



SULU ÇÖZELTİLERDEN AKTİF KARBON ÜZERİNE ADSORPSİYON İLE ANTİBİYOTİKLERİN (TETRASİKLİN VE PENİSİLİN G) GİDERİMİ

Aydın TÜRKYILMAZ*, Kaan İŞINKARALAR

Kastamonu Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kastamonu, Türkiye

Anahtar Kelimeler

*Adsorpsiyon,
Aktif Karbon,
Antibiyotik,
Sulu Çözelti,
Yer Fıstığı Kabuğu.*

Öz

Selülozik yapıdaki bir atık olan yer fıstığı kabuğundan aktif karbon elde ederek ekonomiye kazandırılması ve hem karasal hem de sucul ekosistemlerde önemli bir kirletici olan antibiyotiklerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu ile giderimi çalışılmıştır. Bu çalışmada aktif karbon üzerine farklı derişimlerdeki sulu çözeltilerden farklı koşullarda antibiyotiklerin (Tetrasiklin Ve Penisilin G) adsorpsiyonu yapılmıştır. Adsorbentın karakteristik özellikleri ve yüzey yapısı SEM EDX, BET ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir. Elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı 308.6 m²/g, toplam gözenek hacmi 0,13 cm³/g ve toplam mikro gözenek hacmi ise 0,09 cm³/g olarak bulunmuştur. Antibiyotik olarak seçilen penisilin G'nin 25-40-60°C de ve 3-5-8 pH değerlerinde, tetrasiklinin 30-40-60°C de ve 3-7-9 pH değerlerinde giderim çalışmaları yapılmıştır. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak analiz ve korelasyon değerleri incelendiğinde Freundlich izotermi ile daha uyumlu olduğu bulunmuştur. Gerçekleştirilen adsorpsiyonunun fiziksel olarak adsorbe olduğu görülmüştür. Aktif karbonların antibiyotik gideriminde kullanılması kirliliğin azaltılmasında etkili olduğu belirlenmiştir.

REMOVAL OF ANTIBIOTICS (TETRACYCLINE AND PENICILLIN G) FROM WATER SOLUTIONS BY ADSORPTION ON ACTIVATED CARBON

Keywords

*Adsorption,
Activated Carbon,
Antibiotic,
Aqueous Solution,
Peanut Shell.*

Abstract

It was studied to obtain active carbon from peanut shell, which is a cellulosic waste, to bring it to the economy and to remove it by adsorption of antibiotics, which are an important pollutant in both terrestrial and aquatic ecosystems, on activated carbon. In this study, antibiotics (Tetracycline and Penicillin G) adsorption were done on activated carbon under different conditions than aqueous solutions of different concentrations. The characteristic features and surface structure of the adsorbent are characterized by SEM EDX, BET and elemental analysis. The BET surface area of the activated carbon obtained was found to be 308.6 m²/g, the total pore volume was 0.13 cm³/g and the total micropore volume was 0.09 cm³/g. Removal studies have been carried out 30-40-60 °C and at pH values of 3-5-8 for Penicillin G, 30-40-60 °C and pH values of 3-7-9 for Tetracycline. When the analysis and correlation values were examined by using experimental data Langmuir and Freundlich isotherms, adsorption isotherm was found to be more compatible with Freundlich isotherm. It was found that the adsorption performed was physically adsorbed. It has been determined that the use of activated carbons in antibiotics removal is effective in reducing pollution.

Alıntı / Cite

Türkyılmaz, A., İşinkaralar, K. (2020). Sulu Çözeltilerden Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyon İle Antibiyotiklerin (Tetrasiklin ve Penisilin G) Giderimi, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 8(3), 943-951.

* İlgili yazar / Corresponding author: aturkyilmaz@kastamonu.edu.tr, +90-366-280-2924

| Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number) | Makale Süreci / Article Process | |
|--|---|------------|
| A. Türkyılmaz, 0000-0002-9379-9995 | Başvuru Tarihi / Submission Date | 02.07.2020 |
| K. İşinkaralar, 0000-0003-1850-7515 | Revizyon Tarihi / Revision Date | 08.09.2020 |
| | Kabul Tarihi / Accepted Date | 16.09.2020 |
| | Yayın Tarihi / Published Date | 24.09.2020 |

1. Giriş (Introduction)

Dünya nüfusunun artmasıyla beraber insanoğlunun çevreyi kirletmesi de hızlanmıştır. Bu kirliliğin başında yer alan kirlenme türü ise ilaç kullanımına bağlı olan çevre kirliliğidir (Wang vd., 2010). Antibiyotik kullanımı, tedavi edilmeye çalışılan hastalıklar için en yaygın başvuru olan ilaç türlerinin başında gelmektedir (Brown vd., 2006). Gerek insan vücudunda gerekse hayvanlarda sıklıkla başvuru olan önemli antibiyotikler arasında ise penisilinler ve tetrasiklinler ilk sıralarda yerini almaktadırlar (Zhang vd., 2016). Penisilin β -lactam grubunda olup geniş spektrumlu olmasından dolayı kullanımı yaygın olan farmasötik üründür (Ye vd., 2007). Ayrıca yüksek antibakteriyel aktivitesinin yanında, ısıya ve asidik ortama duyarlılığı fazla olmasından dolayı yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Tetrasiklinler ise penisilinler gibi oldukça yaygın olarak kullanılır ve birçok bakteriyel enfeksiyonların giderilmesinde kullanılmaktadır. Özellikle de hayvansal hastalıkların gideriminde ve hayvanların gelişiminde önemli rol oynamasından dolayı hayvanlarda da yaygınca kullanılmaktadır. Bu antibiyotikler suda yüksek oranda çözünürlüklere sahip olmasından dolayı çevre kirliliğinde önemli rol oynamaktadır. Zamanla artış göstererek alıcı ortamda birikim yapan antibiyotikler o ortamda bulunan bakterilerin ve mikroorganizmaların onlara karşı direnç sağlamasına katkıları belirtilmiştir. Sadece sucul ortamdaki birikim değil karasal ekosistemde (çamur, toprak, gübre gibi...) bulunan bakterilerin de bunlara karşı direnç kazanmaları söz konusudur (Constanzo vd., 2005).

