



Bir Antibiyotik olan Trimetoprimin Sütunlu Kil ile Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması

Removal of Trimethoprim Antibiotic from Aqueous Solution by Pillared Clay

Zehra Molu ^{1*}

¹Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Eğitim Fakültesi Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Fen Bilgisi Öğretmenliği, Niğde, TÜRKİYE

Sorumlu Yazar / Corresponding Author *: zmolu@ohu.edu.tr

Geliş Tarihi / Received: 16.12.2019

Kabul Tarihi / Accepted: 23.06.2020

Atıf şekli/How to cite: MOLU, Z., (2020). Bir Antibiyotik olan Trimetoprimin Sütunlu Kil ile Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması. DEUFMD 22(66), 949-963.

Araştırma Makalesi/Research Article

DOI:10.21205/deufmd.2020226628

Öz

Son zamanlarda artan bilinçsiz antibiyotik kullanımı bakterilerin direnç kazanmasına ve antibiyotiklerin etkisinin azalmasına sebep vermektedir. Bu çalışmada bakterilerin gösterdiği direnç azalması ve sulu ortamdaki antibiyotik kirliliğinin giderilmesi için Fe-sütunlu montmorillonit K10 (Fe-K10) kullanarak bir antibiyotik olan trimetoprimin (TMP) adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirildi. Adsorban olarak kullanılan Fe-K10 montmorillonit K10'un Fe iyonları ile montmorillonit K10'un sütunlama işlemi ile sentezlendikten sonra karakterizasyonu TGA, XRD, SEM and FT-IR spektroskopik analizlerle gerçekleştirildi. Karakterizasyon sonuçları Fe-K10'da kilin tabakalar arası mesafesinin arttığını ve adsorpsiyon için iyi bir ortam oluşturduğunu göstermektedir. Trimetoprimin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında sıcaklığın etkisi, denge zamanı, Fe-K10 miktarı ve çözelti pH etkisi araştırıldı. Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları sonucunda TMP'nin Fe-K10 üzerine adsorpsiyonunun yalancı-ikinci mertebe tepkime kinetiğine uyum gösterdiği bulundu. Termodinamik verileri ve izoterm verileri gerçekleştirilen adsorpsiyonun fiziksel olduğunu gösterdi. TMP'nin Fe-K10 ile sulu ortamdan uzaklaştırılma kapasitesi pH değerleri düştükçe azalmaktadır. Adsorban miktarının artışı antibiyotiğin uzaklaştırma yüzdesini artırmaktadır. Bu nedenlerle, yüksek pH ve yüksek adsorban miktarı değerlerinde Fe-K10 adsorbanının bir antibiyotik olan trimetoprimin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında kullanılması hem ekonomik açıdan hem de sulardaki antibiyotik kirliliğinin önlenmesi açısından oldukça iyi bir sonuç verdiği bulundu.

Anahtar Kelimeler: Trimetoprim, Antibiyotik, Fe-Sütunlu K10, Adsorpsiyon

Abstract

Recently, increasing unconscious use of antibiotics causes resistance of bacteria and decreases the effect of antibiotics. In this study, adsorption experiments of trimethoprim (TMP) antibiotic using Fe-pillared montmorillonite K10 (Fe-K10) were performed to reduce the resistance of bacteria and to eliminate antibiotic contamination in aqueous media. Fe-K10, which is used as adsorbent, was synthesized by pillaring Fe ions to montmorillonite K10 and characterization was performed by TGA, XRD, SEM and FT-IR spectroscopic analyzes. Characterization results show that the inter-layer distance of clay increases and a good environment for adsorption is formed in Fe-K10. The effect of temperature, equilibrium time, Fe-K10 amount and solution pH effect on the removal of trimethoprim from aqueous solution were investigated. As a result of adsorption kinetics studies, it was found that

adsorption of TMP on Fe-K10 was compatible with pseudo-second order kinetic model. Thermodynamic data and isotherm data showed that the adsorption was physical. The removal capacity of TMP with Fe-K10 decreases as the pH values decrease. Increasing the amount of adsorbent increases the percentage of antibiotic removal. For these reasons, it has been found that the use of Fe-K10 adsorbent in the removal of antibiotic trimethoprim from the aqueous solution gives a good result both in terms of economy and prevention of antibiotic pollution in water at high pH and high adsorbent values .

Keywords: Trimethoprim, Antibiotic, Fe- Pillared K10, Adsorption.

1. Giriş

Son yıllarda antibiyotiklerin çok farklı alanlarda kullanımının artması ile birlikte antibiyotik kaynaklı toprak ve su kirliliği ile karşılaşılması kaçınılmazdır. Antibiyotikler yeraltı sularında [1], yüzey sularında [2, 3], nehirlerde [4], lağım, toprak, tortul tabaka ve kanalizasyon arıtma tesislerinde [5-9] tespit edilmiştir. Sulara devamlı antibiyotik salınımı organizmaların istenmeyen şekilde etkilenmesine ve mikropların antibiyotiklere karşı direnç kazanmasına sebep vermektedir [8, 9]. Mikropların antibiyotiklere karşı direnç oluşturmaları hem ekonomik hem de çevresel istenmeyen durumlar ortaya koymaktadır. Örneğin bir antibiyotiğin oluşturulması, etkilerinin ve yan etkilerinin bulunması hem maliyetli hem de pahalı uzun bir süreçtir. Çevresel kirlilik açısından incelendiğinde ise antibiyotik atıklarının yukarıda bahsedildiği gibi çoğu yerde görülmesi canlıların yaşam kalitesini düşürecektir. Trimetoprim (TMP), dihidroflavon koenzimlerle etkileşerek antifolat etkisi sayesinde kemoterapi tedavisinde çoğunlukla bir inhibitör olarak davranan insan ve hayvanlar için kullanılan çok önemli anti bakteriyel ajanlar arasında olan sentetik bir antibiyotiktir [10-12]. Alan yazısı incelendiğinde, Trimetoprim antibiyotiği İsveç’de hastane atık sularında 0,6-7,6 gL⁻¹ seviyesinde tespit edildi [13], Doğu Aurora ve Hollanda’da atıksu kalıntılarında sırasıyla 0,12 ve 0,16gL⁻¹ seviyesinde bulunmuştur [14]. Ayrıca Almanya tarım alanı topraklarında ve gübrelerinde 12.4 mg/kg seviyesinde [15] ve ABD’de iki yerel atıksu arıtma tesisinde 40-705 ng L⁻¹ seviyesinde [16], 0.013-0.15gL⁻¹ seviyesinde ise nehirlerinde tespit edilmiştir [4]. Sülfametoksazol, tetrasiklin ve trimetoprim gibi antibiyotikler, belediye atık su arıtma tesislerindeki atık sularında birkaç yüz ppb seviyesindeki derişimlerde bulunmaktadır ve yüzey sularında ve yeraltı suyunda birkaç yüz

ppb seviyesinde tespit edilmiştir [6, 17-20]. Antibiyotiklerin bu şekilde doğaya devamlı salınması ile bakteriler TMP gibi yaygın kullanılan antibiyotiklere karşı direnç oluşturmaktadır. Antibiyotiğe dirençli bakterilerin ortaya çıkışı ve yayılması, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 21. yüzyılda halk sağlığına yönelik en büyük üç tehditte biri olarak sınıflandırılmıştır. Bu nedenle antibiyotiklerin atık sulardan çeşitli teknikler kullanılarak uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır. Kirleticileri sudan uzaklaştırmak için düşük maliyetli ve basit bir kullanım teknolojisine ihtiyaç vardır. Pıhtılaşma, filtrasyon, sedimantasyon, biyo-oksidasyon, mikrobiyal degradasyon, fotokatalitik bozulma, adsorpsiyon ve ileri oksidasyon teknolojileri gibi geleneksel su arıtma yöntemleri literatürde geniş ölçüde araştırılmıştır [21]. TMP’in uzaklaştırılmasında adsorpsiyon tekniği kullanıldığı gibi fotokatalitik bozulma tekniklerinden yararlanılmıştır. Bu teknikler içinde ekonomik ve kolay uygulanabilir olma nedenleriyle antibiyotiğin sudan giderilmesinde adsorpsiyon tekniğinden yararlanıldı. Antibiyotik kalıntılarının uzaklaştırılmasında adsorpsiyon tekniği ile çeşitli adsorbanlar kullanılabilir. Adsorpsiyon sudan ilaç kalıntılarının giderilmesinde oldukça umut veren bir tekniktir. Bu çalışmada TMP’nin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında bir sütunlu kil olan Fe sütunlu Montmorillonite K10 kullanarak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirildi. Adsorpsiyon çalışmalarında killeri kullanmak ekonomik ve adsorpsiyon kapasitelerinin iyi olmaları nedeniyle oldukça fazla kullanılmaktadır. Mevcut çalışmada sütunlu kil kullanarak adsorpsiyon kapasitesinin artması sağlanmaya çalışıldı. Montmorillonit iki tabaka tetrahedral silika ve bunların arasında oktahedral alümina tabakası bulunan bir kildir [22]. Tabakalar arası mesafeyi artırabilmek için polihidroksi katyonlar kullanarak sütunlama

işlemi yapılır ve sabitleme işlemi belirli sıcaklıklarda kalsinasyonla gerçekleştirilir [23]. Bu çalışmada montmorillonitin Fe iyonları ile sütunlama işlemi yapılarak adsorpsiyon için daha iyi bir ortam oluşturulmuş oldu. TMP'nin sulu ortamdan sütunlu kil olan Fe-K10 ile uzaklaştırılması antibiyotik atıklarının potansiyel yan etkilerinin azaltmak ve iyi bir yöntem olduğunu gösterebilmek için adsorpsiyon çalışmaları çeşitli koşullarda gerçekleştirildi.

