

Farklı Kalitede Sepiyolitlerle Sulu Çözeltilerden Amoksisilin Giderimi

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 01.02.2025

Kabul/Accepted: 07.04.2025

Yayınlandı/Published: 01.10.2025

Removal of Amoxycycline From Aqueous Solutions Using Different Quality Sepiolites

Nazile BİLGİN , Eyüp SABAH* 

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye



© The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Bu çalışmada, yaygın kullanımı ve çevresel etkisi nedeniyle oldukça toksik bir antibiyotik olan amoksisilin sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi kullanılarak uzaklaştırılmasında farklı sepiyolit oranlarında iki tip sepiyolit (bej ve beyaz) adsorban olarak kullanımı araştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları farklı amoksisilin konsantrasyonlarında, pH seviyelerinde, adsorban miktarlarında, temas sürelerinde ve sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Amoksisilin adsorpsiyonunun, heterojen ve çok değerlikli bir adsorpsiyon sürecini karşılayan Freundlich modeli ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği verilerinin yalancı ikinci derece kinetik model ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bej ve beyaz sepiyolit maksimum amoksisilin adsorpsiyon kapasiteleri (q_{max}) sırasıyla 100,00 mg/g ve 123,45 mg/g olarak hesaplanmıştır. Termodinamik analiz verileri, adsorpsiyonun fiziksel ve kendiliğinden gerçekleştiğini, adsorpsiyonun bej ve beyaz sepiyolit için sırasıyla endotermik ve ekzotermik olduğunu ortaya koymuştur. BET, FTIR ve SEM+EDX analizleri, amoksisilin adsorpsiyonunun bazal yüzeylere ek olarak sıvı film difüzyonu mekanizmasıyla sepiyolit gözenek ve kanal boşluklarında yer alan aktif soğurma merkezlerinde gerçekleştiğini teyit etmiştir. Bu çalışmanın sonuçları sepiyolit amoksisilin gideriminde etkili bir adsorban olduğunu ve antibiyotik içeren atık suların arıtımında potansiyel bir uygulama alanı bulabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Amoksisilin; Sepiyolit; Adsorpsiyon; Su kirliliği

Abstract

In this study, the use of two types of sepiolite (beige and white) at different sepiolite ratios as adsorbents for the removal of amoxicillin, a highly toxic antibiotic due to its widespread use and environmental impact, from aqueous solutions using the adsorption method was investigated. Adsorption studies were carried out at different amoxicillin concentrations, pH levels, adsorbent amounts, contact times, and temperatures. The adsorption isotherm of amoxicillin on both sepiolites was in agreement with the Freundlich model, which satisfies a heterogeneous and multivalent adsorption process. The maximum adsorption capacities (q_{max}) of beige and white sepiolite for amoxicillin adsorption were calculated as 100.00 mg/g and 123.45 mg/g, respectively. Thermodynamic analysis data revealed that adsorption was physical and spontaneous, endothermic for beige sepiolite, and exothermic for white sepiolite. BET, FTIR, and SEM+EDX analyses confirmed that the adsorption of amoxicillin occurred at the basal surfaces as well as active sorption centers in the pores and channel spaces of the sepiolite through liquid film diffusion. This study showed that sepiolite is an effective adsorbent for removing amoxicillin and may find a potential application in treating wastewater containing antibiotics.

Keywords: Amoxicillin; Sepiolite; Adsorption; Water pollution

1. Giriş

Günümüzde hızla gelişen endüstriyel faaliyetler insan yaşamını kolaylaştırırken aynı zamanda çok sayıda çevresel zorluğa da yol açmıştır. Buna ek olarak, nüfusun ve kentleşme oranının hızla artması da çevre kirliliğine önemli katkıda bulunmaktadır. Bu kirlilik hava, su ve toprak dahil olmak üzere yaşamın devamı için gerekli olan temel unsurları etkilemektedir.