Sucul ortamdan farmasötik kirleticilerin gideriminde kullanılan koagülasyon, flokülasyon, sedimentasyon, membran filtrasyonu, biyolojik arıtma ve kimyasal oksidasyon gibi işlemler mevcuttur. Ancak aktif karbon kullanılarak adsorpsiyon işlemi ise diğer mevcut yöntemlere göre daha başarılı olduğu yapılan çeşitli çalışmalar ile ispatlanmıştır (Adams vd., 2002, Genç ve Doğan 2015, Çelebi ve Gök 2017). Aktif karbon ne kadar yüksek mikro gözenek hacmine ve çoklu gözenek yapısına sahip ise ortamdan bir o kadar yüksek seviyede kirletici giderimi yapmaktadır (Hesas vd., 2013; Diasa vd., 2007, Özcan vd., 2018). Hem toz halinde hem de granül halde kullanılan aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin artırılması için sulu çözeltilerinden gideriminde sıklıkla tercih edilmeye başlanmıştır (Cuerda-Correa vd., 2010; Jung vd., 2010; Suriyanon vd., 2015). Son on yılda lignoselülozik tabanlı atıklardan aktif karbon üreterek, bu adsorbentlerin çevre açısından kirliliklerin giderilmesinde kullanımı oldukça yaygın bir şekilde artmaya başlamıştır. Dünya yer fıstığı ithalatı 1998-2016 yılları arasında 1.109.758 tondan 2.010.031 tona çıkarak %81 artmıştır. Ülkemizde ise 2004-2018 yılına kadar olan yer fıstığı üretimi ise 80.000 den 173.835 tona çıkmıştır. Dolayısıyla yer fıstığı üretimi her geçen yıl artarak ülke ekonomisine önemli katkı sağlamaktadır (Özalp 2019). Yer fıstığı üretimine paralel olarak yer fıstığı atığı olan kabuğunda da önemli bir artış gerçekleşmektedir. Dolayısıyla tarımsal atık olan yer fıstığı kabuğundan aktif karbon üreterek ülke ekonomisini kazandırılması büyük önem arz etmektedir. Sonuç olarak ülkemizin bir tarım ülkesi olmasından dolayı tarımsal atıkların biyomateryallere dönüştürülerek özellikle çevre kirliliğinde kullanımları oldukça yaygın hale gelmiştir.

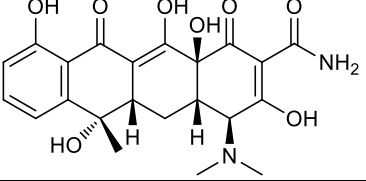
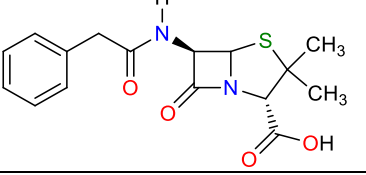
Bu bağlamda çalışmamızda kullanılan lignoselülozik yapıdaki atık olan yer fıstığı kabuğu da özellikle Akdeniz bölgesinde bol miktarda üretilen yer fıstığından elde edilen aktif karbonun çevre kirliliğine sebep olan penisilin ve tetrasiklinin sucul ortamdan giderimi pH ve sıcaklık değişimleri ile birlikte çalışılmış ve elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi için de Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem (Material and Method)

2.1. Materyal Seçimi (Selection of Materials)

Aktif karbon üretiminde kullanılan yer fıstığı (*Arachis hypogaea* L.) kabukları Osmaniye ilinden temin edilmiştir. Aktif karbon üretimi ve pH ayarlamasında kullanılan H_2SO_4 , NaOH analitik saflıkta ve Merck firmasından alınmıştır. Adsorpsiyon deneyleri için kullanılan antibiyotikler ise Sigma-Aldrich firmasından satın alınmış olup kimyasal formülü aşağıda verilmiştir. Örneklerin tartım işlemleri Adam PW 214 marka terazi, pH ölçümleri Hanna HI 2211-02 pH metre ve UV-VIS ölçümleri için ise Hach Lange DR 6000 model spektrofotometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1. Tetrasiklin ve Penisilin G Antibiyotiklerinin Moleküler Özellikleri (Molecular Properties of Tetracycline and Penicillin G Antibiotics)

| BİLEŞİK | YAPISI | FORMÜLÜ | MOLEKÜLER AĞIRLIĞI (g/mol) | ÇÖZÜNÜRLÜK (mg/L) | Γ_{MAX} (NM) | REF. |
|-------------|---|-----------------------|----------------------------|-------------------|---------------------|--------------------------|
| Tetrasiklin |  | $C_{22}H_{24}N_2O_8$ | 480,90 | 22 | 360 | Ocampo-Pérez vd., 2015 |
| Penisilin G |  | $C_{16}H_{17}N_2O_4S$ | 372,48 | 100 | 290 | Weltzien ve Padovan 1998 |