2. Materyal ve Metot

2.1. Fe-K10 sütunlu kilinin hazırlanması

Sütunlu kilin hazırlanmasında başlangıç materyali olarak kullanılan montmorillonit K10 Fluka şirketinden alındı. K10'nun kimyasal bileşimi; 69,0 % SiO₂, 14,0 % Al₂O₃, 4,5 % Fe₂O₃, 2,0 % MgO, 1,5 % CaO, 1,5 % Na₂O, 1,5 % K₂O ve 7,0 % akkor kaybindan oluşmaktadır. K10'un yüzey alanı 197 m²/g ve kation değiştirme kapasitesi 30 meq/100 g'dır [24]. Fe-K10 sentez işlemi sütunlama çözeltisinin hazırlanmasıyla başlar. Bu amaçla OH/Fe molar oranının 2 olması için FeCl₃.6H₂O, NaOH çözeltisine yavaş yavaş ilave edilmesi gerekir [25]. Demir türevlerinin çökmesini engellemek için pH değerinin 2,5 civarında sabitlenir. Deiyonize edilen sudan belli miktarda çözeltiye ilave ettikten sonra son çözeltiyi oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılır. K10 süspansiyonu üzerine sütunlama çözeltisi yavaş bir şekilde ekleyerek Fe/K10 oranı 10 mmol g⁻¹ olarak ayarlandı. Santrifüjleme ile katı sütunlu kil elde edilir ancak serbest klorürden katıyı arındırmak için suyla yıkama işlemi gerçekleştirilir. En son ürünü elde etmek için 60 °C'de 24 saat boyunca etüvde sütunlu kil kurutulur. Bu süreçlerden sonra elde edilen sütunlu kil katalizörü trimetoprimin sulu çözeltiden adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanılır.

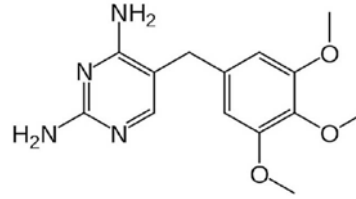
2.2. Karakterizasyon

XRD analizleri Rigaku Dmax 2200/ PC model cihazıyla gerçekleştirildi. K10 ve Fe-sütunlu kilin tabakalar arası mesafe $2d\sin\theta=n\lambda$ formülü ile hesaplandı. FTIR analizi, Perkin Elmer FTIR spectrophotometer (Spectrum BX-II) ile yapıldı. FTIR spektrumu 4000–400 cm⁻¹ aralığında gerçekleştirildi. FTIR analizi Fe-K10 ile ilaç arasındaki etkileşmeyi anlamak için uygulandı. Sütunlu kilin termal analizi için Perkin-Elmer Diamond TG/DTA cihazı kullanıldı. Örnekler 50 mL/dk. akış hızında azot gazı atmosferinde 10

°C/dk. ısıtma ile porselen kaplarda gerçekleştirildi. Sütunlu kilin BET spesifik yüzey alanı analizi için bağıl basıncın hacme karşı grafiği geçirerek izoterm elde edilerek bulundu. SEM mikrografikleri ise 20kV'lık voltajlı Jeol JSM 60 marka taramalı elektron mikroskopuyla elde edildi.

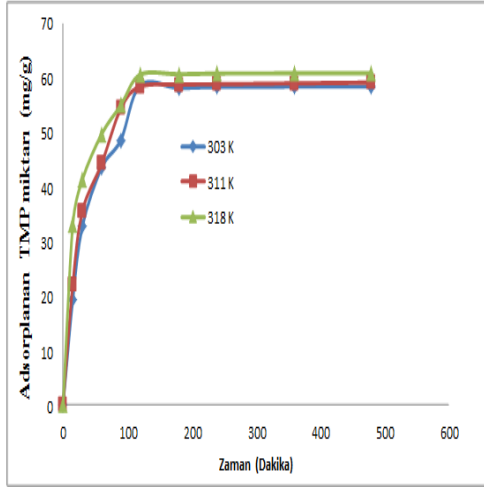
2.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan trimetoprim antibiyotiği Sigma firmasından alındığı şekliyle kullanıldı. TMP'nin kimyasal formülü Şekil 1'de verilmiştir. Deneylerde antibiyotik çözeltisini hazırlayabilmek için belirli oranlarda etil alkol ve saf su karışımından yararlanıldı. Kesikli adsorpsiyon denemelerini 50mL'lik plastik tüplerde 0,1 g Fe-K10 üzerine 25 mL farklı derişimdeki başlangıç TMP çözeltileri ilave edip 150 rpm çalkalama hızındaki sıcaklık kontrollü su banyolu çalkalayıcıda yapıldı.



Şekil 1. Trimetoprimin kimyasal formülü

TMP'in sulu çözeltiden Fe-K10 sütunlu kil üzerine olan adsorpsiyonu yaklaşık iki (2) saat içinde dengeye ulaştığı kinetik çalışmalardan bulundu. Denge zamanı 2 saat kabul edilerek, TMP'nin sütunlu kil üzerine adsorpsiyon çalışmalarında pH'ın etkisi, adsorban miktarının etkisi ve başlangıç antibiyotik çözeltisinin derişim etkisi araştırıldı. Shimadzu UV-Visible 1601 model spektrofotometre kullanarak $\lambda_{max}=271$ nm'de adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan TMP'nin derişimi hesaplandı. Adsorplanan miktarını, adsorpsiyon öncesi başlangıç TMP derişiminden adsorpsiyon dengesi sonrası çözeltide kalan TMP derişimi arasındaki farktan bulundu. Sıcaklığın etkisini ve termodinamik parametreleri ortaya çıkarmak için 303, 311 ve 318 K'de (30, 38, 45°C) adsorpsiyon izotermi ve kinetik çalışmaları yapıldı. Başlangıç TMP çözeltisi derişimleri $4,0 \times 10^{-5}$ ile $20,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ arasındadır.