Bakterilerin gelişimini engellemek amacıyla bakteri, mantar ve aktinomisetler gibi mikroorganizmalar tarafından sentezlenen ya da yapay olarak üretilen maddeler olarak tanımlanan antibiyotikler (Thomashow vd. 2002), insanlarda ve hayvanlarda çeşitli bakteriyel

enfeksiyonların tedavisi için gerekli olan ve sağlığın korunmasında kritik rol oynayan bir ilaç grubudur (Garoma vd. 2010; Yu vd. 2016). Son yıllarda, dünya genelinde insan nüfusunun hızla artması, hayvansal protein talebindeki yükseliş (Kovalakova vd. 2020) ve modern hayvancılık faaliyetlerinin gelişimi (Chang vd. 2012), antibiyotik tüketiminin hızlı bir şekilde artmasına neden olmuştur. 2000-2015 yılları arasında antibiyotik kullanımı %65 oranında artmış olup, 2030 yılına kadar bu artışın %200'e ulaşacağı öngörülmektedir (Polianciuc vd. 2020; Scaria vd. 2021). Ülkemizde yapılan araştırmalar, antibiyotiklerin oldukça yaygın bir şekilde kullanıldığını ve toplam ilaç tüketiminin yaklaşık %20'sini oluşturarak en çok tüketilen ilaç grubu olduğunu, dünya genelinde ise bu

oranın yaklaşık %9 olduğunu ortaya koymaktadır (Tekpetek 2014; İnt.Kyn.1). Aydınğöz ve Lux (2021) tarafından yapılan ve OECD Sağlık Verileri ve DSÖ Avrupa Antimikrobiyal İlaç Tüketim Ağı verilerini kullanarak Türkiye ve OECD ülkelerindeki antibiyotik tüketimi ve reçeteleme eğilimlerini analiz eden bir çalışmada, Türkiye'nin 2018 yılı antibiyotik tüketiminin 31 DID (1000 kişi başına tanımlanmış günlük doz) ile OECD ortalaması olan 18,1 DID'den önemli ölçüde yüksek olduğu bildirilmiştir. Bu bulgular, Türkiye'yi OECD ülkeleri arasında Yunanistan'ın ardından ikinci en yüksek antibiyotik tüketicisi konumuna getirmektedir. Ayrıca, Türkiye İlaç ve Tıbbi Cihaz Kurumu tarafından 2020 yılında yayınlanan Ulusal Antibakteriyel İlaç Tüketim Sürveyansı-2018 raporu coğrafi bölgelere göre değerlendirildiğinde, en yüksek antibiyotik tüketimine sahip bölgenin İç Anadolu olduğu görülmektedir. Yine bu raporda, il düzeyinde Ankara, Afyonkarahisar ve Osmaniye en yüksek antibiyotik tüketim oranlarına sahip iller olarak belirlenmiştir (Türkiye İlaç ve Tıbbi Cihaz Kurumu Akılcı İlaç Kullanımı Dairesi Başkanlığı, 2020). Aynı raporda, Türkiye genelinde antibiyotiklerin etkin madde bazında tüketimi dikkate alındığında, ilk sırada amoksisilin ve enzim inhibitörlerinin yer aldığı (10,73 DID) belirtilmiştir. Verilere göre, amoksisilin ve enzim inhibitörü en fazla Batı Anadolu Bölgesi'nde (14,35 DID) tüketilirken, en düşük tüketim ise Ortadoğu Anadolu Bölgesi'nde (8,76 DID) gözlemlenmiştir.

β -laktam sınıfı antibiyotiklerden olan amoksisilin, penisilin türevi bir aminopenisilin grubuna ait olup, yapısında laktam halkası ve aromatik grup barındıran kirli beyaz renkte, hafif aromatik kokulu ve acı bir tadı olan kristal formda bir tozdur. Kapalı formülü $C_{16}H_{19}N_3O_5S$ olan bu bileşik, trihidrat veya susuz formda hazırlanabilir. Yüksek etkinlikte bir antibiyotik olan amoksisilin, kulak-burun-boğaz ve idrar yolu enfeksiyonlarının yanı sıra sinüzit, bronşit ve zatürre tedavisinde de kullanılır (Ağlamaz 2017). Ayrıca, amoksisilin, E. coli ve Salmonella gibi bakterilerin neden olduğu daha ciddi mikrobiyal enfeksiyonların tedavisinde de etkilidir. Veteriner hekimlikte yaygın olarak kullanılan amoksisilin (Dousa ve Hosmanova 2005; Baere ve Backer 2007), aynı zamanda miktar ve uygulama düzenlemeleri yapılarak insan ve hayvan hastalıklarının tedavisinde de kullanılmaktadır (Aksu ve Tunç 2005; Güngördü 2018). DSÖ verilerine göre 2013-2017 yılları arasında Türkiye'de β -laktam sınıfı antibiyotiklerin kullanım oranı %43,9'dan %47'ye yükselirken, Sefalosporinlerin kullanım oranı ise %32,1'den %26,4'e gerilemiştir (Aydınğöz ve Lux 2021).