2.2. Aktif Karbon Üretimi (Production of Activated Carbon)

Antibiyotiklerin adsorpsiyonu için kullanılan aktif karbonlar, yer fıstığı kabuğunun, kimyasal aktivasyon yöntemiyle H_2SO_4 kullanılarak sentezlenmiştir. Toplanan atık yer fıstığı kabukları öncelikle kurutulup nemi giderildikten sonra, bilyeli öğütücüde öğütülmüş ve 0-75 μm 'den elenmiştir. Daha sonra 5 M'lık H_2SO_4 , çözeltisinden 200 mL ile ıslatılarak 1 gün süre ile oda sıcaklığında aktivasyon ajanının yer fıstığı kabuğundaki lignoselülozik yapının parçalanması için bekletilip ardından 110 °C'de etüvde 1 gün kurutulmuştur. Kurutulan örnekler, karbon iskeletinin ortaya çıkarılması ve lignoselülozik yapıdaki karbon dışındaki diğer atomların uzaklaştırılması için paslanmaz, çelik kapalı reaktör kabında 800 °C'de, 10 psi'lık sabit N_2 azot akışı altında 2 saat piroliz edildi. Son olarak ta fırından çıkan örneklerin yanmasını önlemek için reaktörün oda sıcaklığına gelene kadar 10 psi'lık sabit N_2 azot akışı altında soğuması sağlanmıştır. Soğutulan örnekler, reaktörden çıkarılarak H_2SO_4 'ün aşırısının nötrleşmesi için 1 M'lık NaOH çözeltisi ile yıkanıp, daha sonra aktif karbon ılık distile su ile pH 7 olana kadar yıkanmış ve 110 °C'de etüvde 1 gün kurutulmuştur. Kurutulan örnekler öğütücüde tekrar öğütülüp elekten elenerek tanecik boyutu 0-50 μm 'ye getirildikten sonra aktif karbonun karakterizasyonu için BET yüzey alanı ölçümleri ve SEM-EDX görüntüleri alınmıştır.

2.2.1. Aktif Karbon Karakterizasyonu (Characterization of Activated Carbon)

Yer fıstığı kabuğunun H_2SO_4 ile aktivasyonundan 800 °C'de sentezlenen aktif karbon örneklerinin karakterizasyonu BET ve SEM-EDX cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.2.2. BET Yüzey Alanı Ölçümü (Measurement of BET Surface Area)

Yer fıstığı kabuğu ve kimyasal aktivasyondan sonra elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı ölçümleri önce örnekler 300 °C'de 1 gün süre ile degaz edilmiştir. Degaz edilen örneklerin yüzey alanı ölçümleri sıvı azot ortamında (77 K) saf azot gazının adsorbent olarak kullanılmasıyla BET yüzey alanı tayinleri, Quantachrome, Nova Touch LX4 model BET cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

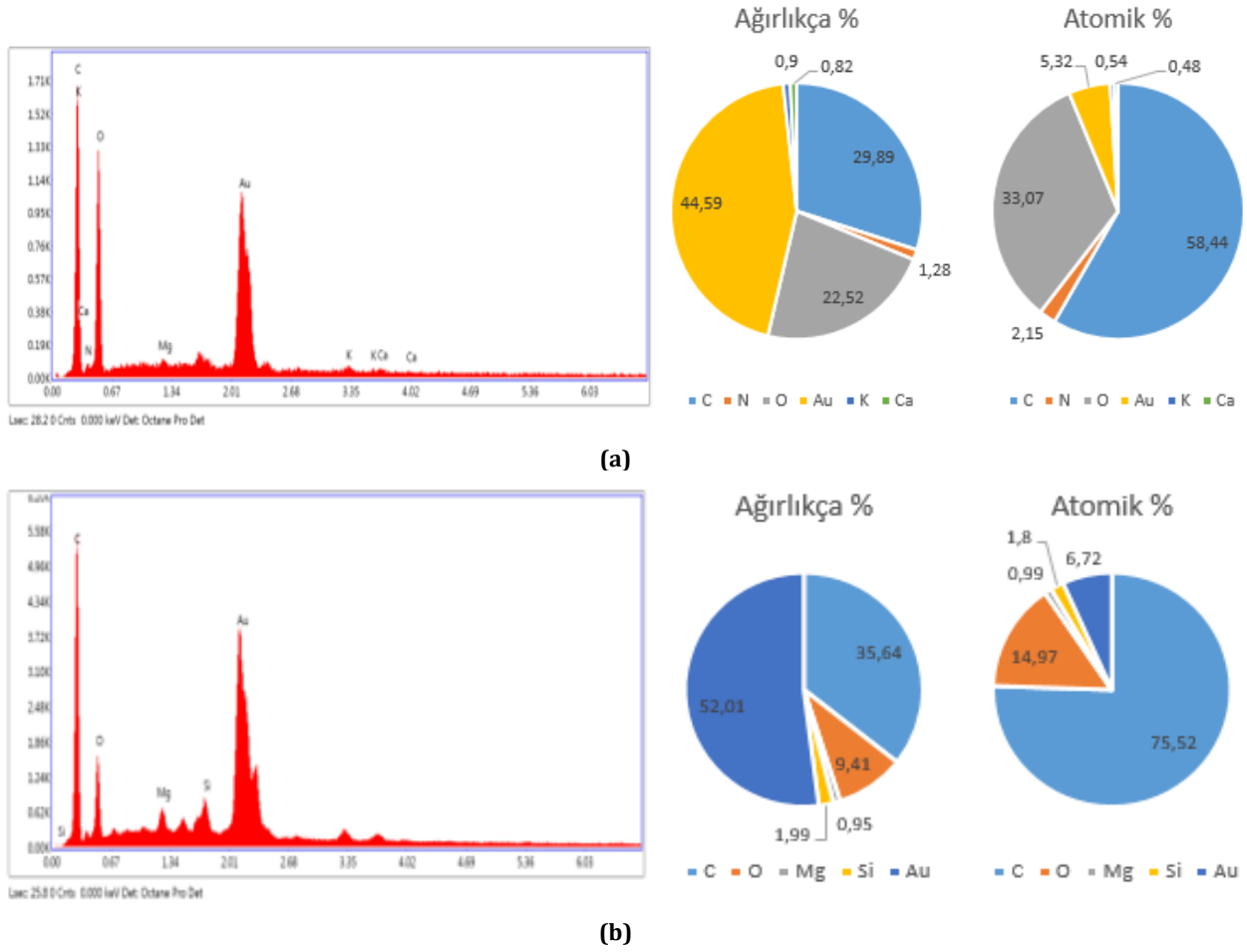
2.2.3. SEM-EDX Analizi (Analysis of SEM-EDX)

Ham ve aktive edilmiş örneklerin SEM EDX görüntüleri ise FEI marka Quanta FEG 250 cihazı ile alınmıştır. Aktivasyon işleminden önce ve sonra olmak üzere yüzey özellikleri belirlenebilmesi amacıyla bu işlem yapılmıştır.