Şekil 2. Trimetoprimin Fe-K10 üzerine adsorpsiyonuna denge zamanı etkisi

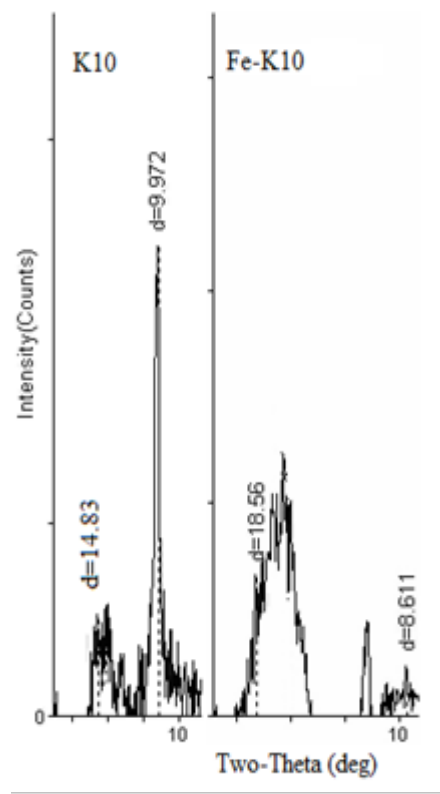
3. Bulgular

3.1. Fe-K10 sütunlu kilin karakterizasyonu

XRD analizi K10'un tabakalar arası mesafenin sütunlama işlemi ile arttığını göstermektedir. Montmorillonit K10 ve Fe-K10 için 2θ ve d_{001} tabakalar arası mesafe değerleri Tablo 1'de verilmektedir. Şekil 3'de ise K10 ve Fe-K10 için d_{001} değerleri görülmektedir. Sütunlama işlemi ile montmorillonite ait olan 2θ değeri daha düşük olan $4,90^\circ$ değerine kaymıştır. Bu sonuç kilin tabakalar arası mesafesinin sütunlama işlemiyle büyüdüğünü ispatlamaktadır. Sütunlu kilin $9,60 \text{ \AA}$ daki 2:1 tabaka kalınlığı $8,96$ olduğu Tablo 1'de görülmektedir. XRD deseni montmorillonit K10'un sütunlama ile korunduğunu ve tabakalar arası mesafenin $18,56 \text{ \AA}$ değerine artmasıyla adsorpsiyon için uygun bir ortam sağlandığını göstermektedir. BET yüzey alanı (S_{BET}), Toplam gözenek hacmi (V_{total}) ve ortalama gözenek boyutu (l_p) Tablo 2'de özetlenmiştir. Gözenek büyüklüğü N_2 adsorpsiyon-desorpsiyonundan elde edilen dağılım analizi verileri örnekler üzerinde deneyler yapılmış ve Dollimore-Heal yöntemine göre değerlendirilmiştir. (Dollimore, Heal, 1964), tüm numunelerin $\sim 4 \text{ nm}$ gözenek genişliğine sahip olduğunu gösterdi. l_{DH} Dollimore, Heal yöntemine göre gözenek genişliğini belirtmektedir.

Şekil 4'de Fe-K10'un $77K$ 'deki N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmiştir. Bu izoterm tip

II olarak IUPAC'a göre sınıflandırılır [26]. Fe-K10 bu analizden mezogözenekli tabakalı yapıya sahip olduğunu göstermektedir. K10 montmorillonitin spesifik yüzey alanı sütunlama işlemi ile artmıştır. Bu sonuç Fe-K10 sentezi ile K10'un yüzey alanı $197 \text{ m}^2/\text{g}$ değerinden $244 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine arttığını ve adsorpsiyon için daha ılımlı bir ortam oluştuğu söylenebilir.



Şekil 3. XRD Desenleri

Tablo 1. XRD Sonuçları

	K10	Fe-K10
2θ	$5,94^\circ$	$4,90^\circ$
$d_{001} (\text{\AA})$	14,83	18,56
$d_{001}-9,6 (\text{\AA})^a$	-	8,96
(tek tabaka kalınlığı)		

K10 ve Fe- K10 için FTIR spektrumu Şekil 5’de verilip analiz sonuçları Tablo 3’de özetlendi. 3600 ve 3400 cm^{-1} civarında -OH gerilme bantları bulunmaktadır. Sütunlama işlemi ile -OH gerilme bantında genişleme gözlemlendi. Montmorillonit K10 ve Fe- K10 için genel olarak FTIR spektrumdaki bantlar incelendiğinde yaklaşık aynı dalga boylarında gözlenmektedir. Bu durum montmorillonit K10 yapısının sütunlama işlemi ile bozulmadığını, montmorillonit yapısının korunduğu ortaya çıkmaktadır. Ek olarak sütunlama işlemi esnasında sütunlama kompleksi montmorillonit K10 ile fiziksel etkileşimde bulunduğu söylenebilir. 1600 cm^{-1} civarında gözlenen keskin olan suyun eğilme bandı sütunlama ajanlarının kilin tabakalar arasındaki hidratlanmış katyonlarla yer değiştirdiği için şiddeti azalmıştır. Diğer FTIR bantlarının yaklaşık aynı dalga boylarında çıkmaktadır ve sadece şiddetlerinde değişiklik gözlenmektedir [27]. Bunun için sütunlama işleminin iyi bir şekilde gerçekleştiği sonucuna varılabilir.

K10 ve sütunlu kil olan Fe-K10 yapısının SEM mikroskopik görüntüleri Şekil 6’da gösterilmiştir. SEM mikroskopik görüntüleri incelendiğinde morfolojik özelliklerindeki değişiklikler gözlenmektedir. K10 montmorillonitin SEM görüntüsü daha sıkı tabakalı iken Fe sütunlu montmorillonitte tabakalar kabarık ve pofuduktur. Sütunlama işlemi ile montmorillonit K10 yapısının daha gözenekli ve kabarık hale gelmiştir.

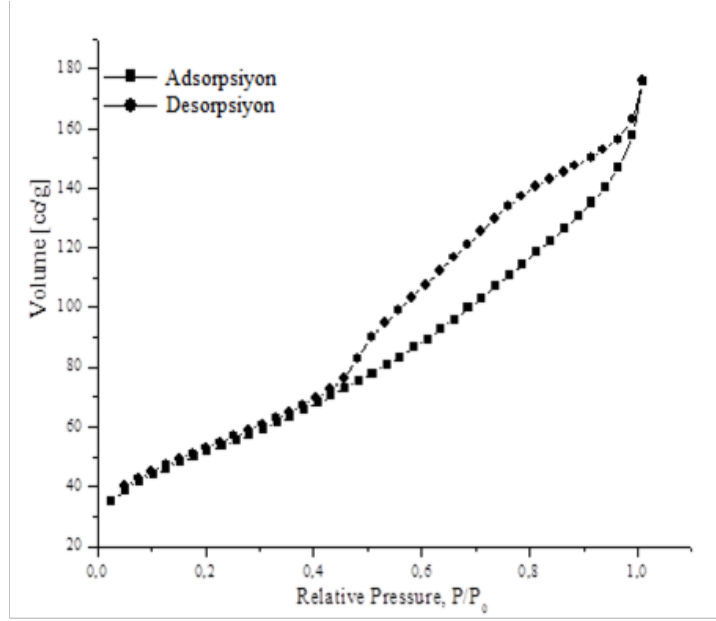
3.2. Adsorpsiyon Deneyleri

3.2.1 Adsorbent miktarı etkisi

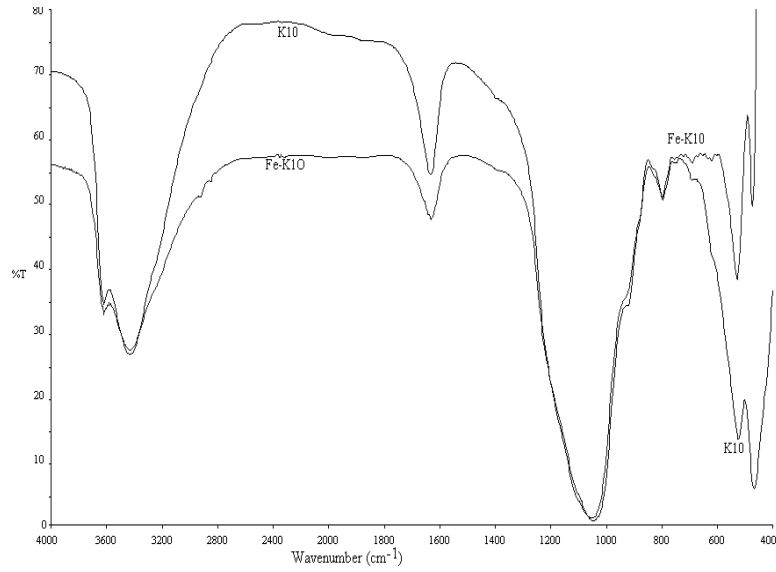
Şekil 7’deki grafikler incelendiğinde TMP’nin sütunlu kil üzerine adsorpsiyonunda adsorbent miktarının arttığı ancak adsorbent miktarının gram başına adsorpladığı antibiyotik miktarının düştüğü gözlenmektedir. Sütunlu kil olan Fe-K10 dozu arttıkça adsorpsiyon yüzdesi yüze yaklaşmıştır. Bir başka açıdan bakıldığında ise adsorbent dozu arttıkça adsorbent adsorpsiyon için doyurulmamış kısımlarının kaldığı sonucu çıkmaktadır. Bundan sonraki adsorpsiyon deneylerinde adsorbent miktarı olarak 0,1 g kullanılmıştır.