DSÖ raporu (WHO 2014) ve Andreozzi vd. (2005) çalışmasında, amoksisilin çevrede biyolojik olarak

birikerek idrar ve dışkıda aktif bileşik olarak kaldığı, çok az bozunduğu bildirilmektedir.

Al-Gheethi ve Ismail (2014) tarafından gerçekleştirilen bir araştırmada ise, amoksisilin arıtılmış kanalizasyon atık sularındaki maksimum biyodegradasyon oranının %25,03 olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca, farmasötik atıksularda bulunan amoksisilin, besin zincirindeki çeşitli organizmaların fotosentez süreçlerini engelleyerek toksik etkiler gösterdiği araştırmalarla kanıtlanmıştır (Pan vd. 2008). Bilim insanları, amoksisilin ekosistemde varlığının hem sucul hem de karasal ortamlarda endokrin sistemini bozucu ve gelişimi engelleyici sonuçlar doğurduğunu belgelemiştir (Al-Gheethi ve Ismail 2014; Hughes vd. 2016). Bu antibiyotiğin doğada uzun süre parçalanmadan kalması ve canlı bünyesinde birikmesi, ekosistemin dengesini bozarak zararlı etkiler oluşturmaktadır. Bu sebeple, su kaynaklarındaki amoksisilin artıklarının verimli ve ekonomik yöntemlerle eliminasyonu zorunlu hale gelmiştir. Güncel uygulamalarda, kentsel ve sanayi kaynaklı atık sulardan amoksisilin eliminasyonunda çeşitli teknikler uygulanmaktadır: Mikrobiyal parçalama (Liu vd. 2015), nano düzeyde filtreleme (Homayoonfal ve Mehrnia, 2014), gelişmiş oksidasyon sistemleri (AOP'lar) (Andreozzi vd. 2004; Kidak ve Doğan 2018), fotokatalitik ayrıştırma (Trovó vd. 2008; Elmolla ve Chaudhuri 2010), membran teknolojisi (RO-UF) (Li vd. 2004; Gholami vd. 2012), ozon uygulaması (Balcioğlu ve Ötcer 2003; Andreozzi vd. 2005) ve adsorpsiyon (Adriano vd. 2005; Budyanto vd. 2008; Putra vd. 2009; Mansouri vd. 2015; Pezoti vd. 2016; de Franco vd. 2017; Sellaoui vd. 2017; Güngördü 2018; Özer 2020; Imanipoor vd. 2022). Bu teknikler arasında, yüksek performansı, kolay uygulanabilirliği, geniş konsantrasyon yelpazesinde etkinliği ve maliyet avantajı nedeniyle adsorpsiyon, kirlenmiş sulardan ve endüstriyel atıklardan antibiyotik kökenli kirleticileri uzaklaştırmada tercih edilmektedir. Bununla birlikte, uygulamadaki temel zorluk, etkili bir adsorban materyali belirlenmesidir. Şu ana kadar, aktif karbon, bentonit, kaolinit, organokil, manyetik grafen oksit, karbon nanotüpler, sıfır değerlikli demir nanopartiküller, gözenekli polimerler ve zeolit gibi çeşitli sentetik ve doğal adsorbanlar, su ve atıksulardan amoksisilin giderimi için kullanılmıştır (Anastopoulos vd. 2020). Yüksek özgül yüzey alanı, gözenekli yapısı ve üstün adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle aktif karbon öne çıksa da yüksek maliyeti sebebiyle büyük ölçekli uygulamalarda kullanımı sınırlı kalmaktadır. Bu nedenle, araştırmacılar düşük maliyetli, doğal, çevre dostu ve kolay ulaşılabilir adsorban materyallerin araştırılmasına yönelmişlerdir.