Tablo 2. Ham Yer Fıstığı Kabuğu ve Aktifleştirilmiş Karbonun Gözenek Özellikleri (Pore Properties of Raw Peanut Shell and Activated Carbon)

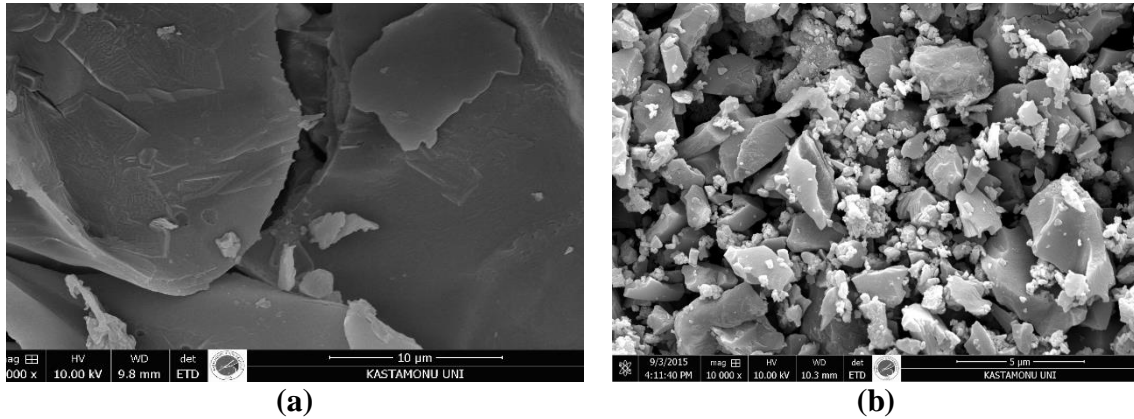
| Örnekler | Bet Yüzey alanı (m^2/g) | V_{Toplam} (cm^3/g) | V_{Mikro} (cm^3/g) | V_{Mezo} (cm^3/g) |
|------------------------|-----------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Ham yer fıstığı kabuğu | 0,83 | 0,003 | 0,0004 | 0,0026 |
| Aktif karbon | 308,6 | 0,13 | 0,09 | 0,121 |

Çalışma kapsamında elde edilen aktif karbonun C miktarlarına bakıldığında ağırlıkça ham yer fıstığı kabuğunun %29,89 iken aktif karbonun %35,64, ham yer fıstığı kabuğunun atomik olarak % 58,44 'ten %75,52'ye çıktığı gözlenmiştir.



Şekil 1. Ham Yer Fıstığı Kabuğunun (a) ve Aktif Karbonun (b) EDX Analiz Sonuçları (EDX Analysis Results of Raw Peanut Shell (a) and Activated Carbon(b))

Aktif karbonun gözenek hacmi ve yüzey alanının büyüklüğünün yanı sıra gözeneklerinin büyüklüğü ve dağılımı da oldukça önemlidir. Homojen olmayan yapıların daha geniş iç yüzey alanlarına sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 2. Ham Yer Fıstığı Kabuğu (a) ve Aktifleştirilmiş Karbonun (b) SEM Görüntüleri (SEM Images of Raw Peanut Shell (a) and Activated Carbon (b))

3. Deneysel Sonuçlar(Experimental Results)

3.1. Adsorpsiyon Deneyleri (Adsorption Experiments)

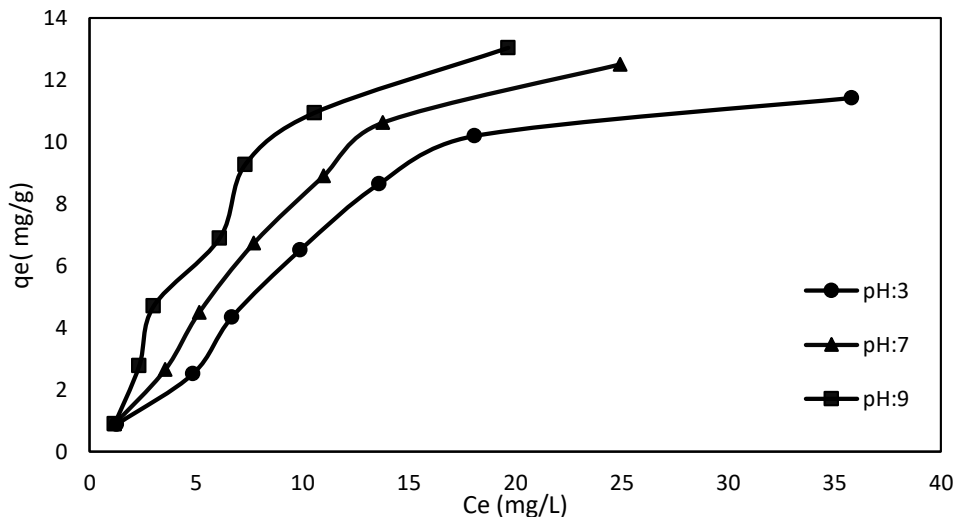
Antibiyotiklerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu deneyleri 10-400 ppm arasında derişimlerde antibiyotiğin 50 mL çözeltilerinin 0,01 g aktif karbon ile karıştırılıp değişen pH ve sıcaklıklarda bir gün 100 mL'lik polietilen kaplarda çalkalanması ile yapılmıştır. Deneylerde antibiyotik çözeltilerinin önceden hazırlanan 200 mg/L'lik çözeltileri kullanılmıştır. Örneklerin pH'sı, Hanna HI 2211-02 model pH metre kullanılarak NaOH ve HCl çözeltileri ile ayarlanmıştır. 24 saatin sonunda Adsorpsiyon dengeye geldiğinde çözeltiler 3500 rpm'de 15 dakika santrifüj edilerek çözeltiler ortamından otomatik pipet ile 10 mL alınan örnekler farklı oranlarda saf su ile seyreltilmesinin ardından çözeltilerden kalan antibiyotik çözeltilerinin derişimi Hach Lange DR 6000 UV/VIS spektrofotometre ile dalga boyu taramasından sonra spektrofotometrik ölçümler tetrasiklin için 360 nm ve penisilin G için ise 290 nm'de yapılmıştır. Her bir deney için antibiyotik çözeltilerinin aktif karbon üzerine adsorplanmış miktarları, değişen pH ve sıcaklık koşullarında penisilin G ve tetrasiklinin gram başına adsorplanmış miktarı Eşitlik 1 kullanılarak bulunmuştur.