Tablo 2. Fe-K10 için BET analiz sonuçları

	S_{BET} (m^2/g)	V_{total} (ml/g)	I_p (nm)	I_{DH} (nm)
Fe-K10	244	0,361	5,913	3,709



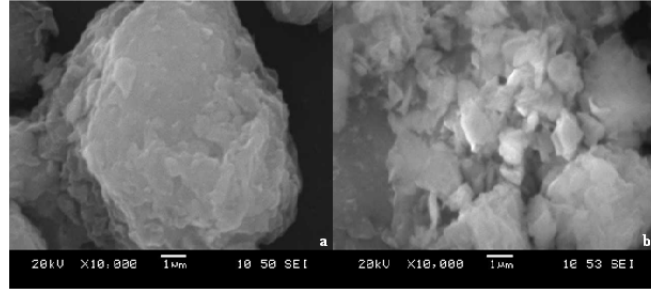
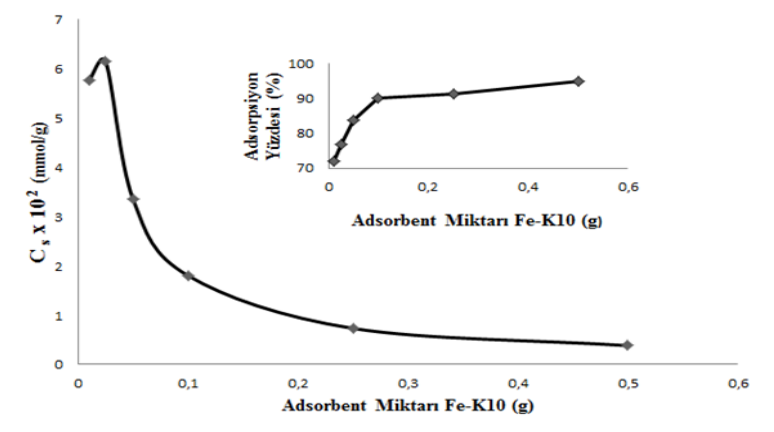
Şekil 4. Fe- K10'nun 77 K'de N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



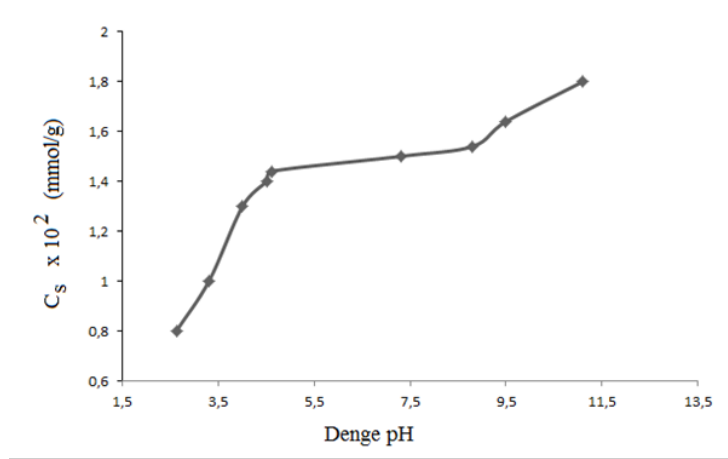
Şekil 5. K10 ve Fe-K10 için FTIR spektrumları

Tablo 3. Örneklerin FTIR analiz verileri

IR bands (cm ⁻¹)	K10	Fe-K10
Al ₂ OH(oktahedral tabaka)	3624	3619
H ₂ O gerilme bandları	3434	3434
H ₂ O eğilme bandları	1634	1633
	1048	
SiO ₂ tetrahedral yapısının asimetrik gerilme bandları	1048	1054
Al ₂ OH eğilme bandları	917	926
Al ^{IV} tetrahedra yapısının gerilme bandları	798	799
Si-O-Si asimetrik gerilme bandları	694	693
Al-Si-O eğilme bandları	525	530
Si-O-Si eğilme bandları	469	474

**Şekil 6.** K10 (a) ve Fe-K10 (b) için SEM mikrografikleri**Şekil 7.** Adsorpsiyona adsorban miktarının etkisi (TMP başlangıç derişimi $0.8 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$)

3.2.2. pH'ın Adsorpsiyona Etkisi



Şekil 8. TMP'nin Fe-K10 üzerine adsorpsiyonuna pH etkisi

pH kation veya anyonların sulu çözeltilerdeki adsorpsiyonuna etki etmektedir. Bu nedenle adsorpsiyondaki adsorplanan maddenin ve adsorbanın denge pH değerlerinde nasıl davrandığını ortaya koymak gerekir. pK_a değeri 7,3 olan Trimetoprim zayıf baz özelliği göstermektedir. Şekil 8 incelendiğinde bir antibiyotik olan TMP'nin adsorpsiyonu denge pH değeri artması ile birlikte artmaktadır. Sonuç olarak TMP adsorpsiyonunu pH değişimi sulu çözeltilerden sütunlu kil üzerine etkilemektedir. pH değeri yaklaşık 2 ile 4 arasında TMP uzaklaştırılmasında ani artış gösterirken 4 ile 9 arasında artış yavaşlamaktadır ve bu değerden sonra uzaklaştırma miktarında yine ani artış gözlenmektedir. TMP zayıf baz özelliği taşıması nedeniyle asidik sulu ortamda protonlanarak kation haline dönüşmektedir [28]. Asidik ortamda hem ilaç hem de sütunlu kil pozitif yüklü olmaktadır. Aynı yükler birbirini iter ilkesine dayanarak kation halinde bulunan antibiyotik pozitif yüklü adsorban yüzeyini tercih etmez. Bu nedenle asidik ortamda TMP adsorpsiyonu düşük olacaktır. Şekil 8 incelendiğinde asidik ortamdan bazik ortama doğru geçişte sulu ortamdan TMP uzaklaştırılması artmaktadır. Sütunlu kil üzerindeki pozitif yüklü yerler protonlanmamış durumdaki TMP antibiyotiğini adsorplamayı daha çok tercih edeceği için pH artışı ile adsorpsiyon miktarı artmaktadır [28].

3.2.3. Denge zamanının adsorpsiyona etkisi

Şekil 2 incelendiğinde yaygın olarak kullanılan trimetoprim antibiyotiğinin bir sütunlu kil olan Fe-K10 üzerine 30, 38 ve 45 °C'de adsorpsiyonunda denge zamanı etkisi görülmektedir. TMP adsorpsiyon miktarı zaman ilerledikçe artıyor ve yaklaşık iki saat içinde denge ulaşmaktadır. İlerleyen zaman içerisinde adsorpsiyon miktarında pek fazla değişiklik görülmemektedir. Şekil 2'den denge zamanı tüm sıcaklıklar için iki saat olarak belirlendi ve gerçekleştirilecek tüm kesikli adsorpsiyon deneylerinde çalkalama süresi olarak kullanıldı. Bunlara ek olarak TMP'nin Fe-K10 üzerine adsorpsiyonu sıcaklık artışı ile artmaktadır ve bu adsorpsiyon işlemine sıcaklığın etkilediğini göstermiştir. Adsorpsiyon işleminin ilk anlarında adsorpsiyon hızında artış varken dengeye yaklaşıncaya adsorpsiyon hızında düşüş bulunmaktadır. Bu durum sütunlu kil üzerine TMP adsorpsiyonda dengeye yaklaşırken antibiyotiğin Fe-K10 dış yüzeyine tek tabakalı tutunmasının ardından parçacıklar arası difüzyonla daha iç yüzeylere geçiş yaptığını göstermektedir [29].

3.2.4. Adsorpsiyon Kinetiği

TMP'nin Fe-K10 üzerine sulu çözeltilerden adsorpsiyonunun kinetiğini ortaya çıkarabilmek için yalancı-birinci merteye, yalancı-ikinci merteye tepkime kinetiği ve partiküller arası

difüzyon modeli uygulandı. Bu modellerden birincisi olan yalancı-birinci mertebeden tepkime kinetik modeli için Lagergren eşitliği aşağıdaki eşitlikte gösterildiği gibi kullanıldı [30].

$$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{k_1}{q_1}\right)\left(\frac{1}{t}\right) + \frac{1}{q_1} \quad (1)$$

1. Eşitlikteki q_t , belirli t zamanlarında tutulan ilaç miktarını (mg g^{-1}), k_1 yalancı-birinci merteye hız sabitini (dk^{-1}), t zamanı (dk), q_1 ise maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}) göstermektedir. 30, 38 ve 45 °C sıcaklıkları için zamana karşı $1/q_t$ doğrusal grafikleri çizildi. Grafiklerin eğim ve kesim noktalarından tüm sıcaklıklar için q_1 ve k_1 değerleri hesaplandı [31].