Kil minerallerinin geniş yüzey alanı, kimyasal ve mekanik dayanıklılığı, yapısal özellikleri, çeşitlilikleri ve uygun

malîyetlerine karşın, su ve atık suların amoksisilin arıtımında alternatif adsorban olarak kullanımlarına ilişkin çalışmalar henüz yeterli düzeyde değildir (Saleh vd. 1984; Budyanto vd 2008; Putra vd. 2009; Zha vd. 2013). Fillosilikatlar grubunda yer alan bir kil minerali olan sepiyolit, mikro gözenekler ve zeolitik kanallardan oluşan iç yapısı ve geniş yüzey alanı gibi özellikleri ve bu özelliklerinin ısıtma işlemi, asit aktivasyonu veya uzun zincirli kuaterner amonyum katyonlarıyla modifiye edilerek geliştirilebilmesi/iyileştirilebilmesi nedeniyle sorpsiyon işlemlerinde giderek yaygınlaşan bir kullanım alanı bulunmaktadır.

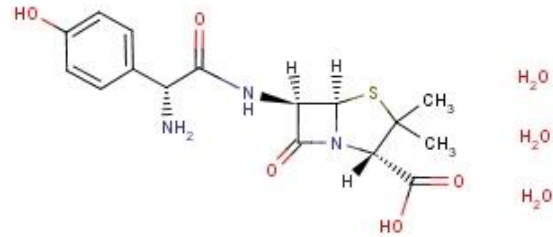
Sepiyolit doğada ortorombik kristal yapısında iki farklı formda bulunmaktadır: Lületaşı olarak bilinen α -sepiyolit ve endüstriyel uygulamalarda kullanılan β -sepiyolit. Bu mineral, sahip olduğu üstün özellikleri sayesinde birçok alanda kullanılmaktadır. Bu özellikler arasında geniş yüzey alanı, karakteristik lifsi yapısı, gözenekli dokusu, özgün kristal morfolojisi ve bileşimi, yüzey aktivitesi ve düşük konsantrasyonlarda bile yüksek viskoziteli kararlı süspansiyonlar oluşturabilme yeteneği sayılabilir. Bu nitelikler, sepiyolit sorptif, katalitik ve reolojik özelliklerini şekillendirerek teknolojik uygulamalarda geniş kullanım alanı bulmasını sağlamaktadır (Sabah ve Çelik 1998). Atık suların sepiyolit kullanılarak organik ve inorganik kirleticilerden arındırılması konusundaki araştırmalar, Sabah ve Çelik (2006) tarafından hazırlanan kapsamlı bir derleme makalesinde detaylı şekilde incelenmiştir. Japonya ve İspanya'da sepiyolit endüstriyel kullanımına yönelik çok sayıda patent ve bilimsel çalışma mevcut olmasına karşın (Sabah ve Çelik 1998), önemli miktarda ve yüksek kalitede sedimanter sepiyolit rezervlerine sahip olan ülkemizde bu alandaki araştırma ve patent çalışmaları henüz istenilen seviyeye ulaşamamıştır.

Farklı kalitede sepiyolitlerin sulu çözeltilerden amoksisilin giderimindeki etkinliği ulusal ölçekte kapsamlı bir şekilde araştırılmamış bir konudur. Bu araştırmada, adsorban olarak farklı karakteristiklere sahip iki doğal sepiyolit kullanılmıştır. Bunlardan biri yaklaşık %53, diğeri ise %15 civarında sepiyolit içeriğine sahiptir. Her iki sepiyolit yüzey alanı, gözeneklilik, kristal yapısı ve bileşimi ile yüzey elektrokinetik özellikleri gibi önemli parametreler açısından gösterdikleri farklılıkların sulu ortamdan amoksisilin giderimindeki performansı detaylı olarak araştırılmıştır. Ayrıca, söz konusu sepiyolitlerin ortam pH'sına bağlı olarak değişen elektrokinetik yüzey özelliklerinin, amfoterik özellik gösteren amoksisilin yapısındaki çeşitli fonksiyonel gruplarla olan etkileşimleri incelenmiş ve sepiyolit muhtemel amoksisilin adsorplama mekanizması ortaya konmuştur.