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

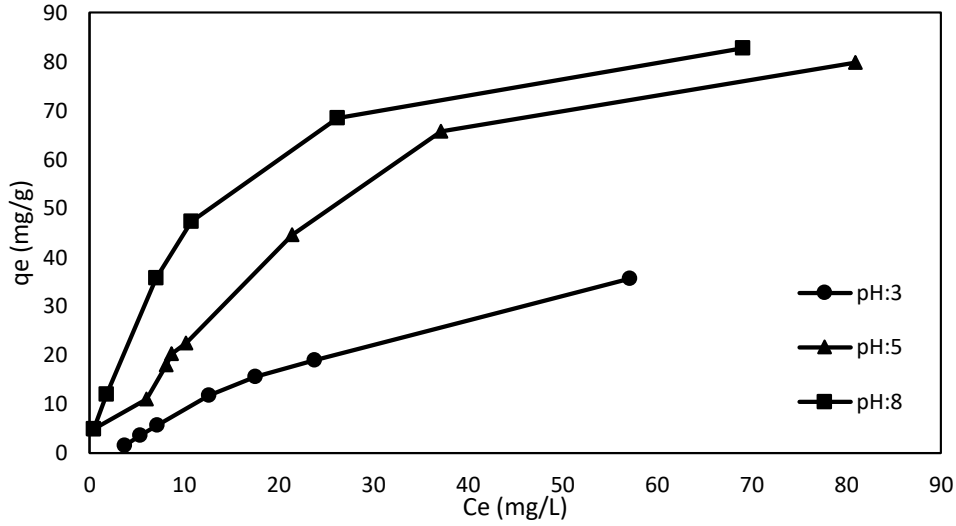
Denklemdaki; q_e , dengede aktif karbon yüzeyinde adsorplanmış antibiyotik miktarı (mg/g); C_0 ve C_e , adsorpsiyondan önce ve sonra çözeltilerde kalan antibiyotik miktarı (mg/L); V , kullanılan antibiyotik çözeltilerinin hacmi (L) ve W , aktif karbonun gram miktarıdır. Adsorban ve Adsorbent arasındaki ilişkiyi açıklamada kullanılan adsorpsiyon izotermidir. Çalışmalardan elde edilen verilerin modellenmesinde Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmıştır.

3.1.1. pH Etkisi (Effect of pH)

Adsorbentler yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon olaylarında adsorbent yüzey yükü ve çözeltilerin pozitif ve negatif yük derişimi adsorpsiyonu etkileyen önemli parametrelerdendir. Katı madde yüzeylerine penisilin ve tetrasiklinin aktif karbon yüzeyinde tutunan miktarına etki eden önemli faktörlerden birisi pH'dır. Antibiyotiklerin adsorplanması, genellikle adsorplanan H_3O^+/OH^- miktarı ile belirlenmesine ve katı taneciklerin elektron hareketliliğine bağlıdır. Bu elektron hareket davranışı tanecik yüzeyindeki net yük ile belirlenmektedir. Şekil 3 ve Şekil 4 'de de görüldüğü gibi pH artışıyla beraber aktif karbon yüzeyindeki negatif yük yoğunluğunu artışına bağlı olarak tetrasiklin ve penisilin G nin adsorpsiyonunda artış meydana gelmiştir. Tetrasiklin için 3-10 pH aralığında yaptığımız ön deneme çalışmalarında pH 9 dan sonra tetrasiklinin hidrolizinden dolayı en uygun pH 9 olarak bulundu. Tetrasiklinin pH 8 veya 10 da hızlı bir şekilde hidroliz olması biyokömür üzerine tetrasiklin adsorpsiyonunun üzerine pH etkisini belirlemede oldukça güçleştirmiştir (Li vd., 2019). Penisilin G için de en iyi giderim pH 8 de gerçekleşmiş olup daha yüksek pH larda hidroksil oluşumunun artışıyla penisilin G'nin çözünürlüğü azalmış ve dolayısıyla adsorpsiyon verimi de düşmüştür. pH 3 penisilin G adsorpsiyonu için maksimum değer olarak elde edilmiştir. Yüksek pH değerleri radikal hidroksit oluşumuna sebep olduğu için penisilin G'nin giderimi azalmıştır (Kamranifar vd., 2019).



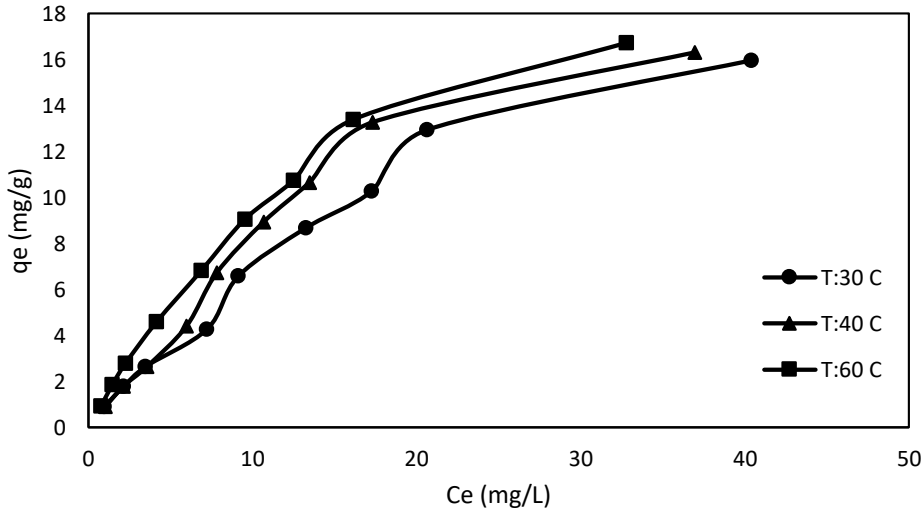
Şekil 3. Aktif Karbon Yüzeyinde Tetrasiklin Adsorpsiyonuna pH Etkisi (pH Effect on Tetracycline Adsorption on Activated Carbon Surface)