Antibiyotikğin sütunlu kile olan adsorpsiyonunda 30, 38 ve 45 °C'de yalancı-ikinci merteye tepkime kinetiği uygulandı. Bu kinetik modelin matematiksel şekli 2. Eşitlik olarak verildi.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_2 - q_t)^2 \quad (2)$$

Yalancı-ikinci merteye tepkime kinetiği için k_2 hız sabitini ($\text{gmg}^{-1} \text{dk}^{-1}$), q_2 maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mgg^{-1}) göstermektedir. İntegral ve sınır koşulları ($t = 0$ iken $q_t = 0$ ve $t = t$ iken $q_t = q_t$) uygulandığında, eşitliğin doğrusal formu (Eşitlik 3) elde aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{t}{q_2} \quad (3)$$

Tüm sıcaklıklarda k_2 ve q_2 değerlerini bulabilmek için t ye karşı (t/q_t) doğrusal grafikler çizildi. Kesim noktalarından ve eğimlerden değerler hesaplandı [32]. Tüm kinetik modellerin sonuçları Tablo 4'de özetlendi. Korelasyon katsayıları incelendiğinde modeller arasında en iyi uyum yalancı-ikinci merteye tepkime kinetiğinde gözlenmektedir. Farklı sıcaklıklardaki R_2^2 değerleri 0,99 ile 0,10 arasındadır. TMP'nin Fe-K10 üzerine adsorpsiyonunu yalancı-ikinci mertebeden tepkime kinetiğine uyduğu görülmektedir. Yalancı- ikinci merteye tepkime kinetiğinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık artışı ile düşmektedir. TMP'nin Fe-K10

üzerine adsorpsiyonu düşük sıcaklıkları tercih etmektedir. Bu adsorpsiyonda ilaç çözeltisinin sıcaklığı düştükçe TMP yığımsal fazdan katı sütunlu kilin üzerine hareket eder.

Tablo 4. Kinetik veriler

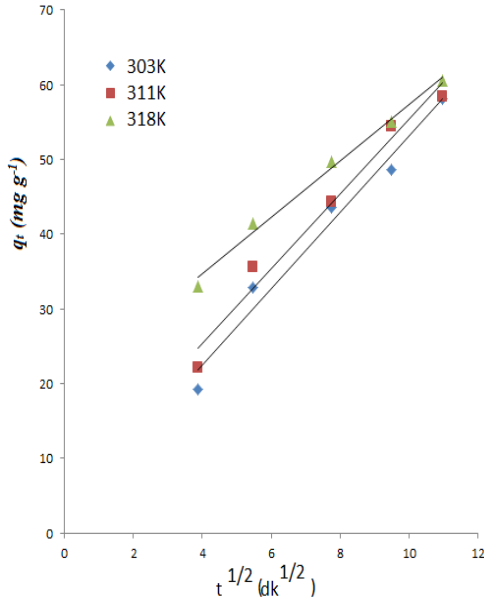
Sıcaklık	303K	311K	318K
Yalancı-birince tepkime kinetiği			
R^2	0,98	0,97	0,95
$k_1 (\text{dk}^{-1})$	36,53	29,13	14,18
$q_1 (\text{mg g}^{-1})$	67,57	66,22	63,29
Yalancı-ikinci tepkime kinetiği			
R_2^2	1,00	0,99	1,00
$k_2 (\text{gmg}^{-1} \text{dk}^{-1})$	$8,64 \times 10^{-4}$	$9,30 \times 10^{-4}$	$17,4 \times 10^{-4}$
$q_2 (\text{mg g}^{-1})$	62,50	61,73	61,35
Partiküller arası difüzyon modeli			
R_p^2	0,98	0,98	0,99
$k_p (\text{mgs}^{-1/2} \text{g}^{-1})$	5,13	5,03	3,78
C	1,95	5,19	19,54

Weber ve Morris'in partiküller arası difüzyon modeli [33] aşağıdaki Eşitlikte (4) verilmektedir.

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (4)$$

Bu eşitlikteki k_p ($\text{mg s}^{-1/2} \text{g}^{-1}$) partiküller arası difüzyon modeli hız sabitini, C modelin doğrusunun kesim noktasını ve q_t ise t zamanında adsorplanan ilaç miktarını (mol/g) göstermektedir. Yalancı-birinci tepkime kinetiği ve yalancı-ikinci merteye tepkime kinetiği modeli difüzyon işlemine açıklık getirmemesi için partiküller arası difüzyon modeli uygulandı. 4 numaralı eşitlik kullanarak $t^{1/2}$ ye karşı q_t değerleri grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde

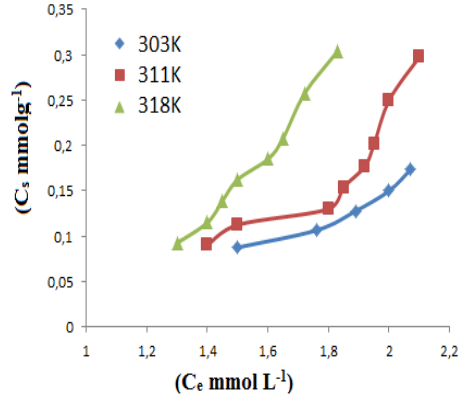
edilir, bu doğrunun eğiminden k_p hız sabiti ve kesim noktasından C sabiti elde edilir. C sabiti sınır tabaka kalınlığı hakkında fikir vermektedir. C değeri arttıkça sınır tabaka kalınlığı artmaktadır. Sıcaklık 30, 38 ve 45 °C'e doğru arttıkça C değerleri 1,95; 5,19 ve 19,54 değerlerine doğru artmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda sınır tabaka kalınlığı daha fazla olmaktadır. Şekil 9'da görüldüğü gibi bu modelde elde edilen doğrular orjinden geçmediği için adsorpsiyonu tek başına partiküller arası difüzyon etkilememektedir ve başka etkenlerde adsorpsiyonda etkilidir [34].



Şekil 9. TMP'nin Fe-K10 üzerine adsorpsiyonu için parçacıklar arası difüzyon modelinin eğrisi

3.2.5. Adsorpsiyon İzotermi

Değişik sıcaklıklarda yaygın kullanılan bir antibiyotik olan trimetoprimin Fe-K10 üzerine adsorpsiyonunun izotermi şeklini belirleyebilmek için TMP'nin denge derişimlerine (C_e mmol L⁻¹) karşı Fe-K10 üzerine adsorplanan TMP miktarlarını (C_s mmol g⁻¹) grafiğe geçirildi. Elde edilen izoterm grafikleri Şekil 10'de gösterildi. 303, 308 ve 311 K sıcaklıklarındaki izotermi incelendiğinde eğrilerin başlangıç kısımlarının eğimleri S ve C tipinde izotermiye uygunluk gösterdiği gözükmektedir. Giles sınıflandırmasına göre bu tip izotermi adsorplanan ve adsorplayıcı arasında diğerlerine göre seyrek ve zayıf etkileşim olduğunu göstermektedir [35].



Şekil 10. 303, 308 ve 311K'de TMP'nin Fe-K10 üzerine adsorpsiyonunun adsorpsiyon izotermi

Antibiyotik kalıntılarının sulu ortamdan uzaklaştırılmasında Fe-K10'un iyi bir adsorplayıcı olduğunu anlayabilmek ve izoterm verilerini araştırabilmek için bu çalışmada Langmuir, Freundlich ve Dubinin Radushkevich (DR) modelleri uygulandı. Bu modellerden birincisi olan Langmuir izoterm teorisi adsorplayıcı yüzeyinin üzerinin homojen olarak tek tabaka halinde kaplandığı varsayımına dayanır [36]. Langmuir adsorpsiyon modelinin doğrusal formu Eşitlik 5'de verilmektedir.

$$\frac{C_e}{C_s} = \left(\frac{1}{C_m a_L} \right) \left(\frac{C_e}{C_m} \right) \quad (5)$$

Denge derişim (C_e) değerlerine karşı (C_e/C_s) değerleri grafiğe geçirilir. Bu eşitlikteki C_s (mmol g⁻¹) katı faz derişimini verirken C_e (mmol L⁻¹) değerleri denge halinde sulu fazda kalan ilaç derişimlerini gösterir. C_m değeri ise tek tabaka oluşumu için gerekli antibiyotik miktarını verir. a_L değeri, adsorpsiyon şiddeti ve adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir Langmuir sabitidir. Eşitlik 5'de verilen doğrunun eğiminden ve kesim noktasından C_m ve a_L sabitlerinin değeri çalışılan sıcaklıklar için bulundu. Langmuir adsorpsiyon modelinin korelasyon katsayısının karesi değeri düşük olduğu için bu çalışmanın bu modele uygunluk göstermediğini söyleyebiliriz. Ayrıca elde edilen sabitler negatif değer taşımaktadır. Bu nedenle veriler adsorpsiyonun tek tabaka halinde olmadığını ifade etmektedir. Adsorpsiyon deney verileri Freundlich modeline uygulandı. Freundlich modelinin lineer matematiksel formu Eşitlik 6'da verildi.