2. Materyal ve Metot

2.1 Materyal

Deneyisel çalışmalarda adsorban olarak “dolomitli sepiyolit” sınıfında olan bej sepiyolit ve “sepiyolitli dolomit” sınıfında yer alan beyaz sepiyolit olmak üzere iki tip sepiyolit kullanılmıştır. Söz konusu numuneler, Orta Anadolu'nun Neojen Havza sisteminde bulunan Yukarı Sakarya formasyonundan temin edilmiş, örnekleme lokasyonu olarak Kurtşeyh-Sivrihisar bölgesi seçilmiştir. Örneklerin orijinal halde (yatağında) içerdiği nem oranı %40 civarındadır. Deneyisel çalışmalarda adsorban olarak “dolomitli sepiyolit” sınıfında olan bej sepiyolit ve “sepiyolitli dolomit” sınıfında yer alan beyaz sepiyolit olmak üzere iki tip sepiyolit kullanılmıştır. Atabay Kimya Sanayi Ticaret A.Ş.'den tedarik edilen ve moleküler yapısı Şekil 1'de gösterilen amoksisilin trihidrat, adsorbat olarak kullanılmış olup molekül ağırlığı 419,41 g/mol ve topolojik polar yüzey alanı 161 Å²'dir.



Şekil 1. Amoksisilin trihidratın moleküler yapısı

Deneyisel aşamalarda pH ayarı, analitik saflıkta Merck marka sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorik asit (HCl) ile yapılmıştır. Zeta potansiyel ölçümlerinde yine Merck kalite sodyum klorür (NaCl, deneylerin tamamında ise ELGA DV35 (ELGA LabWater, UK) ultra saf su cihazında üretilen ve elektriksel iletkenliği 0,055 µS/cm olan ultra saf su kullanılmıştır.

2.2. Yöntem

2.2.1. Örnekleme

Sepiyolit numunelerinin hazırlama sürecinde üç aşamalı bir boyut küçültme prosedürü izlenmiştir. İlk olarak, numuneler çeneli bir kırıcıdan geçirilmiş, ardından da merdaneli bir kırıcı kullanılarak ikinci bir kırma işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu iki aşamalı kırma işlemi sonucunda malzemenin tane boyutu 2 mm'nin altına indirilmiştir. Son aşamada ise, her iki sepiyolit numunesi Siebtechnik GSM 06 marka bilyalı titreşimli bir değirmende kuru öğütme işlemine tabi tutularak adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak boyuta getirilmiştir.

2.2.2. Numune karakterizasyonu için enstrümental analizler

Her iki sepiyolit numunesinin kimyasal analizi eritiş yöntemi kullanılarak Rigaku marka ZSX Primus XRF

cihazıyla belirlenmiş; mineralojik analizler ise Cu/K α ışını (dalga boyu 1,54 Å) üreten Shimadzu XRD-6000 model X-ışını cihazı ile 2 θ =15°-80° aralığında ve 0,013°(2 θ /s) tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Amoksisilin adsorpsiyonu öncesi ve sonrası sepiyolit numunelerinin örneklerinin morfolojik incelemeleri ve element dağılımları LEO 1430 VP model SEM+EDX cihazı ile, FTIR spektrumları ise IR Affinity-1 CE (Shimadzu, Japonya) cihazı ile elde edilmiştir. BET yüzey alanı ölçümleri, -196°C’de sıvı azot ortamında, N₂ gazı adsorpsiyon-desorpsiyon tekniğine dayalı olarak Quanta Chrome Monosorb cihazında yapılmıştır. Numunelerin boyut dağılımı analizleri yaş yöntemle Malvern mastersizer 2000 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her iki sepiyolit numunesinin elektro kinetik potansiyel ölçümleri, partiküllerin hız ve voltaj değerlerini dikkate alarak zeta potansiyelini otomatik olarak hesaplayabilen Malvern Zetasizer Nano-Z cihazında gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerden önce, numune hazırlamak için ultra saf su ile 50 ml 1.10⁻³ mol/l NaCl çözeltisi hazırlanmış ve içerisine 0,005 g sepiyolit eklenmiş, numune manyetik bir karıştırıcıda 500 dev/dk’da 10 dk karıştırıldıktan sonra ölçüm yapılmıştır. Her bir numune için yaklaşık 20 okuma alınmış ve cihazın belirlediği ortalama ile standart sapma değerleri kaydedilmiştir.