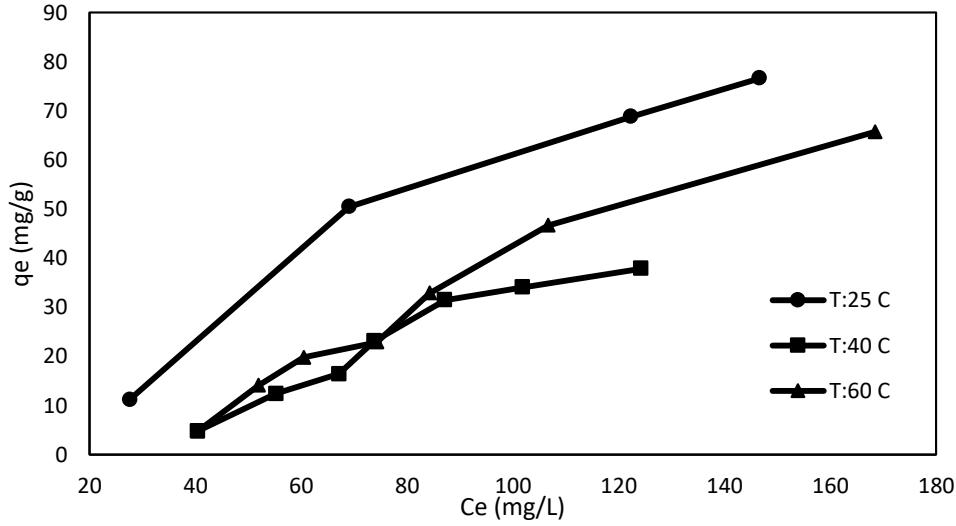
Şekil 4. Aktif Karbon Yüzeyinde Penisilin G Adsorpsiyonuna pH Etkisi (Effect of pH on Penicillin G Adsorption on Activated Carbon Surface)

3.1.2. Sıcaklığın Etkisi (Effect of Temperature)

Aktif karbon yüzeyinde tetrasiklin ve penisilin G adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi deneyleri 25, 30, 40 ve 60 °C'de yapılmıştır ve deneysel verilerin grafikleri Şekil 5.' Ve şekil 6 de verilmiştir. Şekillerden artan sıcaklıkla aktif karbon yüzeyinde tetrasiklin antibiyotiğinin adsorplanan miktarının arttığı ve bunun nedeni; sıcaklık artışıyla beraber, düşük sıcaklıklarda moleküler hareketliliği az olan antibiyotik moleküllerinin, moleküler hareketindeki artmadır. Artan sıcaklıkla çok sayıda antibiyotik molekülü aktif karbon yüzeyindeki aktif noktalarla etkileşime girerek yeterli enerjiye sahip olmaya çalışacaklardır (Costanzo vd., 2005; Cuerda-Correa vd., 2010). Ancak penisilin G'de ise artan sıcaklıkla beraber adsorpsiyondan azalma gözlemlendi bunu sebebi ise artan sıcaklıkla beraber antibiyotiğin yapısının bozulması olarak düşünüldü. Tetrasiklinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun artan sıcaklıkla artması entalpi değişiminin pozitif olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durumda aktif karbon yüzeyindeki tetrasiklin antibiyotiğinin adsorpsiyon olayının endotermik bir işlem olduğu söylenebilir.



Şekil 5. Aktif Karbon Yüzeyinde Tetrasiklin Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi (Effect of Temperature on Tetracycline Adsorption on Activated Carbon Surface)



Şekil 6. Aktif Karbon Yüzeyinde Penisilin G Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi (The Effect of Temperature on Penicillin G Adsorption on Activated Carbon Surface)

3.2. Adsorpsiyon İzoterm Verileri (Isotherm Datas of Adsorption)

3.2.1. Freundlich İzotermi (Freundlich Isotherm)

İzotermeler arasında yaygın olarak kullanılan Freundlich izoterminde deneysel eşitlikler üzerinde kurulmuş olup düşük konsantrasyonlar için başarılı bir model olarak uygulanmaktadır (Hung vd., 2005).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

Eşitlik 2 de verilen denklemdeki n , Freundlich sabiti olup adsorpsiyon yoğunluğunun veya yüzeyin heterojen karakteri hakkında bilgi vermektedir. Elde edilen sonuçlar için $1/n$ değerleri, 0 ile 1 aralığında değişir ve bu değerler sıfıra yaklaşma oranı yüzey heterojenitesi artışı hakkında bilgi verir. Yukarıdaki denklem uygulandığında ve $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı grafiği çizildiğinde düz bir doğru verecek olup doğrunun eğim ve ekstrapolasyonundan izoterm sabitleri K_F ve n değerleri bulunabilmektedir. Tablo 3 farklı pH ve sıcaklıklarda penisilin G'nin aktif karbon yüzeyinde adsorpsiyonu için ölçülmüş deneysel verilerin Freundlich ve Langmuir izoterm sonuçlarını göstermektedir. Freundlich izotermi için belirlenen korelasyon katsayılarının 0,94-0,99 sınırlar içinde olması bu izotermi, deneysel sonuçlarla uyumlu olduğunu göstermektedir. Aynı şekilde Tablo 4 de tetrasiklin için korelasyon değerleri Freundlich izotermi ile daha uyumlu olduğu bulunmuştur.

