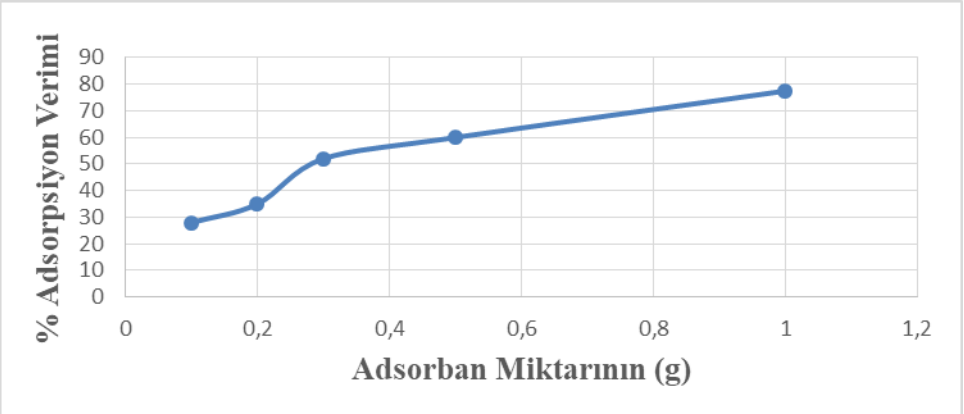
3.1.5. Adsorban Miktarının Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

Optimum adsorban miktarını tahmin etmek için adsorpsiyon deneyleri, her bir ilaç etken maddesi için başlangıç konsantrasyonu olarak 4 mg/L ve adsorban materyalden 0.1, 0.2, 0.4, 0.5 ve 1 gram miktarları ile gerçekleştirilmiştir. Adsorban miktarı değişimine karşı elde edilen adsorpsiyon verimi sonuçları amoksisilin ve oksitetrasiklin için sırasıyla şekil 3.9 ve şekil 3.10'da gösterilmiştir.



(C_o 4mg/L, PH: 2, Hızı: 250 rpm, t: 60dk., T: 35°C)

Şekil 20. Amoksisilin İlaç Etken Maddesi İçin Adsorban Miktarının Giderim Verimine Etkisi



(C_o 4 mg/L, PH: 4, Hızı: 200 rpm, t: 30 dk., T: 35°C)

Şekil 21. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi İçin Adsorban Miktarının Giderim Verimine Etkisi

3.1.6. Manyetit (Fe_3O_4) Nano-Adsorban Materyalının Sülfürik Asit (H_2SO_4) ve Sodyum Hidroksit (NaOH) Kimyasal Aktivasyon Ajanları ile Modifikasyonu Adsorpsiyon Sürecine Etkisi

Adsorban materyalinin modifikasyonu 0.1 M sülfürik asit (H_2SO_4) ve 0.1 M sodyum hidroksit (NaOH) ile adsorpsiyon sürecine etkisi incelenmiştir. Deneyleri, her bir ilaç etken maddesi için adsorpsiyon işleminin optimum koşullarında ve 0,5 g modifikasyon edilmiş adsorban materyalden gerçekleştirilmiştir. Amoksisilin ve oksitetrasiklin ilaç etken maddeleri için uygulanan deneylerin koşulları ve elde edilen adsorpsiyon verimi tablo 3.1' de verilmiştir.

Tablo 6. Her Bir İlaç Etken Maddeleri için NaOH ve H_2SO_4 ile Modifikasyon Edilmiş Adsorban Materyalden Elde Edilen Adsorpsiyon Verimi Sonuçları

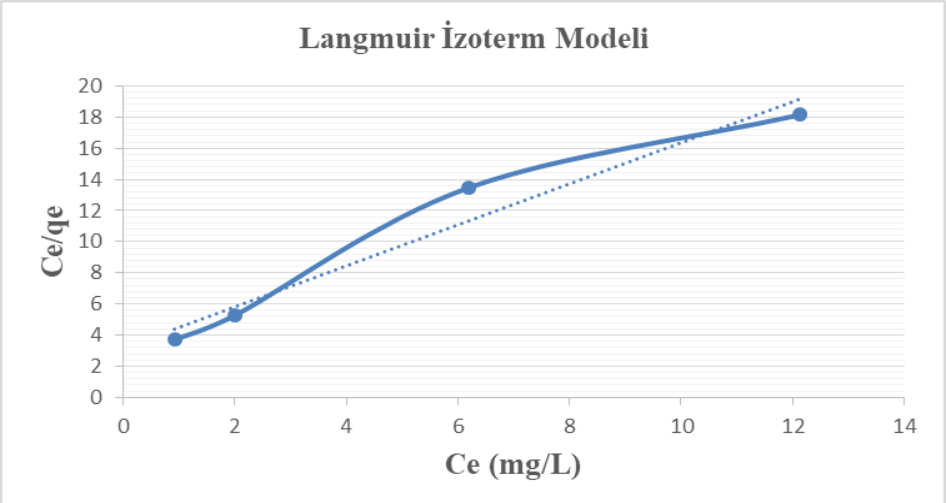
İlaç Etken Maddeleri	Adsorbanın Yıkandığı Çözelti	C_o mg/L	C_e mg/L	Yıkamadan Önce Giderme Verimi (%)	Yıkadıktan sonra Giderme Verimi (%)	Deneylerin Koşulları
Amoksisilin	NaOH H_2SO_4	4 4	0.8 1	63	85 75	PH: 2 Hızı: 250 rpm t: 60 dk. T: 35 °C
Oksitetrasikin	NaOH H_2SO_4	4 4	0.6 0.8	77	85 80	PH: 4 Hızı: 200 rpm t: 30 dk. T: 35 °C

3.2. Adsorpsiyon İzoterm Modellerinin Uygulanması

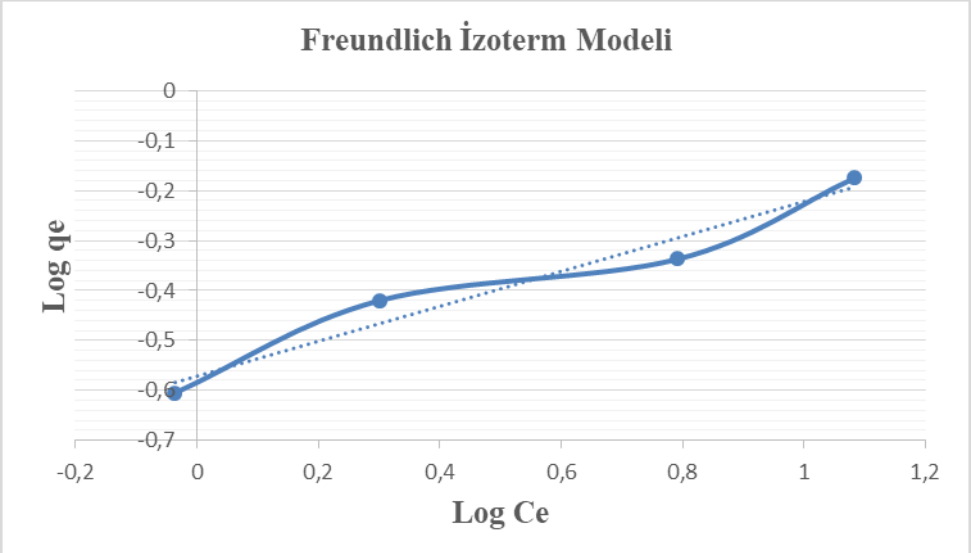
Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuç verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile uygunluğu her bir ilaç etken maddesi için değerlendirilmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm parametrelerini belirleyebilmek amacıyla, amoksislin ve oksitetrasikin ilaç etken maddesinden 2, 4, 8 ve 16 mg/L'de gerçekleştirilen başlangıç konsantrasyonu aralığında deneyler gerçekleştirilmiştir. İzoterm parametrelerini, Langmuir ve Freundlich izotermi için denkleminin lineer formu den tahmin edildi.