Freundlich modelinin eşitliği incelendiğinde eğim ve kesim noktalarından sırasıyla n_f ve K_f sabitleri çalışılan sıcaklıklar için elde edilir.

$$\ln C_s = \ln K_f + n_f \ln C_e \quad (6)$$

n_f sorpsiyon şiddeti ile ilgili bir sabiti verirken C_s adsorplanan miktarı ($mmol g^{-1}$), C_e dengede çözeltide bulunan adsorplanmadan kalan ilaç miktarını ($mmol L^{-1}$) ve K_f ise Fe-K10 için adsorpsiyon kapasitesini ($mmol g^{-1}$) göstermektedir. Freundlich eşitliği heterojen enerji dağılımlı olan adsorbanın üzerine tek tabaka şeklinde adsorpsiyona dayanır [37]. K_f değerleri incelendiğinde sıcaklık artışı ile düştükleri görülmektedir. Freundlich eşitliğinin korelasyon katsayıları karesi (R_f^2) değerleri diğer izoterm modellerinden daha yüksek olduğu için adsorpsiyonun Freundlich modeline uyum gösterdiği söylenebilir. Bunlara ek olarak sınır tabaka kalınlığının arttığı varsayılabilir [34]. Çalışılan tüm sıcaklıklarda elde edilen n_f değerleri 1'den daha büyüktür. n_f değerlerinin 1'den büyük olması elverişsiz adsorpsiyonun göstergesidir. Ayrıca izoterm şekillerinin S ve C'yi desteklemesi de Freundlich modelinin sonucu ile uyum içindedir.

Dubin- Radushkevich (DR) izoterm modeli sabit adsorpsiyon potansiyeli hakkında bilgi verdiği için ve sürecin kimyasal veya fiziksel olduğunu gösterdiği için daha çok kullanılmaya başlanmıştır [38,39].

$$\ln C_{sorp} = \ln X_m + \beta \mathcal{E}^2 \quad (7)$$

DR izoterm sabitleri olan X_m ve β doğrusal Eşitlik 7 kullanılarak eğim ve kesim noktalarından elde edilir. DR eşitliğindeki C_{sorp} adsorplayıcıya sorplanan iyonların miktarını ($mol g^{-1}$), X_m adsorplayıcının DR tek tabaka kapasitesini ($mol g^{-1}$), β adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabiti (mol^2/kJ^2) ve \mathcal{E} adsorplanan bir molekülün adsorplandığı yerden çıkarılması için gerekli enerjiyi gösteren Polanyi adsorpsiyon potansiyelini gösterir. Polanyi adsorpsiyon potansiyeli eşitlik 8'den yararlanarak bulunur. Bu eşitlikteki R gaz sabiti ($kJmol^{-1} K^{-1}$), T sıcaklığın Kelvin cinsinden değerini, C_e çözeltideki denge derişimini ($mol dm^{-3}$) göstermektedir.

$$\mathcal{E} = RT \ln \left(1 + 1/C_e \right) \quad (8)$$

Eşitlik 8'den yararlanarak \mathcal{E} değerleri bulunur. \mathcal{E}^2 değerlerine karşı $\ln C_{sorp}$ değerleri Eşitlik 7'e göre doğru çizildiğinde eğimden X_m , kesim noktasından β değerleri çalışılan tüm sıcaklıklar için bulunur. Adsorpsiyon enerjisi de Eşitlik 9 kullanılarak bulunur.

$$E = \beta^{\frac{1}{2}} / \sqrt{2} \quad (9)$$

Eşitlik 9 kullanılarak 30, 38 ve 45°C'deki E değerleri bulundu. Tablo 5'de tüm izoterm parametreleri özetlendi. Tablo 5'den görüldüğü gibi tüm E değerleri 8 $kJmol^{-1}$ 'den oldukça düşüktür. Bu durum adsorpsiyonun van der Waals kuvvetinden kaynaklı fiziksel adsorpsiyonu göstermektedir [40].

Tablo 5. TMP'nin Fe-K10 üzerine adsorpsiyonunun izoterm verileri

Sıcaklık (K)	303	311	318
Langmuir model			
R_L^2	0,86	0,80	0,95
$C_m (mmol g^{-1})$	-0,011	-0,009	-0,007
$a_L (g L^{-1})$	1,030	1,036	1,048
Freundlich model			
R_f^2	0,95	0,99	0,99
$K_f (mmol g^{-1})$	538,67	434,52	251,76
n_f	2,09	3,54	5,32
DR model			
R_{DR}^2	0,98	0,98	0,99
$X_m (mol g^{-1})$	7,05	180,35	305,36
$E (kJ mol^{-1})$	0,312	0,316	0,363

3.2.6. Adsorpsiyonun termodinamik parametreleri

Termodinamik parametrelerden olan serbest enerji (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) adsorpsiyon sürecinin ısı değişimini ve kendiliğinden olup olmadığını belirlemede çok gereklidir. Denge sabiti (K_c) kullanarak termodinamik veriler elde edilebilir. Gibbs enerji değişimleri, ΔG° Eşitlik 10'daki termodinamik eşitlik kullanılarak hesaplandı [31].

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

Eşitlik 10'da bulunan parametrelerden K_c , T sıcaklığındaki denge sabiti, R gaz sabiti (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), T ise Kelvin cinsinden mutlak sıcaklığı göstermektedir. Adsorplanan ve dengedeki ilaç derişimleri yalancı-ikinci merteye kinetiği eşitliğinden yararlanarak 293 ile 318K arasında bulunup, Eşitlik 11'e yerleştirilerek denge sabitleri hesaplandı. K_c değerleri Eşitlik 10 kullanarak serbest enerji (ΔG°) değerleri hesaplandı. Eşitlik 12 (van't Hoff eşitliği) aracılığıyla $1/T$ değerlerine karşı $\ln K_c$ değerleri grafiğe geçirildiğinde eğimden entalpi (ΔH°) ve kesim noktasından entropi (ΔS°) değerleri bulunmaktadır [41]. Bir antibiyotik olan Trimeoprimin sütunlu kil üzerine adsorpsiyonu için tüm termodinamik veriler Tablo 6'da özetlendi.

$$K_c = C_s / C_e \quad (11)$$

$$\ln K_c = -\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R \quad (12)$$

Antibiyotiğin sütunlu montmorillonit üzerine adsorpsiyonda aktivasyon enerjisini (E_a) bulabilmek için Eşitlik 13 (Arrhenius eşitliği) kullanıldı.

$$\ln k_2 = \ln A - E_a / RT \quad (13)$$

Arrhenius eşitliğindeki k_2 yalancı-ikinci merteye tepkime kinetiğindeki hız sabitidir. A Arrhenius sabiti, T çalışılan Kelvin sıcaklıkları, R ideal gaz sabiti (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹)'dir. $1/T$ değerlerine

karşı $\ln k_2$ değerleri grafiğe geçirildiğinde eğim değerinden TMP'nin sütunlu kil üzerine adsorpsiyonu için aktivasyon enerjisi (E_a) değeri bulunur. Aktivasyon enerjisini belirlemek, gerçekleşen adsorpsiyonun kimyasal veya fiziksel olup olmadığını göstermek için kullanılmaktadır. Çalışılan adsorpsiyon için E_a değeri 3,72 kJmol⁻¹ olarak bulundu. Deneysel olarak hesaplanan aktivasyon enerjisi düşük olduğundan TMP'nin Fe-K10 adsorpsiyonu fiziksel olduğunu söylenebilir [42]. Arrhenius eşitliğinden elde edilen veri DR adsorpsiyon izotermi uygulandığında elde edilen sonucu desteklemektedir. Yaygın kullanılan trimetoprim antibiyotiğinin Fe-K10 üzerine adsorpsiyonu kimyasal olmadığı görülmektedir.

ΔG° değerleri -24,32 ile -35,03 kJmol⁻¹ aralığındadır. Bu değerler fiziksel adsorpsiyonu desteklemektedir.