2.2.3. Adsorpsiyon deneyleri

Adsorpsiyon deneylerinde, 25 ml’lik vida kapaklı PP santrifüj tüplerinde 12,5-200 mg/g amoksisilin konsantrasyonlarında ve 1-20 g/l sepiyolit miktarında süspansiyonlar hazırlanmıştır. Hazırlanan süspansiyonlar, dengeye ulaşana kadar 2,5-60 dk arasında değişen sürelerde ve 25-55°C sıcaklık aralığında, termostatlı çalkalamalı su banyosunda 250 dev/dk sabit hızda karıştırılmıştır. Ardından, katı-sıvı ayırma işlemi için 7000 dev/dk hızında 10 dk boyunca santrifüjlenmiştir. Elde edilen berrak kısımdan alınan alikotlar UV-spektrofotometrik yöntemle analiz edilerek adsorbatın denge konsantrasyonu (C_e) belirlenmiştir. UV-spektrofotometrik ölçümler, 229 nm dalga boyunda Thermo Scientific Multiskan GO Mikroplaka spektrofotometresinde yapılmıştır. İlk ve son amoksisilin konsantrasyonları arasındaki farktan (q_e), 1 no’lu eşitlik kullanılarak adsorpsiyon miktarı hesaplanmış ve q_e ile C_e değerlerinden adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir.

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

q_e (mg/g), denge anında adsorplanan madde miktarını; C_o (mg/l), adsorbatın ilk konsantrasyonunu; C_e (mg/l), adsorbatın denge ya da nihai konsantrasyonunu; V (l), çözelti hacmini; m (g) ise adsorban miktarını temsil etmektedir.

2.2.3.1. Adsorpsiyon izotermi

Bu çalışmada, denge verileri iki farklı adsorpsiyon izoterm -Langmuir ve Freundlich- modelleriyle değerlendirilmiştir.

Langmuir İzotermi

Bu izoterm; adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu, tüm adsorpsiyon bölgelerinin eşdeğer olduğunu, her bölgenin yalnızca bir molekül adsorplayabildiğini ve adsorplanan moleküller arasında etkileşim olmadığını açıklamak için türetilmiştir. Bu model, deneysel verilere uygulanarak adsorpsiyon kapasitesi ve proses verimliliği hakkında önemli bilgiler sağlar, böylece farklı adsorbanların performanslarının karşılaştırılmasına ve adsorpsiyon mekanizmalarının anlaşılmasına yardımcı olur. Langmuir adsorpsiyon izotermi doğrusallaştırılmış matematiksel formu Eşitlik 2’de verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

Burada; q_e (mg/g) dengede adsorplanan madde miktarını, C_e (mg/l) adsorbat denge konsantrasyonunu, q_m (mg/g) adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesini, K_L (L/mg) ise Langmuir adsorpsiyon sabitini ifade etmektedir.

Freundlich İzotermi

Birçok sistem, adsorplanan moleküller arasındaki etkileşimler ve adsorban yüzeylerin heterojenliği dolayısıyla ideal olmadığından Langmuir modelinden sapmalar meydana gelir. Langmuir’in aksine, Freundlich izoterm modeli ampirik bir yaklaşımdır ve heterojen yüzeylerde gerçekleşen ideal olmayan çok katmanlı adsorpsiyonu tanımlamak için kullanılır. Bu model, özellikle düşük konsantrasyonlarda ve heterojen sistemlerde deneysel verilere iyi uyum sağlar, böylece adsorpsiyon kapasitesi ve proses karakteristikleri hakkında değerli bilgiler sunar. Freundlich izotermi adsorplanan miktar ile denge konsantrasyonu arasındaki üstel bağıntıyı veren denklemin doğrusal hali Eşitlik 3’te sunulmuştur.

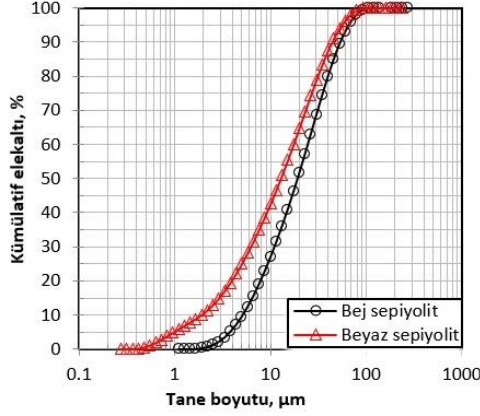
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

Burada q_e denge anında adsorplanan madde miktarını (mg/g), C_e adsorbatın denge konsantrasyonunu (mg/g), K_F adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili Freundlich sabitini (L/mg) ve n adsorpsiyon yoğunluğunu temsil eder. 1/n heterojenlik faktörü olup, genellikle 0 ile 1 arasında değerler alır ve sıfıra yaklaştıkça adsorban yüzeyinin heterojenliği de artar (Kılıç 2014). Ayrıca, n, adsorpsiyon sürecinin doğasını da yansıtır. n=1 değeri doğrusal bir süreci, n>1 kimyasal adsorpsiyonu, n<1 ise fiziksel adsorpsiyonu gösterir (Gündüz ve Bayrak 2017).