3.2.1. Amoksisilin İlaç Etken Maddesi İçin İzoterm Modelleri

Amoksisilin ilaç etken maddesi için elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait grafikler sırasıyla şekil 3.11 ve şekil 3.12'de verilmiştir. İzoterm parametrelerini tablo 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 22. Amoksisilin İlaç Etken Maddesi için Langmuir izoterm modeli



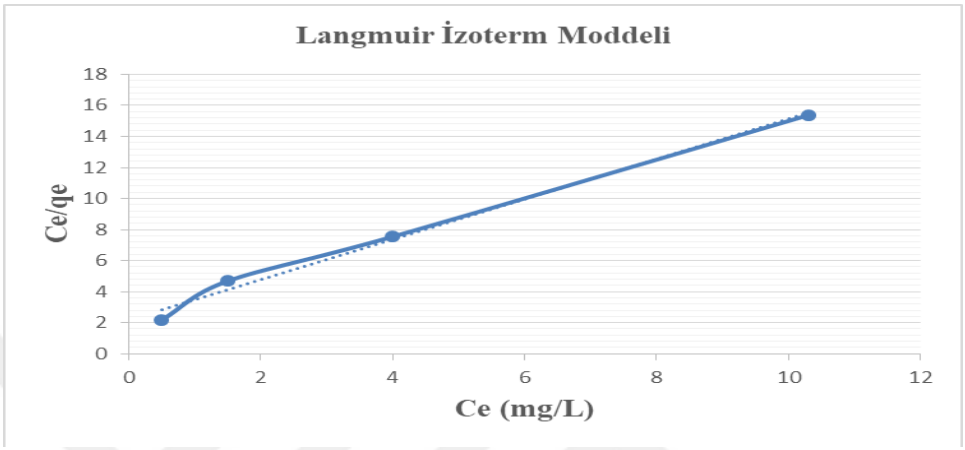
Şekil 23. Amoksisilin ilaç etken maddesi için Freundlich izoterm modeli

Tablo 7. Amoksisilin İlaç Etken Maddesi için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

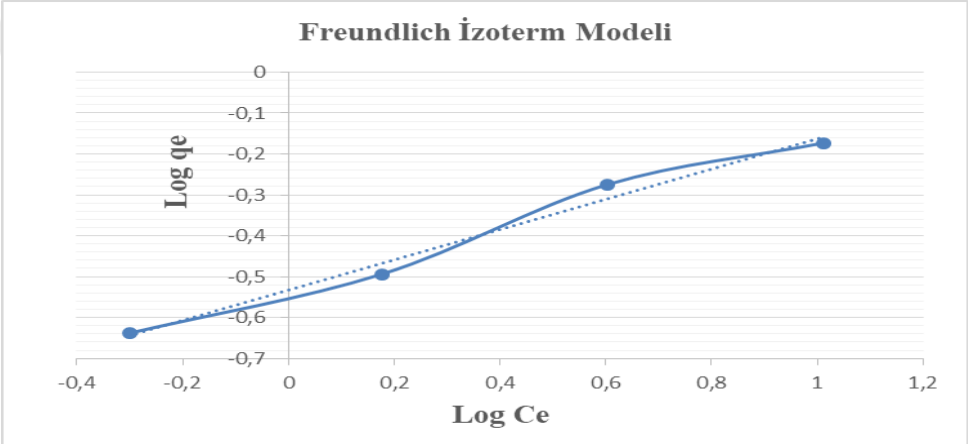
İzoterm	**Parametreler**		
Langmuir	**qm (mg/g)**	**b (L/mg)**	**R^2**
	0.76	0.416	0.995
Freundlich	**K_F**	**n_F**	**R^2**
	0.565	2.86	0.9511

3.2.2. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi İçin İzoterm Modelleri

Oksitetrasiklin ilaç etken maddesi için elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait grafikler sırasıyla şekil 3.13 ve şekil 3.14'de verilmiştir. İzoterm parametrelerini tablo 3,4'de gösterilmiştir.



Şekil 24. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi İçin Langmuir İzoterm Modeli



Şekil 25. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi İçin Freundlich İzoterm Modeli

Tablo 8. Oksitetrasiklin İlaç Etken maddesi için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

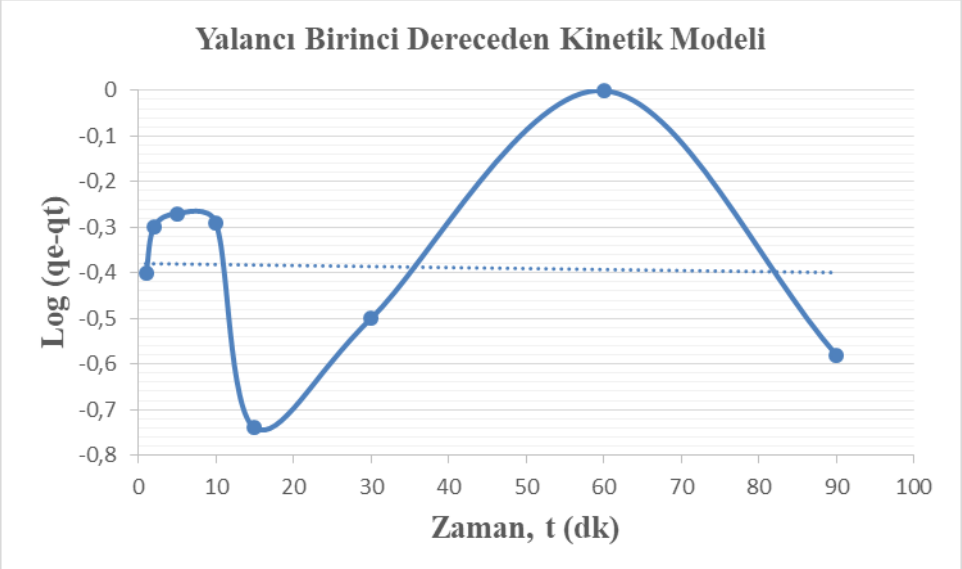
İzoterm	**Parametreler**		
Langmuir	**qm (mg/g)**	**b (L/mg)**	**R^2**
	0.78	0.593	0.9918
Freundlich	**K_F**	**n_F**	**R^2**
	0.587	2.705	0.9836

3.3. Kinetik Modelleme

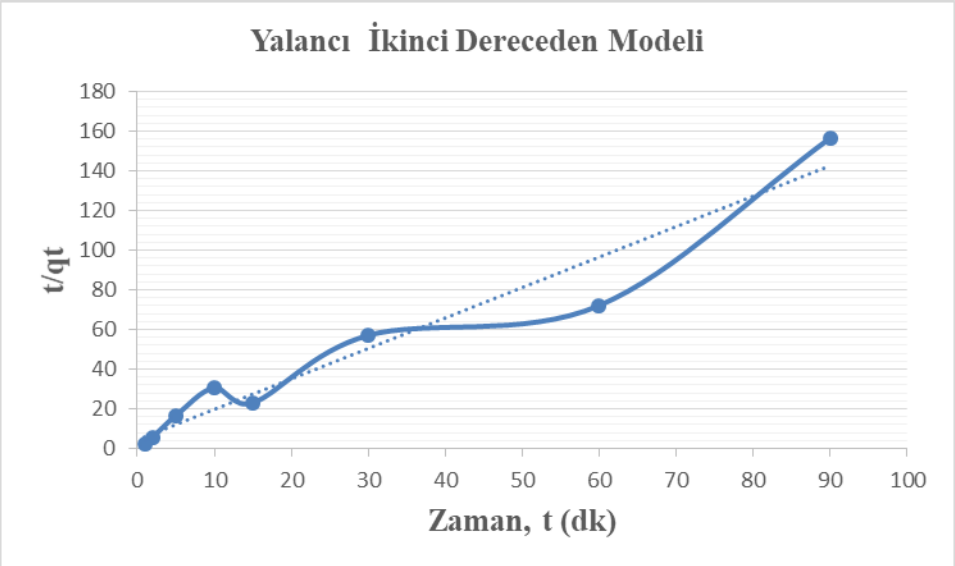
Yapılan adsorpsiyon deneylerinin sonuçları göre, her bir ilaç etken maddesi için adsorpsiyon kinetik modellerinin yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellerine uygunluğu incelenmiştir. Kinetik model parametrelerini belirlemek amacıyla (1, 2, 5, 10, 15, 30, 60 ve 90) dakika zaman aralığında gerçekleştirilen deneyeler gerçekleştirilmiştir.