Pozitif ΔH° değerleri adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir. Trimeoprimin Fe-K10 üzerine adsorpsiyon çalışmasında ΔH° değerleri pozitifdir. Bunlara ek olarak negatif ΔG° değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ifade eder [34]. Gibbs enerji değerleri çalışılan sıcaklıklarda negatifdir. Antibiyotiğin sütunlu kil üzerine adsorpsiyonu kendiliğindedir. Gibbs enerji değerleri sıcaklık artışı ile düşmektedir. Sıcaklık artışı ile kendiliğinden olma eğilimi artmaktadır. Pozitif ΔS° değerleri antibiyotiğin sütunlu kil üzerine adsorpsiyonu sırasında katı/çözelti arafazında düzensizliğin azaldığını göstermektedir.

Tablo 6. TMP adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

ΔH° (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)	ΔS° (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)		
			Sıcaklık(°C)		
			30	38	45
19,211	3,722	71,43	-2,4	-3,0	-3,5

4. Tartışma ve Sonuç

Antibiyotik kirliliği günümüzde karşılaşılan önemli sorunlardan biridir. Bu çalışmada kullanılan Trimeoprim dünyada en yaygın kullanılan antibiyotiklerden biridir. Trimeoprimin sıklıkla kullanılması kendisinin

ve metabolitlerinin bilinçsiz bir şekilde çevreye salınmasına neden olmaktadır. Antibiyotik kirliliğinin önlenmesinde adsorpsiyon tekniğinden yararlanılabilir. Mevcut çalışmada adsorban olarak demir sütunlu montmorillonite K10 kullanıldı ve verimliliği literatürdeki çalışmalarla kıyaslanarak Tablo 7 oluşturuldu. Trimetoprimin sulu çözeltiden uzaklaştırılması ile ilgili alan yazısı azdır. Bunlara ek olarak trimetoprimin sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında adsorban olarak Fe-K10 hiç kullanılmamıştır. Adsorban olarak sütunlu kilin kullanılması yeni bir yaklaşım olması yanı sıra hem de sürecin ekonomikliğini desteklemektedir. Tablo 7 incelendiğinde mevcut çalışmada TMP'nin bir sütunlu kil olan Fe-K10 üzerine adsorpsiyonunun oldukça iyi olduğu gözükmektedir. TMP'in uzaklaştırma kapasitesi %90 seviyelerindedir. Bu durum Fe-K10 üzerine adsorpsiyonun oldukça elverişli olduğunu göstermektedir. Sütunlama işlemi ile adsorplayıcıda TMP için tutunma yerleri oluştuğu açığa çıkmaktadır. Tablo 7, Freundlich adsorpsiyon izoterm verilerinden yararlanılarak oluşturuldu.

Bu çalışma 30°C'de antibiyotik uzaklaştırma veriminin fazla olması nedeniyle yaygın olarak su arıtma tesislerinde Fe-K10'nun iyi bir adsorban olarak kullanılabileceği görülmektedir. Deneysel adsorpsiyon çalışmalarında Fe-K10 en az yaklaşık 60 mg g⁻¹ seviyesinde TMP'i sulu çözeltiden uzaklaştırmaktadır.

Trimetoprimin adsorpsiyonu sütunlu kilin miktarına ve çözelti pH değerlerine bağlıdır. TMP'nin sütunlu kil üzerine adsorpsiyonunda adsorban olan Fe-K10'un miktarı arttığında adsorpsiyon yüzdesinin artmaktadır. Çözelti ortamı asidik değerlerden bazik değerlere doğru geçişte sulu ortamdan TMP uzaklaştırılması artmaktadır. Bu nedenle TMP adsorpsiyon yüzdesini artırabilmek için adsorban miktarını ve çözelti pH değerini yüksek tutmak büyük ölçekli kullanımlar için daha elverişli olacaktır.

Adsorpsiyon izoterm verileri incelendiğinde en iyi uyum gösteren modelin Freundlich adsorpsiyon izotermi olduğu açıkça görülmektedir. DR adsorpsiyon izoterm modeli TMP'nin sütunlu kil üzerine olan adsorpsiyonunun fiziksel olduğu göstermektedir. Ayrıca adsorpsiyonun fiziksel olduğu termodinamik verilerle de desteklenmektedir. Adsorpsiyon kinetiği yalancı-ikinci mertebe tepkime kinetiğine

uymaktadır. Bu modelin verileri incelendiğinde, ilaç çözeltinin sıcaklığı düştükçe TMP'nin yığımsal fazdan katı sütunlu kilin üzerine hareket ettiği anlaşılmaktadır. Partiküller arası difüzyon modeli ise adsorpsiyonda sınır tabaka kalınlığının sıcaklık artışı ile arttığını göstermektedir.

Tablo 7. TMP için adsorpsiyon kapasitelerinin benzer çalışmalarla kıyaslanması

Adsorbanlar	TMP uzaklaştırma verimi	Kaynak
Al-K10	14,57 mmol g ⁻¹ (30°C)	[27]
Al-KSF	0,14 mmol g ⁻¹ (30°C)	[27]
Yaprak sapından aktif karbon (AC-HxPyOz)	0,47 mmol g ⁻¹ (25°C)	[43]
Fe-K10	538,67 mmol g ⁻¹ (60 mg g ⁻¹)(30°C)	Mevcut çalışma
Öğütülmüş aktif karbon	141,70 mmol g ⁻¹ (25°C)	[44]
Granül aktif karbon	11,69 mmol g ⁻¹ (25°C)	[44]
Laponitten türetilen nanohibrit materyal	30,75-65,73 mg g ⁻¹ (25°C)	[45]
Bentonit	26,90 - 40,16 mmol g ⁻¹ (25°C)	[46]
Lağım pisliği ve Balık atığı	3,63-6,53 mg g ⁻¹ (650°C)	[47]

Termodinamik veriler incelendiğinde bir antibiyotik olan trimetoprimin adsorpsiyonunun endotermik, kendiliğinden ve süreç esnasında katı/çözelti arafazında düzensizliğin azaldığı ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmanın sonucu olarak TMP'nin sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında Fe-K10'nun su arıtma tesislerinde kullanılması önerilmektedir. Buna ek olarak gelecek vaat eden ucuz bir adsorplayıcı olarak kullanılması da tavsiye edilmektedir. Bu sayede antibiyotik atıklarının sudan uzaklaştırılması sağlanıp bakterilerin antibiyotiklere karşı direnç

oluşturması engellenmiş olacaktır. Bu açılardan bakıldığında mevcut çalışmada çevre kirliliğinin önlenmesinde ve halk sağlığının korunmasında bir yöntem ortaya koymaya çalışılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışmanın yapılmasında destekleri olan Prof. Dr. Kadir Yurdakoç ve Prof. Dr. Mürüvvet Yurdakoç'a teşekkür ederim.