Tablo 3. Aktif karbon yüzeyinde penisilin G adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri (Isotherm parameters calculated for penicillin G adsorption on the activated carbon surface)

| PARAMETRELER | | LANGMUIR İZOTERMİ | | | FREUNDLİCH İZOTERMİ | | |
|---------------|-------|-------------------|------------|-------|---------------------|------|-------|
| Sıcaklık (°C) | pH | q_m (mg/g) | K (L/mg) | R^2 | R^2 | n | K_F |
| 25 | Doğal | -3333 | -0,0014 | 0,14 | 0,94 | 0,87 | 2,79 |
| 40 | Doğal | -196 | -0,0063 | 0,52 | 0,95 | 0,56 | 0,10 |
| 60 | Doğal | -357 | -0,003 | 0,31 | 0,97 | 0,61 | 0,23 |
| 25 | 3 | -526 | -0,0012 | 0,01 | 0,97 | 1,18 | 4,39 |
| 25 | 5 | 117,6 | 0,028 | 0,78 | 0,99 | 1,18 | 3,15 |
| 25 | 8 | 9,52 | 0,96 | 0,98 | 0,99 | 2,08 | 14,29 |

3.2.2. Langmuir İzotermi (Langmuir Isotherm)

Langmuir izotermi, adsorbentin yüzeyindeki birbirine benzeyen aktif noktaların çok olduğu ve yüzeydeki tek tabakalı adsorpsiyonu açıklamak için kullanılan bir model izotermidir. Bu model yüzeydeki adsorpsiyon olayının enerjisinin değişmediği ve adsorbent yüzeyindeki adsorbat moleküllerinin hareketinin mümkün olmadığını farz etmektedir (Kinniburgh, 1986).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

Bu denklem doğrultusunda C_e/q_e 'nin C_e 'ye karşı eğrisi, eğimi $1/q_m$ ve ekstrapolasyonu $1/q_m K$ olan lineer bir doğru verecektir. Deneysel sonuçlardan elde edilen verilerin korelasyon sabitleri (R^2 değerleri) Tablo 3 ve Tablo 4 'de verilmiştir. Langmuir izoterminde uygulanmasıyla elde edilen doğruların korelasyon katsayılarının çok küçük olduğu bulunmuştur. Elde edilen bu sonuç doğrultusunda deneysel verilerin Langmuir izoterminde iyi bir uyum içinde olmadığını göstermekte ve yüzeyin homojen olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü Langmuir izoterminde, yüzeyin homojen olduğunu kabul eder. Aktif karbon yüzeyinde antibiyotik adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkilerini gösteren Şekil 3, Şekil 4, Şekil 5 ve Şekil 6 grafikleri için Langmuir ve Freundlich izotermi çizilmiştir. Bu şekillerin eğim ve kayımlarından izoterm parametreleri olan K ve q_m değerleri hesaplanarak Tablo 3 ve Tablo 4 'de verilmiştir.

Tablo 4. Aktif karbon yüzeyinde tetrasiklin adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri (Isotherm parameters calculated for the adsorption of tetracycline on the activated carbon surface)

| PARAMETRELER | | LANGMUIR İZOTERMİ | | | FREUNDLICH İZOTERMİ | | |
|---------------|-------|-------------------|------------|-------|---------------------|------|-------|
| Sıcaklık (°C) | pH | q_m (mg/g) | K (L/mg) | R^2 | R^2 | n | K_F |
| 30 | Doğal | 31,25 | 0,027 | 0,88 | 0,98 | 1,25 | 3,16 |
| 40 | Doğal | 33,3 | 0,028 | 0,76 | 0,96 | 1,17 | 1,03 |
| 60 | Doğal | 28,57 | 0,046 | 0,97 | 0,98 | 1,35 | 1,53 |
| 25 | 3 | 22,72 | 0,034 | 0,76 | 0,99 | 1,15 | 1,16 |
| 25 | 7 | 37,03 | 0,025 | 0,61 | 0,99 | 1,15 | 1,096 |
| 25 | 9 | 37,03 | 0,033 | 0,32 | 0,96 | 1,45 | 2,16 |

4. Sonuç ve Tartışma (Result and Discussion)

Kimyasal aktivasyon yöntemi ile hazırlanan Aktif karbonların adsorpsiyon performansı, iki antibiyotik grubuna, yani tetrasiklin ve penisilin G'nin sulu çözeltilerden giderimi olarak çalışıldı. adsorpsiyon değişkenlerinden pH ve sıcaklığın Aktif karbonların ilaçlara yönelik adsorpsiyon performansı üzerindeki etkileri incelendiğinde Artan sıcaklıkla beraber adsorplanan tetrasiklin miktarı da aktif karbonun gözeneklerinin açılması ile birlikte daha fazla yüzeye adsorbe olduğu bulundu. Ancak penisilin G de ise sıcaklık artışı yapıyı bozduğundan dolayı adsorpsiyonun düştüğü görüldü. pH artışı adsorbent yüzeyindeki negatif yük merkezinin artışına katkı sağlayarak adsorplanan antibiyotik miktarını artırmıştır. Tetrasiklin ve penisilin G'nin yapısal farklılıklarından dolayı pH'nın adsorpsiyon verimine olan etkisi bu iki antibiyotik için aynı pH aralıklarında çalışma imkanını vermemiştir. Penisilin G için en uygun sıcaklık; 25 °C ve tetrasiklin için ise; 60 °C bulunmuştur. pH'nı adsorpsiyona etkisinin incelenmesinde ise penisilin G için; 8, tetrasiklin için ise 9 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon çalışmalarında sıklıkla kullanılan Langmuir ve Freundlich izotermiyle elde edilen korelasyon değerleri incelendiğinde çalışmamızın Freundlich izoterminde daha uyumlu olduğu bulunmuştur. Bu sonuçta bize aktif karbon üzerine tetrasiklin ve penisilin G'nin adsorpsiyonunun fiziksel olarak adsorbe olduğunu ifade etmektedir.

Elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu sonucunda BET yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı, SEM görüntülenmesi sonucunda oluşan gözeneklerin varlığı bu gerçekleri de doğrulamaktadır. Çalışmamızda yer fıstığı kabuğundan elde edilen aktif karbonların yüzey alanı ham örnekle kıyasladığımızda yaklaşık 371 kat artarak 308 m²/g bulunmuştur. Bu artışla beraber gözenek hacimleri de artarak yer fıstığından elde ettiğimiz aktif karbonlar, antibiyotik adsorpsiyonu için oldukça uygun bir adsorbent haline gelmiştir.

Sonuç olarak; bitkisel kökenli yer fıstığı kabuğunun kimyasal aktivasyon yöntemi ile elde edilen aktif karbon yüzeyine antibiyotik adsorpsiyonu çalışmasında, günümüzde hem insan hem de hayvanlarda enfeksiyonların giderilmesinde sıklıkla kullanılan tetrasiklin ve penisilin G antibiyotiklerinin kullanımdan sonra çevreye olan olası zararlı etkilerinin azaltılması için adsorpsiyon yöntemi ile sulu çözeltilerden gideriminde yer fıstığı kabuğundan elde ettiğimiz aktif karbonlar oldukça başarılı bir şekilde antibiyotiklerin atık miktarlarını azalttığı bulunmuştur.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma Kastamonu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından KÜBAP-01/2018-20 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Çıkar Çatışması (Conflict of Interest)

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir. No conflict of interest was declared by the authors.

Kaynaklar (References)

- Adams, C., Wang, Y., Loftin, K., & Meyer, M., 2002. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *Journal of Environmental Engineering*, 128(3), 253-260.
- Brown, K. D., Kulis, J., Thomson, B., Chapman, T. H., & Mawhinney, D. B., 2006. Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *Science of the Total Environment*, 366(2-3), 772-783.
- Costanzo, S. D., Murby, J., & Bates, J., 2005. Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment. *Marine Pollution Bulletin*, 51(1-4), 218-223.
- Cuerda-Correa, E. M., Domínguez-Vargas, J. R., Olivares-Marín, F. J., & de Heredia, J. B., 2010. On the use of carbon blacks as potential low-cost adsorbents for the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from river water. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 1046-1053.
- Çelebi, H., Gök, O. Evaluation of Lead Adsorption Kinetics and Isotherms from Aqueous Solution Using Natural Walnut Shell. *Int International Journal of Environmental Research* 11, 83-90 (2017).
- Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C., Almeida, M. F., Rivera-Utrilla, J., & Sánchez-Polo, M., 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. *Journal of Environmental Management*, 85(4), 833-846.
- Genç, N., & Dogan, E. C., 2015. Adsorption kinetics of the antibiotic ciprofloxacin on bentonite, activated carbon, zeolite, and pumice. *Desalination and Water Treatment*, 53(3), 785-793.
- Hesas, R. H., Daud, W. M. A. W., Sahu, J. N., & Arami-Niya, A., 2013. The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: A review. *Journal of Analytical and Applied pyrolysis*, 100, 1-11.
- Hung, Y. T., Lo, H. H., Wang, L. K., Taricska, J. R., & Li, K. H., 2005. Granular activated carbon adsorption. In *Physicochemical Treatment Processes* (pp. 573-633). Humana Press.
- Jung, C., Boateng, L. K., Flora, J. R., Oh, J., Braswell, M. C., Son, A., & Yoon, Y., 2015. Competitive adsorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs on activated biochars: experimental and molecular modeling study. *Chemical Engineering Journal*, 264, 1-9.
- Kamranifar, M., Allahresani, A., & Naghizadeh, A., 2019. Synthesis and characterizations of a novel CoFe₂O₄@ CuS magnetic nanocomposite and investigation of its efficiency for photocatalytic degradation of penicillin G antibiotic in simulated wastewater. *Journal of hazardous materials*, 366, 545-555.
- Kinniburgh, D. G., 1986. General purpose adsorption isotherms. *Environmental Science & Technology*, 20(9), 895-904.
- Li, C., Zhu, X., He, H., Fang, Y., Dong, H., Lü, J., ... & Li, Y., 2019. Adsorption of two antibiotics on biochar prepared in air-containing atmosphere: influence of biochar porosity and molecular size of antibiotics. *Journal of Molecular Liquids*, 274, 353-361.
- Ocampo-Pérez, R., Leyva-Ramos, R., Rivera-Utrilla, J., Flores-Cano, J. V., & Sánchez-Polo, M., 2015. Modeling adsorption rate of tetracyclines on activated carbons from aqueous phase. *Chemical Engineering Research and Design*, 104, 579-588.
- Özalp, B., Türkiye'de yer fıstığı sektörünün değer zinciri analizi, 2019 Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi.
- Özcan, S., Çelebi, H., & Özcan, Z. 2018. Removal of heavy metals from simulated water by using eggshell powder. *Desalination and Water Treatment*, 127, 75-82.
- Suriyanon, N., Permrungruang, J., Kaosaiphun, J., Wongrueng, A., Ngamcharussrivichai, C., & Punyapalakul, P., 2015. Selective adsorption mechanisms of antilipidemic and non-steroidal anti-inflammatory drug residues on functionalized silica-based porous materials in a mixed solute. *Chemosphere*, 136, 222-231.
- Wang, Q. J., Mo, C. H., Li, Y. W., Gao, P., Tai, Y. P., Zhang, Y., ... & Xu, J. W., 2010. Determination of four fluoroquinolone antibiotics in tap water in Guangzhou and Macao. *Environmental Pollution*, 158(7), 2350-2358.
- Weltzien, H. U., & Padovan, E., 1998. Molecular features of penicillin allergy. *Journal of Investigative Dermatology*, 110(3), 203-206.
- Ye, Z., Weinberg, H. S., & Meyer, M. T., 2007. Trace analysis of trimethoprim and sulfonamide, macrolide, quinolone, and tetracycline antibiotics in chlorinated drinking water using liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 79(3), 1135-1144.
- Zhang, X., Guo, W., Ngo, H. H., Wen, H., Li, N., & Wu, W., 2016. Performance evaluation of powdered activated carbon for removing 28 types of antibiotics from water. *Journal of Environmental Management*, 172, 19