3.3.1. Amoksisilin ilaç etken maddesi için Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

Amoksisilin ilaç etken maddesi için elde edilen yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellerine ait grafikler sırasıyla şekil 3.15 ve şekil 3.16'da verilmiştir. Hesaplanan Kinetik parametrelerini tablo 3.4 'de verilmiştir.



Şekil 26. Amoksisilin İlaç Etken Maddesi İçin Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli



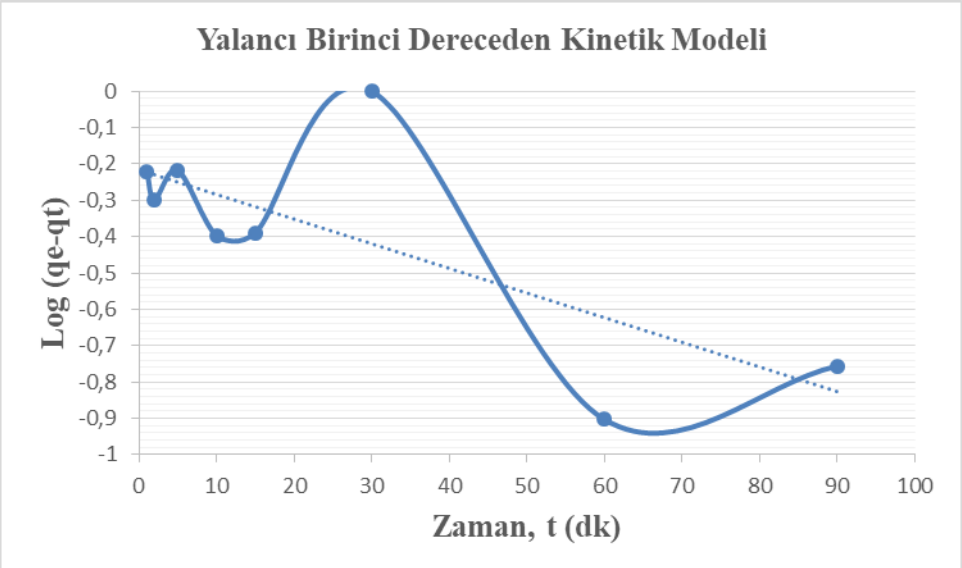
Şekil 27. Amoksisilin İlaç Etken Maddesi İçin Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli

Tablo 9. Amoksisilin İlaç Etken Maddesi İçin Kinetik Parametrelerini

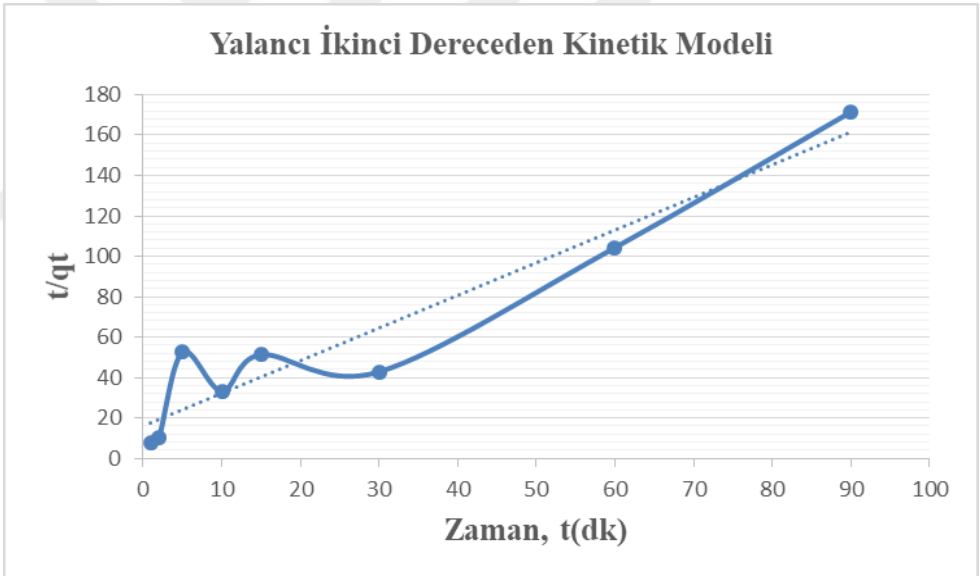
Yalancı Birinci Dereceden				**Yalancı İkinci Dereceden**			
q_e, deneysel (mg/g)	**q_e, teorik (mg/g)**	**K_{p1}**	**R^2**	**q_e, deneysel (mg/g)**	**q_e, teorik (mg/g)**	**K_{p2}**	**R^2**
0.83	0.417	0.00046	0.0009	0.83	0.6511	0.5114	0.9443

3.3.2. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi İçin Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

Oksitetrasiklin ilaç etken maddesi için elde edilen yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellerine ait grafikler sırasıyla şekil 3.17 ve şekil 3.18'de verilmiştir. Hesaplanan kinetik parametrelerini tablo 3.5' de verilmiştir.



Şekil 28. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi İçin Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli



Şekil 29. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi İçin Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli

Tablo 10. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi İçin Kinetik Parametrelerini

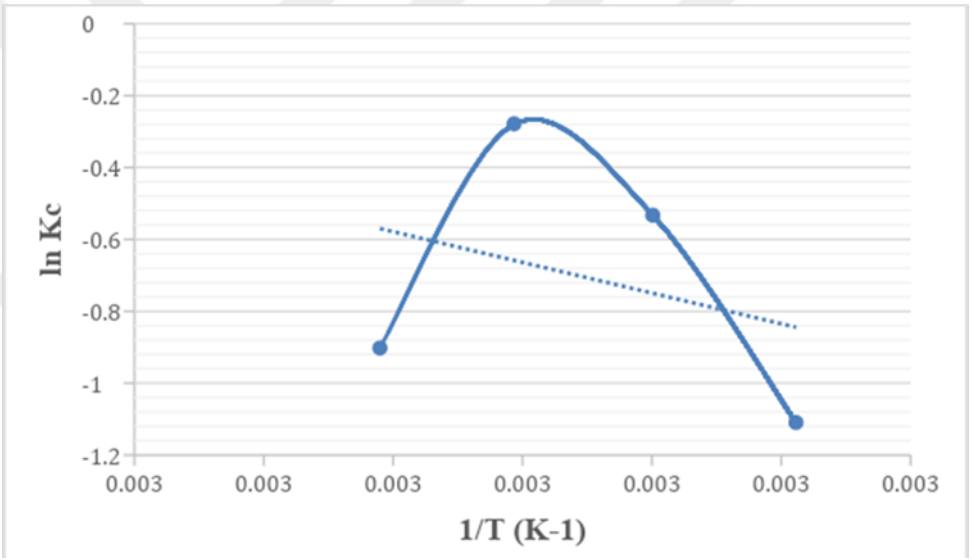
Yalancı Birinci Dereceden				**Yalancı İkinci Dereceden**			
q_e, deneysel (mg/g)	**q_e, teorik (mg/g)**	**K_{p1}**	**R^2**	**q_e, deneysel (mg/g)**	**q_e, teorik (mg/g)**	**K_{p2}**	**R^2**
0.7	0.605	0.0156	0.5403	0.7	0.619	0.099	0.9148

3.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik sabitler; serbest Gibbs enerjisi (ΔG^o), entalpi değişimi (ΔH^o) ve entropi değeişimi (ΔS^o), (1.13) ve (1.14) eşitlikleri yardımıyla her bir ilaç etken maddesi için (25, 30, 35 ve 40 ^oC) farklı sıcaklık aralığında hesaplanmıştır.

3.4.1. Amoksisilin İlaç Etken Maddesi İçin Adsorpsiyon Termodinamiği

Amoksisilin ilaç etken maddesi için (ΔH^o) ve (ΔS^o) değerleri grafiği 'deki doğrunun eğimi ve kesim noktalarından elde edilmiştir. Serbest Gibbs enerjisi (ΔG^o) değeri (1.12) denklemi yardımıyla hesaplanmıştır. Termodinamiğinin sabitleri tablo 3.6'da göstermiştir.