3. Bulgular

3.1. Sepiyolitlerin karakterizasyonu

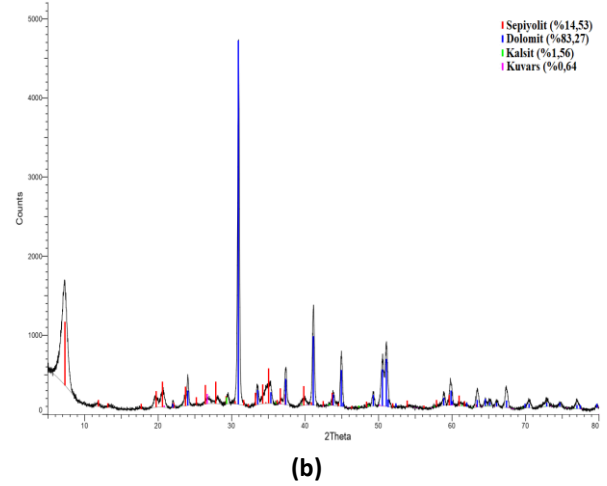
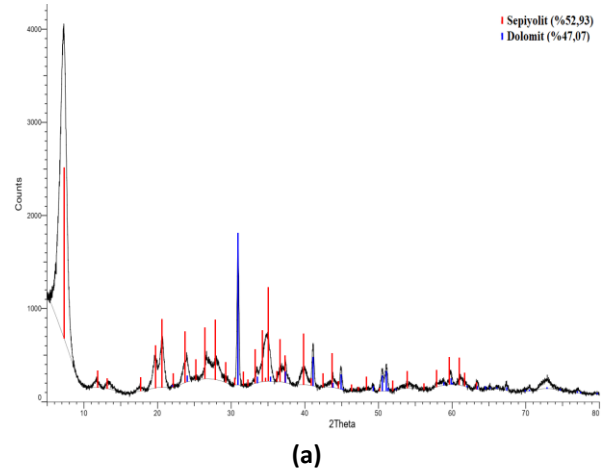
Bu çalışmada kullanılan sepiyolit numuneleri (Bej ve Beyaz sepiyolit), aynı sahadan alınmış olmalarına rağmen fiziksel, kimyasal, kristal, doku, gözeneklilik ve özgül yüzey alanı özellikleri açısından birbirlerinden farklıdır.



Şekil 2. Mikronize boyuta öğütülmüş bej ve beyaz sepiyolit kümülatif elekalı eğrileri

Şekil 2, iki aşamalı kırma işlemi sonucu tane boyutu 2 mm'nin altına indirilen bej ve beyaz sepiyolit numunelerinin kuru öğütülmesiyle elde edilen mikronize ürünlerin tane boyut dağılımı eğrilerini göstermektedir. Şekil 2'den de görüldüğü üzere, her iki sepiyolit tane boyut dağılımı eğrileri birbirine benzer bir eğilim (geniş aralıklı bir dağılım) sergilerken bej sepiyolit tane boyutu 120 µm'dan küçük tanelerden, beyaz sepiyolit ise 104 µm'nun altında yer alan tanelerden oluşmaktadır. Bej sepiyolit ölçülen ortalama tane boyutu (d_{50}) 19,95 µm olup, beyaz sepiyolit ortalama tane boyutu (d_{50}) ise 13,18 µm'dir. Her iki sepiyolit aynı şartlarda boyut küçültme işlemine tabi tutulmasına rağmen boyut dağılımlarında ve d_{50} değerlerinde gözlemlenen bu farklılık, mineralojik bileşim ve yapısal özelliklerinin çeşitliliğinden kaynaklanmaktadır.