Kaynakça

- [1] Lindsey, M.E., Meyer, M., Thurman, E.M. 2001. Analysis of Trace Levels of Sulfonamide and Tetracycline Antimicrobials in Groundwater and Surface Water Using Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography/Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, Cilt. 15, s. 4640-4646. DOI: 10.1021/ac010514w
- [2] Xu, W., Zhang, G., Zou S., Li, X., Liu Y. 2007. Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry, *Environmental Pollution*, Cilt. 145, s. 672-679. DOI: 10.1016/j.envpol.2006.05.038
- [3] Gulkowska, A., He, Y., So, M.K., Yeung, L.W.Y., Leung, H. W., Giesy, J.P., Lam, P.K.S., Martin, M., Richardson, B.J. 2007. Marine pollution bulletin, Cilt. 54, s. 1287-1293. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2007.04.008
- [4] Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T. 2002. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance, *Environmental Science and Technology*, Cilt. 36, s. 1202-1211. DOI: 10.1021/es011055j
- [5] Diaz-Cruz, M.S., Barcelo D. 2005. LC-MS² trace analysis of antimicrobials in water, sediment and soil, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Cilt. 24, s. 645-657. DOI: 10.1016/j.trac.2005.05.005
- [6] Göbel, A., Thomsen A., McArdell, Joss, C.S., Giger, A. 2005. Occurrence and Sorption Behavior of Sulfonamides, Macrolides, and Trimethoprim in Activated Sludge Treatment, *Environmental Science and Technology*, Cilt. 39, s. 3981-3989. DOI: 10.1021/es048550a
- [7] Kim S.C., Carlson, K. 2007. Temporal and Spatial Trends in the Occurrence of Human and Veterinary Antibiotics in Aqueous and River Sediment Matrices, *Environmental Science and Technology*, Cilt. 41, s. 50-57. DOI: 10.1021/es060737+
- [8] Fent, K., Weston, A.A., Caminada, D. 2006. Erratum to "Ecotoxicology of human pharmaceuticals", *Aquatic Toxicology*, Cilt. 76, s. 122-159. DOI: 10.1016/j.aquatox.2005.09.009
- [9] Davison, J. 1999. Genetic exchange between bacteria in the environment, *Plasmid*, Cilt. 42, s. 73-91. DOI: 10.1006/plas.1999.1421
- [10] Florey, K. 1978. *Analytical Profile of Drug Substances*, 7th, ACADEMIC PRESS, New York, 459s.
- [11] Hitchings, G.H., Burchall, J.J. 1965. *Advances in Enzymology*, 27th, WILEY/INTERSCIENCE, New York, 417s.
- [12] Brindley, G.W., Kao, C.-C. 1980. Formation, compositions and properties of hydroxy-Al- and hydroxy-Mg-montmorillonite, *Clay Clay Minerals*, Cilt. 28, s. 435-443.
- [13] Lindberg, R., Jarnheimer, P.-A., Olsen, B., Johansson, M., Tysklind, M. 2004. Determination of antibiotic substances in hospital sewage water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards, *Chemosphere* Cilt 57, s. 1479-1488.
- [14] Batt, A.L., Aga, D.S. 2005. Simultaneous analysis of multiple classes of Antibiotics by Ion Trap LC/MS/MS for assessing surface water and groundwater contamination, *Anal. Chem.* Cilt 77, S. 2940-2947.
- [15] Miao, X.-S., Bishay, F., Chen, M., Metcalfe, C.D. 2004. Occurrence antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada, *Environ. Sci. Technol.* Cilt 38, s. 3533-3541.
- [16] Renew, J.E., Huang, C.-H. 2004. Simultaneous determination of fluroquinolone, sulfonamide, and trimethoprim antibiotics in wastewater using tandem solid phase extraction and liquid chromatography-electro-spray mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* Cilt 1042, s. 113-121.
- [17] Chang, H., Hu, J., Asami, M., Kunikane, S. 2008. Simultaneous analysis of 16 sulfonamide and trimethoprim antibiotics in environmental waters by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* Cilt 1190 (1-2), s. 390e393. DOI: org/10.1016/j.chroma.2008.03.057
- [18] Gobel, A., McArdell, C.S., Suter, M.J., Giger, W., 2004. Trace determination of macrolide and sulfonamide antimicrobials, a human sulfonamide metabolite, and trimethoprim in wastewater using liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. *Anal. Chem.* Cilt: 76 (16), s. 4756-4764.
- [19] Rodriguez-Mozaz, S., Chamorro, S., Marti, E., Huerta, B., Gros, M., Sanchez-Melsio, A., Borrego, C.M., Barcelo, D., Balcazar, J.L. 2015. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river. *Water Res.* Cilt: 69, 234e-42. DOI: 10.1016/j.watres.2014.11.021.
- [20] Xu, J., Xu, Y., Wang, H., Guo, C., Qiu, H., He, Y., Zhang, Y., Li, X., Meng, W., 2015b. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a sewage treatment plant and its effluent-receiving river. *Chemosphere* Cilt: 119, 1379-1385. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.02.040
- [21] Perez, J. J., Villanueva, M. E., Sánchez, L., Ollier, R., Alvarez, V., Copello, G. J. 2020. Low cost and regenerable composites based on chitin/bentonite for the adsorption potential emerging pollutants. *Applied Clay Science*, Cilt: 194, s. 105703. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105703
- [22] Pinnavaia, T.J. 1983. Intercalated clay catalysts, *Science*, Cilt. 220, s. 365-371. DOI: 10.1126/science.220.4595.365

- [23] Thomas, P.C., Velthoven, K., Geurtsa, M., Van Wijka, D. 2009. Bioavailability and detoxification of cationics: II. Relationship between toxicity and CEC of cationic surfactants on *Caenorhabditis elegans* (Nematoda) in artificial and natural substrates, *Chemosphere*, Cilt. 75, s. 310-318. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.02.003
- [24] Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniowska, T. 1985. *Pure Applied Chemistry*, Cilt. 57, s. 603-619.
- [25] Bekçi Molu, Z. (2009). Preparation and characterization of Al-, Fe- and Zr-pillared clays and their applications (Doctoral dissertation, DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [26] Olphen, H.V., Fripiat, J.J. 1979. *Data Handbook for Clay Minerals and Other Non-Metallic Materials*, PERGAMON PRESS, London.
- [27] Molu Bekçi, Z., Yurdakoç, K. 2010. Preparation and characterization of aluminum pillared K10 and KSF for adsorption of trimethoprim, *Microporous and Mesoporous Materials*, Cilt. 127, s. 50-60. DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.06.027
- [28] Manohar, D.M., Noeline, B.F., Anirudhan T.S. 2006. Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase, *Applied Clay Science*, Cilt. 31, s. 194-206. DOI: 10.1016/j.clay.2005.08.008
- [29] Lagergren, S. 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption geöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* Cilt. 24, s. 1-39.
- [30] Ho, Y.S., McKay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry* Cilt. 34, s. 451-465. DOI: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5
- [31] Bulut, Y., Aydın, H. 2006. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination*, Cilt. 194, s. 259-267. DOI: 10.1016/j.desal.2005.10.032
- [32] Weber, W.J., Morris, J.C., Sanit, J. 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Eng. Div. ASCE*, Cilt. 89, s. 31-59.
- [33] Özcan, A.S., Özcan, A. 2004. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *Journal of Colloid Interface Science*, Cilt. 276, s. 39-46. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.03.043
- [34] Giles, C.H., McEvan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D. 1960. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas, *Journal of Chemical Society*, Cilt. 4, s. 3973-3993.
- [35] Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, Cilt. 40, s. 1361-1403. DOI: 10.1021/ja02242a004
- [36] Aksu, Z., Kabasakal, E. 2004. Batch adsorption of 2, 4-dichlorophenoxy-acetic acid (2, 4-D) from aqueous solution by granular activated carbon *Separation and Purification Technology*, Cilt. 35, s. 223-240. DOI: 10.1016/S1383-5866(03)00144-8
- [37] Lin, S.H., Juang, R.S. 2002. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite, *Journal of hazardous materials*, Cilt. 92, s. 315-326. DOI: 10.1016/S0304-3894(02)00026-2
- [38] Dubinin, M.M., Radushkevich, L.V. 1947. The equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Proc. Acad. Sci. USSR*, Cilt. 55, s. 331-333.
- [39] Singh, T.S., Pant, K.K. 2004. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As (III) on activated alumina, *Separation and purification technology*, Cilt. 36, s. 139-147. DOI: 10.1016/S1383-5866(03)00209-0
- [40] Narine, D.R., Guy, R.D. 1981. Interactions of some large organic cations with bentonite in dilute aqueous systems, *Clays Clay Minerals*, Cilt. 29, s. 205-212.
- [41] Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., Verstraete, W. 2003. Removal of PCBs from wastewater using fly ash, *Chemosphere*, Cilt. 53, s. 655-665. DOI: 10.1016/S0045-6535(03)00517-4
- [42] Liu, H., Zhang, J., Bao, N., Cheng, C., Ren, L., Zhang, C. 2012. Textural properties and surface chemistry of lotus stalk-derived activated carbons prepared using different phosphorus oxyacids: Adsorption of trimethoprim, *Journal of Hazardous Materials*, Cilt. 235-236, s. 367-375. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.08.015
- [43] Kim, S.H., Shon, H.K., Ngo, H.H. 2010. Adsorption characteristics of antibiotics trimethoprim on powdered and granular activated carbon, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Cilt. 16, s. 344-349. DOI: 10.1016/j.jiec.2009.09.061
- [44] Gonzalez, B., H. da Silva, T., Ciuffi, K. J., Vicente, M.A., Trujillano, R., Rives, V., de Faria, E. H., Korili, S. A., Gil, A. 2017. Laponite functionalized with biuret and melamine- Application to adsorption of antibiotic trimethoprim, *Microporous and Mesoporous Materials*, Cilt. 253, s. 112-122. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.06.047
- [45] Salihi, E. Ç., Mahramanlioğlu, M. 2014. Equilibrium and kinetic adsorption of drugs on bentonite: Presence of surface active agents effect, *Applied Clay Science*, Cilt. 101, s. 381-389. DOI: 10.1016/j.clay.2014.06.015
- [46] Nielsen, L., Bandosz, T.J. 2016. Analysis of sulfamethoxazole and trimethoprim adsorption on sewage sludge and fish waste derived adsorbents, *Microporous Mesoporous Materials*, Cilt. 220, s. 58-72. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.08.025.