Şekil 30. Amoksisilin İlaç Etken Maddesi İçin Entalpi Ve Entropi Değerlendirmesi

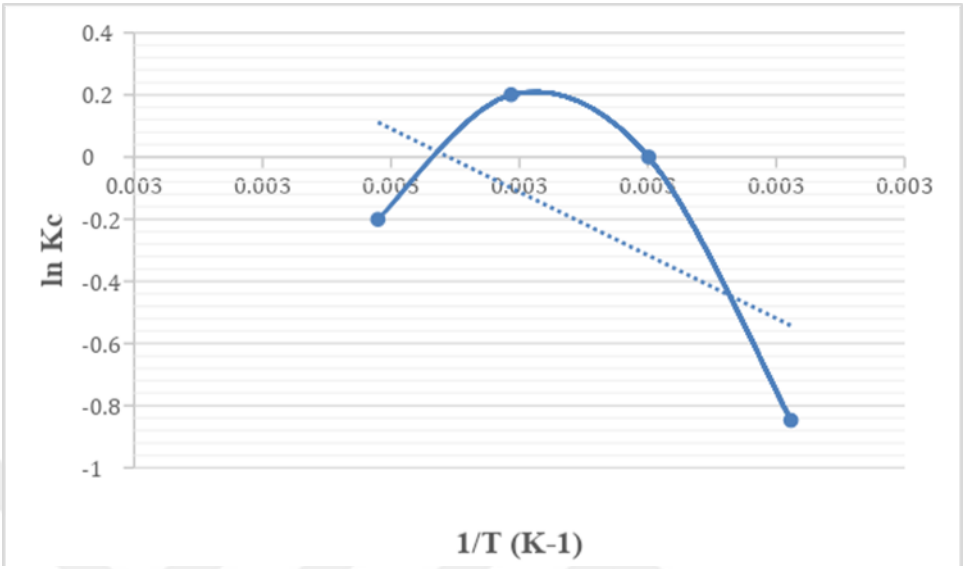
Tablo 11. Amoksisilin İlaç Etken Maddesi İçin Adsorpsiyon Termodinamiğinin Sabitleri

ΔH^o (kJ/mol)	ΔS^o (kJ/mol K)	ΔG^o (kJ/mol)			
		25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
14.200	0.0406	2.101	1.898	1.695	1.492

3.4.2. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi İçin Adsorpsiyon Termodinamiği

Oksitetrasiklin ilaç etken maddesi için (ΔH^o) ve (ΔS^o) değerleri grafiği 'deki doğrunun eğimi ve kesim noktalarından elde edilmiştir. Serbest Gibbs enerjisi (ΔG^o) değeri

denklemi (1.12) yardımıyla hesaplanmıştır. Termodinamiğinin sabitleri tablo 3.7'de göstermiştir.



Şekil 31. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi İçin Entalpi Ve Entropi Değerlendirmsi

Tablo 12. Oksitetrasiklin İlaç Etken Maddesi İçin Adsorpsiyon Termodinamiğinin Sabitleri

ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)	ΔG° (KJ/mol)			
		25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
33.828	0.109	1.346	0.801	0.256	-0.289

4. BÖLÜM
TARTIŞMA-SONUÇ ve ÖNERİLER

4.1. Adsorpsiyon Sürecine Etkileyen Faktörler

4.1.1. pH'ının Adsorpsiyon Sürecine Etkisi

Önceki literatür çalışmaları gözden geçirilerek, numune çözeltisinin pH değerinin adsorpsiyon süreci üzerinde olumlu ve olumsuz bir etkisi olabileceği tahmin edilmiştir. Bu nedenle, pH'ının adsorpsiyon süreci üzerindeki ana etkisini değerlendirmek için, bu olumlu ve olumsuz etkilerin toplamının belirlenmesi gerekir. En uygun pH belirlenmek amacıyla adsorpsiyon deneyleri, (2-10) pH aralığında yapılmıştır. Şekil 3.1 ve şekil 3.2'de gösterildiği gibi elde edilen sonuçlara göre, amoksisilin ve oksitetrasiklin ilaç etken maddeleri için sırasıyla pH 2 ve 4'de maksimum giderme verimine ulaşıldığı belirlenmiştir. Bundan dolayı optimum pH değeri amoksisilin için 2, oksitetrasiklin için 4'de tespit edilmiştir. Deneysel çalışmalarının sonuçları neticesinde her iki ilaç etken maddesinin de asidik ortamlarda daha iyi adsorpsiyon etkinliği göstermiştir.

4.1.2. Karıştırma Hızının Adsorpsiyon Sürecine Etkisi

En uygun Karıştırma hızı değerinin seçilmesi, adsorpsiyon işlemi ile ilaç etken maddesinin daha iyi giderme verimliliğine elde etmek için en önemli adımlardan biri olarak düşünülmektedir. En uygun karıştırma hızı belirlenmek için (100-400 rpm) hızlar aralığında adsorpsiyon deneyleri gerçeklemiştir. Elde edilen deneylerin sonuçları vasıtasıyla, şekil 3.3 ve şekil 3.4'de gösterildiği gibi, amoksisilin ve oksitetrasiklin ilaç etken maddeleri için sırasıyla 250 rpm ve 200 rpm karıştırma hızlarda daha iyi giderme verimi tespit edilmiştir. İlaç etken maddelerinin yüksek karıştırma hızlarda düşük giderme verimi, şiddetli karıştırma hızlarının bir sonucu olarak adsorbe edilmiş maddelerinin desorpsiyon olasılığına bağlanmaktadır. Öte yandan ilaç etken maddelerinin düşük karıştırma hızlarında giderme veriminin düşük olmasının nedeni ise

adsorban ve adsorbat molekülleri arasında sıvı film tabakasının oluşturduğu dirençten neden olabilir [63].

4.1.3. Temas Süresinin Adsorpsiyon Sürecine Etkisi

En uygun temas süresi belirlenmek amacıyla her bir ilaç etken maddesi için (1-90 dk.) zaman aralığında deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.5 ve şekil 3.6'da gösterilen sonuçlar, maksimum adsorpsiyonu giderme verimi sırasıyla 60 dakika ve 30 dakikada amoksisilin ve oksitetrasiklin ilaç etken maddeleri için göstermiştir. Buna göre, en uygun temas süresi 60 dakika ve 30 dakika olarak sırası ile amoksisilin ve oksitetrasiklin için tespit etmiştir. Bu süre, denge süresi temsil eder ve bu süreden sonra adsorpsiyon giderme veriminde etkili bir değişiklik elde edilmez. Şekil 3.5 ve şekil 3.6'den görüldüğü gibi, her bir ilaç etken maddesi için, işlemin başlangıcında adsorpsiyon veriminde bir artış olduğunu gözlenebilmektedir. Daha sonrasında temas süresi arttıkça, denge zamanında maksimum değere ulaşana kadar uzaklaştırma verimi düşürmektedir. İşlemin başlangıcında artan giderme verimi, adsorban materyalinin yüzeyindeki boş aktif merkezlerin adsorbat molekülleri ile hızlı bir şekilde doldurulmasından kaynaklanmaktadır [80].

4.1.4. Sıcaklığının Adsorpsiyon Sürecine Etkisi

Adsorpsiyon sürecine Sıcaklık, onun vasıtasıyla işlemin endotermik veya ekzotermik olduğunun belirlendiği önemli etki sahiptir. En uygun sıcaklık incelemek için (25-40 ^{o}C) sıcaklık aralığında adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Şekil 3.7 ve şekil 3.8'de gösterilen sonuçları göre, maksimum adsorpsiyon giderme verimi her bir ilaç etken maddesi için 35^{o}C'de belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar sayesinde, sıcaklık arttıkça uygun sıcaklığa ulaşana kadar ilaç etken maddelerinin giderme veriminin arttığı gözlenmiştir. İlaç etken maddesinin adsorpsiyon veriminin sıcaklık artışlarıyla artması, adsorban madde yüzeyindeki adsorbat moleküllerinin sıcaklık arttıkça hareketinin ve dağılımının artmasından kaynaklanmaktadır [58]. Öte yandan, İlaç etken maddesinin adsorpsiyon veriminin 40 ^{o}C'de düşmesi, van der waals kuvvetlerinin sıcaklık arttıkça azalmasından düşünülmektedir [63]. İlaç etken maddelerinin adsorpsiyon veriminin, artan sıcaklıkla arttığını, bu da adsorpsiyon reaksiyonunun endotermik tipten olduğunu göstermektedir.

4.1.5. Adsorban Madde Miktarının Adsorpsiyon Sürecine Etkisi

Adsorpsiyon işleminin daha iyi bir giderme verimliliği elde etmek için, en uygun adsornban madde miktarının seçilmesi gerktirir. En uygun adsorban madde miktarının belirlenmesi amacıyla her bir ilaç etken maddesi için (0.1-1 g) adsorban miktarının aralığında deneyler yapılmıştır. Şekil 3.9 ve şekil 3.10'da gösterildiği gibi, her bir ilaç etken maddesi için maksimum adsorpsiyon verimliliği, adsorban materyalinin 1 g miktarında tespit etmiştir. Elde edilen sonuçlara göre adsorban dozunun artırılmasıyla ilaç etken maddelerinin giderme veriminin arttığı gözlenmiştir. Artan adsorban dozu ile ilaç etken maddelerinin artan giderme veriminin, adsorban materyalin yüzeyindeki aktif merkezlerin kullanılabilirliğinin artmasından kaynaklanmaktadır [58].

4.1.6. Manyetit (Fe_3O_4) Nano-Adsorban Materyalinin Sülfürik Asit (H_2SO_4) ve Sodyum Hidroksit (NaOH) Kimyasal Aktivasyon Ajanları ile Modifikasyonu Adsorpsiyon Sürecine Etkisi

NaOH ve H_2SO_4 aktive edilmiş manyetit (Fe_3O_4) nano- adsorban maddesi ile ilaç etken maddelerinin adsorpsiyon verimi incelenmiştir. Tablo 3.1'de gösterilen sonuçları göre, NaOH ile aktive edilmiş manyetit (Fe_3O_4) nano-adsorban maddesi üzerinden her iki ilaç etken için maksimum adsorpsiyon verimi elde edildiği görülmüştür. Öte yandan, Amoksislin ve oksitetrasiklin ilaç etken maddeleri için sırasıyla % 75 ve % 85 giderme verimi, H_2SO_4 ile aktive edilmiş manyetit (Fe_3O_4) nano-adsorban maddesi üzerinden adsorpsiyon deneyleri yapıldığında elde edilmiştir. Bu nedenle, NaOH'nin, amoksisilin ve oksitetrasiklin ilaç etken maddesinin manyetit (Fe_3O_4) nano-adsorban materyal üzerinden adsorpsiyonu için en uygun kimyasal aktivasyon ajanı olarak kabul edildiği özetlenebilmektedir.

4.2. Adsorpsiyon izotermleri

İlaç etken maddeleri için en uygun izoterm modelini incelemek amacıyla langmuir ve freundlich izoterm modelleri seçilmiştir. Tablo 3.2 ve tablo 3.3'te gösterilen adsorpsiyon izoterminin sonuçlarından, her bir ilaç etken maddesi için korelasyon katsayısının R^2 Langmuir modelinde en yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle, her bir ilaç etken maddesi için adsorpsiyon izotermi, Langmuir modeli ile uyumlu görünmektedir. Buna göre, ilaç etken maddelerinin adsorpsiyonunun tek bir tabakada gerçekleştiği tahmin edilebilmektedir. Langmuir izotermi, adsorpsiyon yüzeyinin homojen tipten olduğunu

varsayar. Ancak tek tabakalı adsorpsiyon, langmuir izoterminin denge durumu açıklamak için yeterli olmadığı heterojen adsorpsiyon sistemlerinde elde edilebilir. Bunun için adsorpsiyon işleminin dağılma sabitini (R_L) tahmin etmek önemlidir. Dağılma sabiti (R_L) denklem (1.7) ile hesaplanabilmektedir. Dağılma sabiti göre $0<R_L<1$ adsorpsiyon işlemi elverişlidir [57]. Her bir ilaç etken maddesi için R_L sabiti tablo 4.1'de gösterilmektedir.

Tablo 13. İlaç Etken Maddeleri İçin R_L Değeri

İlaç etken madde	**C_O (mg/L)**	**R_L**	**Değerlendirme**
Amoksisilin	2	0.545	Elverişli
	4	0.375	Elverişli
	8	0.231	Elverişli
	16	0.13	Elverişli
Oksitetrasiklin	2	0.457	Elverişli
	4	0.296	Elverişli
	8	0.174	Elverişli
	16	0.095	Elverişli

Tablo 4.1'den görüldüğü gibi, her bir ilaç etken maddesi için RL değerinin her hangi bir başlangıç konsantrasyonunda 0<RL<1 aralığında olduğu gözlenmiştir. Bunun dolayı, manyetit (Fe_3O_4) nano-adsorban materyalin, sulu çözeltilerden ilaç etken maddeleri adsorpsiyonu için elverişli olduğu tahmin edilebilmektedir. Her bir ilaç etken maddesi için tablıo 3.2 ve tablo 3.3'teki qm değeri incelendiğinde (0.78 mg/g) qm değerine sahip oksitetrasiklinin birim adsorban madde miktarı başına en çok adsorbe edilen ilaç etken maddesi olduğu görülmektedir. Ayrıca, amoksisilin için qm değeri 0.76 çıkmıştır. Öte yandan, langmuir adsorpsiyon sabiti ile farklı konsantrasyonlarda adsorpsiyonun uyumluluğunu inceleyebilmektedir. Bu bağlamda adsorpsiyon sabiti değerinin, düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyon kapasitesindeki artışla arttığı söylenebilmektedir [63]. Tablo 3.2 ve tablo 3.3'te gösterilen sonuçlar not edildiğinde, oksitetrasiklin ilaç etken maddesinin en yüksek Langmuir adsorpsiyon sabiti (b) değerine sahip olduğu

gözlenmiştir. Yukarıdaki gösterilen sonuçlardan, oksitetrasiklin ilaç etken maddesinin Fe_3O_4 adsorban materyali kullanılarak düşük konsantrasyonlarda amoksisilinden daha iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu çıkarılabilmektedir.

Adsorpsiyon sürecinin freundlich izoterm modeli ile uyumluluğunu belirlenmesi amacıyla K_F ve n_F sabitlerinin değerlerini incelemek önemlidir. Freundlich izoterm sabiti (K_F), adsorpsiyon kapasitesinin bir göstergesi olarak kabul edilebilir ve değeri ne kadar yüksekse, adsorpsiyon işleminin daha iyi kapasitesi olduğunu göstermiştir [63]. Tablo 3.2 ve tablo 3.3'teki freundlich izoterm sabitinin (K_F) sonuçları incelendiğinde, oksitetrsiklin ilaç etken maddesi için K_F değerinin amoksisilinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonuçları göre, oksitetrsiklin ilaç etken maddesinin amoksisilinden daha iyi adsorbe edilen madde olduğu tahmin edilebilmektedir. Freundlich izoterm modelinde, oksitetrasklin ilaç etken maddesi için korelasyon katsayısının değeri R^2 daha büyük olduğu için freundlich izoterm modeline uygun olduğu göstermiştir. Uygun ve açıklayıcı bir adsorpsiyon izoterm modeli elde etmek için, (0-1) aralığında olması gereken $1/n_F$ değerinin incelenmesi önemlidir. Ek olarak, $1/n_F$ değerinin sıfıra yaklaşımı, adsorpsiyon sisteminin heterojen olduğunu gösterir [63]. Tablo 3.2 ve tablo 3.3'te gösterilen sonuçlarla, her iki ilaç etken maddesi için $1/n_F$ değerinin (0-1) aralığında olduğu için izoterm modeli kısmi açıklayıcı belirlenmiştir. Ayrıca sonuçlar, amoksisilin ilaç etken maddesinin adsorpsiyonunun oksitetrsiklinden daha hetorojenliğe en yakın olduğu göstermiştir. kinetik modeller, zaman parametresinin adsorpsiyon mekanizması üzerindeki etkisi hakkında açıklayıcı bir bilgi sağlayabilir.

4.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik modeller, zaman parametresinin adsorpsiyon mekanizması üzerindeki etkisi hakkında açıklayıcı bir bilgi sağlayabilir. Adsorpsiyon işlemi için en uygun kinetik modeli belirlemek amacıyla, her bir ilaç etken maddesi için korelasyon katsayısı değerinin (R^2) incelemesi önemlidir. Tablo 3.4 ve tablo 3.5'teki korelasyon katsayısı değerinin sonuçları incelendiğinde, elde edilen verilerin her bir ilaç etken maddesi için yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile daha uyumlu olduğu görülmüştür. Ek olarak, tablo 3.4 ve tablo 3.5'te gösterilen teorik qe ve deneysel qe değerleri arasında karşılaştırma yapıldığında, değerlerin, her iki ilaç etken maddesi için yalancı ikinci dereceden modelde yalancı birinci dereceden modelden daha fazla birbirine yakınsaması

gözlenmiştir. Buna göre, her iki ilaç etken maddesinin adsorpsiyonu için en uygun kinetik modelin yalancı ikinci dereceden olduğu tahmin edebilmektedir.

4.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sisteminin termodinamik davranışını belirlenmesi amacıyla, entalpi değişimi (ΔH^o), entropi değişimi (ΔS^o) ve Gibbs serbest enerjisi (ΔG^o) değerleri incelenmelidir. Tablo 3.6 ve tablo 3.7'ye bakıldığında, her iki ilaç etken maddesi için entalpi değişimi (ΔH^o) değerlerinin pozitif değerde olduğu görülmüştür. Bu durum adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunun tahmin etmiştir. Bu sonuç, sıcaklık artışıyla birlikte artan adsorpsiyon verimliliğinin daha önce açıklanan sonucu destekler niteliktedir. Yapılan bir çalışmaya göre, eğer ΔH^o değerinin 40 kJ/mol'den az ise adsorpsiyon fiziksel bir süreç denilebilir [63]. Bu nedenle, her iki ilaç etken maddesi için adsorpsiyon fizikseldir denilebilir. Öte yandan, her iki ilaç etken maddesi için entropi değişimi (ΔS^o) değerlerinin pozitif çıkmıştır. Bu durum, adsorpsiyon sisteminin düzensizliğinin artmasının gösterir. Genellikle çözeltideki karasız adsorbat molekülleri, entropilerini düşürerek adsorban materyalin katı yüzeyine bağlanarak daha karalı hale geçme eğilimindedir [63]. Her bir ilaç etken maddesi için tablo 3.6 ve tablo 3.7'deki serbest enerji değişimi (ΔG^o) değerleri incelendiğinde, bu değerin oksitetrasiklin etken maddesi için 40°C'de negatif olduğu görülmüştür. Bu durum adsorpsiyon reaksiyonu oksitetrasiklin ilaç etken maddesi için 40°C'de kendiliğinden olduğu söylenebilmektedir. Serbest enerji değişiminin (ΔG^o), oksitetrasiklin etken maddesi için diğer sıcaklık değerlerinde ve amoksisilin ilaç etken maddesi için pozitif değerleri, adsorpsiyon reaksiyonu kendiliğinden olmadığını ve adsorpsiyon sürecini tamamlamak için harici bir enerjiye ihtiyaç duyduğunu gösterir. Ayrıca ΔG^o değerlerinin her iki ilaç etken maddesi için artan sıcaklıkla azaldığı gözlenmiştir. Bu durum, adsorpsiyon sürecinin artan sıcaklıkla kendiliğinden olma eğiliminde olduğunun gösterebilmektedir.

Bu çalışmada sentezlenen manyetik (Fe_3O_4) nanopartiküllerin, özellike NaOH kimyasal aktivasyon ajanı ile yıkandıktan sonra antibiyotik etken maddeinin adsporpsiyonunda başarılı olduğunu gösterdik. Bunula birlikte, daha sonraki çalışmalarda adsorban malzeme olarak manyetik özelliklere sahip diğer nanopartiküller sentezlenebilir ve elde edilen sonuçları karşılaştırılabilir.

Kimyasal aktivasyon ajanaları ile adsorban materyalin modifikasyonunun etkisi belirlenmek için, Bu çalışmada sülfürik asit (H_2SO_4) ve sodyum hidroksit (NaOH) kimyasal aktivasyon ajanaları olarak kullanılmıştır ve farklı kimyasal aktivasyon ajanaları kullanılarak da etkisini testedelebilmektedir.

Bu çalışmada, adsorpsiyon denyeleri gerçekleştirmesi için mikro kirletici olarak amoksisilin ve tetrasiklin antibiotikleri seçilmiştik, adsorpsiyon işlemi ile diğer antibiyotikler, boyalar ve ağır metallerin uzaklaştırılması da incelenebilir.

Adsorpsiyon işlemindeki amoksisilin ve tetrasiklin etken maddesinin giderimi ayrı ayrı olarak yapılmıştır. Karışım solüsyonunda, iki, üç veya daha fazla bulunan antibiyotik maddesinden uzaklaştırlması da araştırılabilir.

KAYNAKÇA

[1] Kanaujiya, D.K., Paul,T., Sinharoy, A., Pakshirajan, K., 2019. Biological Treatment Processes for the Removal of Organic Micropollutants from Wastewater: a Review. **Currrent Polluttion Reports, 5**(3): 112-128.

[2] Qadri, H., Bhat, R. A., Mehmood, M. A., Dar, G. H., 2020. Fresh Water Pollution Dynamics and Remediation. Springer nature singapore pte Lte, Singapore, 339 pp.

[3] Fenyvesi, É., Barkács, K., Gruiz, K., Varga, K., Kenyeres, I., Záray, G., Szente, L., 2019. Removal of hazardous micropollutants from treated wastewater using cyclodextrin bead polymer – A pilot demonstration case. **Journal of Hazard. Materials, 383**: 1-10.

[4] Agüera, A., Plaza-Bolaños, P., Fernández, F. G. A., 2020. Current Developments in Biotechnology and Bioengineering. Elsevier, Amsterdam Netherlands, 586.

[5] Quesada, H. B., Baptista, A. T. A., Cusioli, L. F., Seibert, D., de Oliveira Bezerra, C., Bergamasco, R., 2019. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. **Chemosphere, 222**(): 766-780.

[6] Khanzada, N. K., Farid, M. U., Kharraz, J. A., Choi, J., Tang, C.Y., Nghiem, L.D., Jang, A., AN, A. K., 2020. Removal of organic micropollutants using advanced membrane-based water and wastewater treatment: A review. **Jouranal of Membrane Science, 598**: 1-84.

[7] Martins, V. L., Ogden, M. D., Jones, M. R., Trowsdale, S. A., Hall, P. J., Jensen, H. S., 2020, Opportunities for coupled electrochemical and ion-exchange technologies to remove recalcitrant micropollutants in water. **Separation and Purification Technology, 239**: 1-8.

[8] Varga, B., Somogyi, V., Meiczinger, M., Kováts, N., Domokos, E., 2019. Enzymatic treatment and subsequent toxicity of organic micropollutants using oxidoreductases - A review. **Journal of Cleaner Production, 221**: 306–322.

[9] Ahmad, J., Naeem, S., Ahmad, M., Usman, A. R. A. Al-Wabel, M. I., 2019. A critical review on organic micropollutants contamination in wastewater and removal through carbon nanotubes. **Journal of Environmental Management, 246**: 214–228.

[10] Grandclément, C., Seyssiecq, I., Piram, A., Wong-Wah-Chung, P., Vanot, G., Tiliacos, N., Roche, N., Doumenq, P., 2017. From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review. **Water Research, 111**: 297–317.

[11] Kümmerer, K., Dionysiou, D. D., Olsson, O., Fatta-Kassinos, D., 2018. Reducing aquatic micropollutants – Increasing the focus on input prevention and integrated emission management. **Science of Total Environment, 652**: 836–850.

[12] Mellah, A., Harik, D., 2020. Removal pharmaceutical pollutants by adsorption competitive using powdered activated carbon cap (F400). **Journal of Environtal Treatment Techniques, 8**: 336–345.

[13] Magureanu, M., Mandache, N. B., Parvulescu, V. I., 2015. Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment. **Water Research, 81**: 124–136.

[14] Jureczko, M., Kalka, J., 2020. Cytostatic pharmaceuticals as water contaminants. **European Jouranal of Pharmacology, 866**: 1-38.

[15] Castiglioni, S., Zuccato, E., Fattore, E., Riva, F., Terzaghi, E., Koenig, R., Principi, P., Di Guardo, A., 2020. Micropollutants in Lake Como water in the context of circular economy: A snapshot of water cycle contamination in a changing pollution scenario. **Journal of Hazardous Materials, 384**: 1-10.

[16] Liu, Y. Y., Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Groza, L. G., 2019. Removal of pharmaceutical compounds, artificial sweeteners, and perfluoroalkyl substances from water using a passive treatment system containing zero-valent iron and biochar. **Science of the Total Environment, 691**: 165–177.

[17] Bírošová, L., Lépesová, K., Grabic, R., Mackuľak, T., 2020. Non-antimicrobial pharmaceuticals can affect the development of antibiotic resistance in hospital wastewater. **Environmental Science Pollution Research, 27**: 1-11.

[18] Wöhler, L., Niebaum, G., Krol, M., Hoekstra, A. Y., 2020. The grey water footprint of human and veterinary pharmaceuticals. **Water Research X, 7**: 1-11.

[19] Li, Y., Zhang, L., Ding, J., Liu, X., 2019. Prioritization of pharmaceuticals in water environment in China based on environmental criteria and risk analysis of top-priority pharmaceuticals. **Journal of Environmental Management, 253**: 1-10.

[20] Nantaba, F., Wasswa, J., Kylin, H., Palm, W. U., Bouwman, H., Kümmerer K.,2020. Occurrence, distribution, and ecotoxicological risk assessment of selected pharmaceutical compounds in water from Lake Victoria, Uganda. **Chemosphere, 239**: 1-11.

[21] Caballero-Gallardo, K., Olivero-Verbel, J., Freeman, J. L., 2016. Toxicogenomics to Evaluate Endocrine Disrupting Effects of Environmental Chemicals Using the Zebrafish Model. **Current Genomics, 17**(6): 515–527.

[22] Carvalho, I. T. , Santos, L., 2016 .Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario. **Environment International, 94**: 736–757.

[23] Ngigi, A. N., Magu, M. M., Muendo, B. M., 2020. Occurrence of antibiotics residues in hospital wastewater, wastewater treatment plant, and in surface water in Nairobi County, Kenya. **Environmental Monitoring and Assessment, 192**(1): 1-16.

[24] Santos, L. H. M. L. M., Araújo, A. N., Fachini, A., Pena, Delerue-Matos, A., C.,

Montenegro, M. C. B. S. M., 2009. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials, 175**(1–3): 45–95.

[25] Kümmerer, K., 2009. Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I. **Chemosphere, 75**(4): 417–434.

[26] Li, F., Chen, L., Chen, W., Bao, Y., Zheng, Y., Huang, B., Mu, Q., Wen, D., Feng,C., 2020. Antibiotics in coastal water and sediments of the East China Sea: Distribution, ecological risk assessment and indicators screening. **Marine Pollution Bulletin, 151**: 1-11.

[27] Çalışkan Salihi, E., Wang, J., Kabacaoğlu, G., Kırkulak, S., Šiller, L., 2020. Graphene oxide as a new generation adsorbent for the removal of antibiotics from waters. **Separation Science and Technology** : 1–9.

[28] Kovalakova, P., Cizmas, L., McDonald, T. J., Marsalek, B., Feng, M., Sharma, V. K., 2020. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review. **Chemosphere, 251**: 1-15.

[29] Martinez, J. L., 2009. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. **Environmental Pollution, 157**(11): 2893–2902.

[30] Milić, N., Milanović, M., Letić, N. G., Sekulić, M. T., Radonić, J., Mihajlović, I., Miloradov, M. V., 2013. Occurrence of antibiotics as emerging contaminant substances in aquatic environment. **International Journal of Environmental Health Research, 23**(4): 296–310.

[31] Guclu, E., Ogutlu, A., Karabay, O., Demirdal, T., Erayman, I., Hosoglu, S., Turhan, V., Erol, S., Oztoprak, N., Batirel, A., Altay, F. A., Kaya, G., Karahocagil, M., Sozen, H., Yildirim, M., Kocak, F., Teker, B., 2017. Antibiotic consumption in Turkish hospitals; a multi-centre point prevalence study. **Journal of Chemotherapy, 29**(1): 19–24.

[32] Aydin, S., Aydin, M. E., Ulvi, A., Kilic, H., 2019. Antibiotics in hospital effluents: occurrence, contribution to urban wastewater, removal in a wastewater treatment plant, and environmental risk assessment. **Environmental Science Pollution Research, 26**(1): 544–558.

[33] Deveci, E., 2019. Çevresel Risk Potansiyeli Yüksek Olan İlaç Etken Maddelerinin Konvansiyonel Arıtma Tesislerindeki Arıtma Verimlerine Etkilerinin İncelenmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 60 s.

[34] Yazidi, A., Atrous, M., Soetaredjo, F. E., Sellaoui, L., Ismadji, S., Erto, A., Bonilla-Petriciolet, A., Dotto, G. L., Lamine, A. B., 2020. Adsorption of amoxicillin and tetracycline on activated carbon prepared from durian shell in single and binary systems: Experimental study and modeling analysis. **Chemical Engineering Journal, 379**: 1-7.

[35] Litskas, V. D., Karamanlis, X. N., Prousali, S. P., Koveos, D. S., 2018. Effects of the Antibiotic Amoxicillin on Key Species of the Terrestrial Environment. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 100**(4): 509–515.

[36] Elizalde-Velázquez, A., Gómez-Oliván, L. M., Galar-Martínez, M., Islas-Flores, H., Dublán-García, O., SanJuan-Reyes, N., 2016. Environmental Health Risk-Hazardous Factors to Living Species. In Tech, Rijeka Croatia, 268 pp.

[37] Kerkez-Kuyumcu, Ö., Bayazit, Ş. S., Salam, M. A., 2016. Antibiotic amoxicillin removal from aqueous solution using magnetically modified graphene nanoplatelets. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 36**: 198–205.

[38] Meng, L. W., kun Li, X., Wang, K., Ma, K. L., Zhang, J., 2015. Influence of the amoxicillin concentration on organics removal and microbial community structure in an anaerobic EGSB reactor treating with antibiotic wastewater. **Chemical Engineering Journal, 274**: 94–101.

[39] Elhaci, A., Labed, F., Khenifi, A., Bouberka, Z., Kameche, M., Benabbou, K., 2020. MgAl-Layered double hydroxide for amoxicillin removal from aqueous

media. **International Journal of Environment Analytical Chemistry**: 1–23.

[40] Song, J., Huang, M., Jiang, N., Zheng, S., Mu, T., Meng, L., Liu, Y., Liu, J., Chen, G., 2020. Ultrasensitive detection of amoxicillin by TiO2-g-C3N4@AuNPs impedimetric aptasensor: Fabrication, optimization, and mechanism. **Journal of Hazardous Materials, 391**: 1-12.

[41] National library of medicine (NLM), https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/amoxicillin (Erişim Tarihi: Ağustos 2020).

[42] Mosaleheh, N., Sarvi, M. N., 2020. Minimizing the residual antimicrobial activity of tetracycline after adsorption into the montmorillonite: Effect of organic modification. **Environmental Research, 182**: 1-10.

[43] Wang, W., Khan, A. A., Li, G., 2019. Adsorption thermodynamics of adsorptive removal of tetracycline on lanthanum modified magnetic composite. **Nature Environment Pollution Technology, 18**(2): 497–501.

[44] Miao, J., Wang, F., Chen, Y., Zhu, Y., Zhou, Y., Zhang, S., 2019. The adsorption performance of tetracyclines on magnetic graphene oxide: A novel antibiotics absorbent. **Applied Surfurface Science, 475**: 549–558.

[45] Daghrir, R. Drogui, P., 2013. Tetracycline antibiotics in the environment: A review. **Environmental Chemistry Letters, 11**(3): 209–227.

[46] Borghi, A. A., Palma, M. S. A., 2014. Tetracycline: Production, waste treatment and environmental impact assessment. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, 50**(1): 25–40.

[47] Guerra, W., Silva-Caldeira, P. P., Terenzi, H., Pereira-Maia, E. C., 2016. Impact of metal coordination on the antibiotic and non-antibiotic activities of tetracycline-based drugs. **Coordination Chemistry Reviews, 327–328**: 188–199.

[48] Pérez-Rodríguez, M., Pellerano, R. G., Pezza, L., Pezza, H. R., 2018. An overview of the main foodstuff sample preparation technologies for tetracycline residue

determination. **Talanta, 182**: 1–21.

[49] Chang, J., Shen, Z., Hu, X., Schulman, E., Cui, C., Guo, Q., Tian, H., 2020. Adsorption of Tetracycline by Shrimp Shell Waste from Aqueous Solutions: Adsorption Isotherm, Kinetics Modeling, and Mechanism. **ACS Omega, 5**(7): 3467–3477.

[50] Zhang, X., Lin, X., He, Y., Chen, Y., Luo, X., Shang, R., 2019. Study on adsorption of tetracycline by Cu-immobilized alginate adsorbent from water environment. **International Journal of Biological Macromolecules, 124**: 418–428.

[51] National library of medicine https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tetracycline (Erişim Tarihi: Ağustos 2020).

[52] Homem, V., Santos, L., 2011. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review. **Journal of Environmental Management, 92**(10): 2304–2347.

[53] Kumari, P., Alam, M., Siddiqi, W. A., 2019. Usage of nanoparticles as adsorbents for waste water treatment: An emerging trend. **Sustainable Materials and Technologies, 22**: 1-14.

[54] Artioli , Y., 2008. Adsorption, 60-65". *In:* Encyclopedia of Ecology (S.E. Jørgensen, B. D. Fath). Elsevier, Amsterdam Netherlands.

[55] Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M., Zhang, Q. X., 2009. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University Science A, 10**(5): 716–724.

[56] Gönül, E., 2017. Adsorpsiyonlu Isı Pompalarında Kullanılan Farklı Soğutucu Akışanların Çeşitli Adsorban Maddelerce Adsorblanma Karakteristiklerinin

Belielenmesi. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Bursa, 161 s.

[57] Çavuşoğlu, S., Manyetik Aljinat/Grafen Nanotoz Kompozitlerin Sentezi Ve Sulardan İlaç Atıklarının Uzaklaştırılması İşlemlerinde Kullanılması. İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek Lisan Tezi, İstanbul, 73 s.

[58] Akhtar, J., Amin, N. A. S., Shahzad, K., 2015. A review on removal of pharmaceuticals from water by adsorption. **Desalination and Water Treatment, 57**(27): 1-19.

[59] Demir, M., 2014. Deniz Ve Tatlı Su Makrofitleri Üzerine Etidyum Bromür'ün Adsorpsiyonu Ve Adsorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 89 s.

[60] Iftekhar, S., Ramasamy, D. L., Srivastava, V., Asif, M. B., Sillanpää, M., 2018. Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: A critical review. **Chemosphere, 204**: 413–430.

[61] Jeirani, Z., Niu, C. H., Soltan, J., 2017. Adsorption of emerging pollutants on activated carbon. **Reviews Chemical Engineering, 33**(5): 491–522.

[62] Awad, A. M., Jalab, R., Benamor, A., Nasser, M. S., Ba-Abbad, M. M., El-Naas, M., Mohammad, A. W., 2020. Adsorption of organic pollutants by nanomaterial-based adsorbents: An overview. **Journal of Moleculer Liquids, 301**: 1-31.

[63] Mıhçıokur, H., 2014. Aerobik Granüler Aktif Çamur İle Bazı Tıbbi İlaçların Biyosorpsiyonu. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri, 120 s.

[64] Nageeb, M., 2013. Organic Pollutants Monitoring, Risk And Treatment. In Tech, Rijeka Croatia, 229 pp.

[65] Eniola, J. O., Kumar, R., Barakat, M. A.,2019. Adsorptive removal of antibiotics from water over natural and modified adsorbents. **Environmental Science**

Pollution Research, 26(34): 34775–34788.

[66] Aydin, S., Aydin, M. E., Beduk, F., Ulvi, A., 2019. Removal of antibiotics from aqueous solution by using magnetic Fe_3O_4 /red mud-nanoparticles. **Science of the Total Environment, 670**: 539–546.

[67] Sadegh, H., Ali, G. A. M., Gupta, V. K., Makhlouf, A. S. H. , Shahryari-ghoshekandi, R., Nadagouda, M. N., Sillanpa¨a¨, M., Megiel, E., 2017. The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment. **Journal of Nanostructure in Chemistry, 7**(1) :1–14.

[68] Reshadi, M. A. M., Bazargan, A., McKay, G., 2020. A review of the application of adsorbents for landfill leachate treatment: Focus on magnetic adsorption. **Science of the Total Environment, 731**: 1-15.

[69] Mehta, D., Mazumdar, S., Singh, S. K., 2015. Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater-A review. **Journal of Water Process Engineering, 7**: 244–265.

[70] Ekinci, S., 2019. Poliamidoamin Dendrimerleri İle Modifiye Edilmiş Süperparamagnetik Demir Oksit Nanopartiküllerin Hazırlanması Ve Bazı Ağır Metallerin Ve Boyar Maddelerin Adsorpsiyonunda Kullanılması. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ, 181 s.

[71] Nithya, K., Sathish, A., Senthil Kumar, P., Ramachandran, T., 2017. Fast kinetics and high adsorption capacity of green extract capped superparamagnetic iron oxide nanoparticles for the adsorption of Ni(II) ions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 59**: 230–241.

[72] Lin, C. C., Lee, C. Y., 2019. Adsorption of ciprofloxacin in water using Fe_3O_4 nanoparticles formed at low temperature and high reactant concentrations in a rotating packed bed with co-precipitation. **Materials Chemistry and Physics, 240**: 1-7.

[73] Mohammed, A. A., Al-Musawi, T. J., Kareem, Zarrabi, S. L., M., Al-Ma'abreh, A. M., 2019. Simultaneous adsorption of tetracycline, amoxicillin, and

ciprofloxacin by pistachio shell powder coated with zinc oxide nanoparticles. **Arabian Journal of Chemistry, 13**(3): 4629-4643.

[74] Cai, W., Weng, X., Chen, Z., 2019. Highly efficient removal of antibiotic rifampicin from aqueous solution using green synthesis of recyclable nano-Fe_3O_4. **Environmental Pollution, 247**: 839–846.

[75] Guler, U. A., Sarioglu, M., 2014. Removal of tetracycline from wastewater using pumice stone: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Health Science Engineering, 12**(1): 1–11.

[76] Al-Jabari, M. H., Sulaiman, S., Ali, S., Barakat, R., Mubarak, A., Khan, S. A., 2019. Adsorption study of levofloxacin on reusable magnetic nanoparticles: Kinetics and antibacterial activity. **Journal of Moleculer Liquids, 291**: 1-9.

[77] Ahamad, T., Naushad, M., Al-Shahrani, T., Al-hokbany, N., Alshehri, S. M., 2020. Preparation of chitosan based magnetic nanocomposite for tetracycline adsorption: Kinetic and thermodynamic studies. **International Journal of Biological Macromolecules, 147**: 258–267.

[78] Pouretedal, H. R., Sadegh, N., 2014. Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. **Journal of Water Process Engineering, 1**: 64–73.

[79] Balarak, D., Mostafapour, F., Akbari, H., Joghtaei, A., 2017. Adsorption of Amoxicillin Antibiotic from Pharmaceutical Wastewater by Activated Carbon Prepared from Azolla filiculoides. **Journal of Pharmaceutical Research International, 18**(3) : 1–13.

[80] Yalçın, A., 2016. Adi Fig'den Elde Edilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerdeki Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya, 67 s.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı:	DOAA HUSSEIN HASAN HASAN
Uyruğu:	IRAKLI
Doğum Tarihi ve Yeri:	16.01.1994 Kerkük -IRAK
Medeni Durum:	Bekar
e-mail:	papaldoaa@yahoo.com
Yazışma Adresi:	papaldoaa@yahoo.com

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi, Çevre Mühendisliği	Halen Devam Ediyor
Lisans	Kuzey Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği	2015
Lise	Al-Shahba Kız Lisesi, Kerkük -Irak	2011

YABANCI DİL

İngilizce ve Arapça