Her iki sepiyolite ait X-ışını kırınımı (XRD) ve yarı-nitel mineralojik analiz sonuçları Şekil 3'de gösterilmiştir. Bej sepiyolit yaklaşık olarak %53 oranında sepiyolit ve %47 oranında dolomit içerirken, beyaz sepiyolit yaklaşık %15 oranında sepiyolit, %83 oranında dolomit, %1,5 kalsit ve %0,6 kuvars içermektedir. Beyaz sepiyolitte baskın karbonat minerali olarak tespit edilen dolomit oranının %50'nin çok üzerinde olması nedeniyle beyaz sepiyolit, dolomit ağırlıklı bir sepiyolit olup, esasen sepiyolitli dolomit olarak sınıflandırılabilir (Yeniyol 1992). Çizelge 1 de her iki sepiyolite ait kimyasal analiz sonuçlarından da görüldüğü gibi, beyaz sepiyolit CaO ve kızdırma kaybı (LOI) oranları sırasıyla %19,60 ve %34,88 olup, bej sepiyolit CaO ve LOI oranlarına nazaran oldukça yüksektir. Ayrıca, bej sepiyolit, beyaz sepiyolitden daha yüksek SiO_2 (%46,40) ve MgO (%24,10) içeriğine sahiptir.

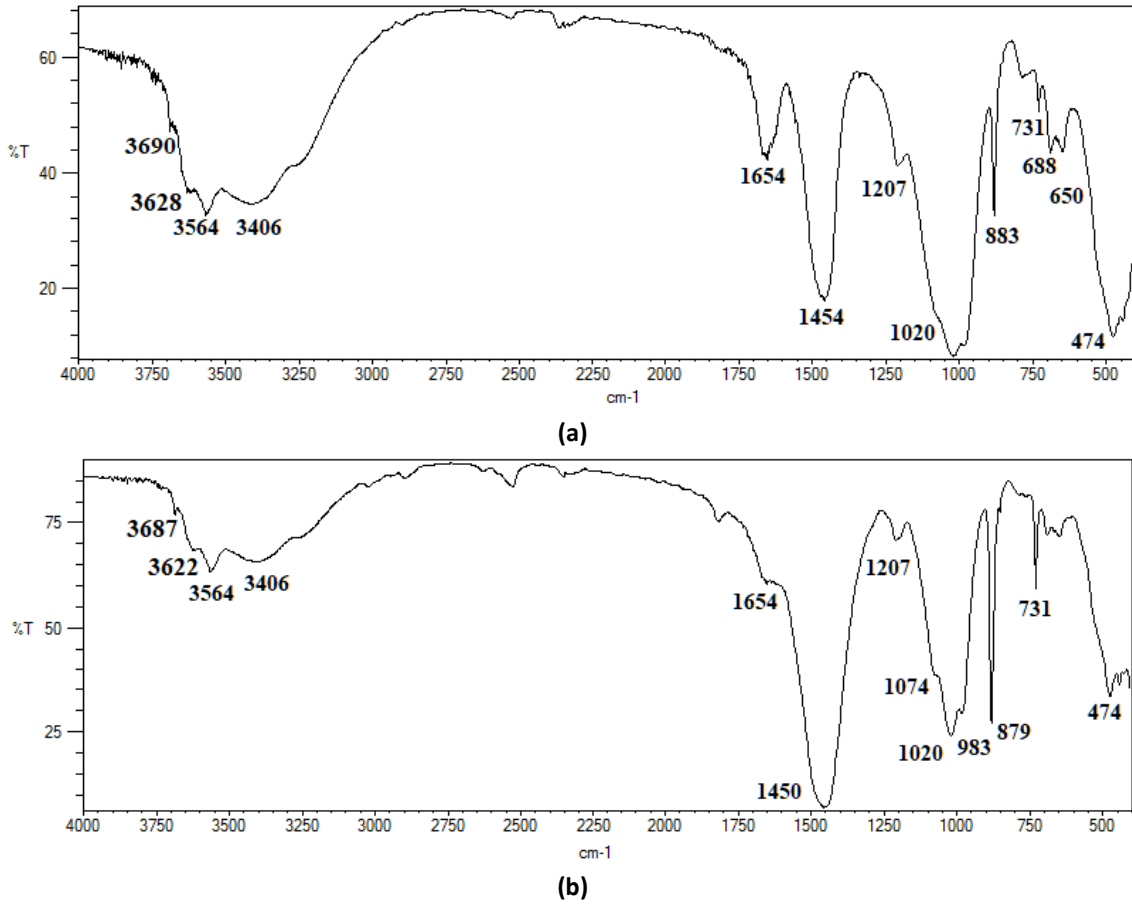


Şekil 3. Bej (a) ve beyaz (b) sepiyolit XRD diyagramları

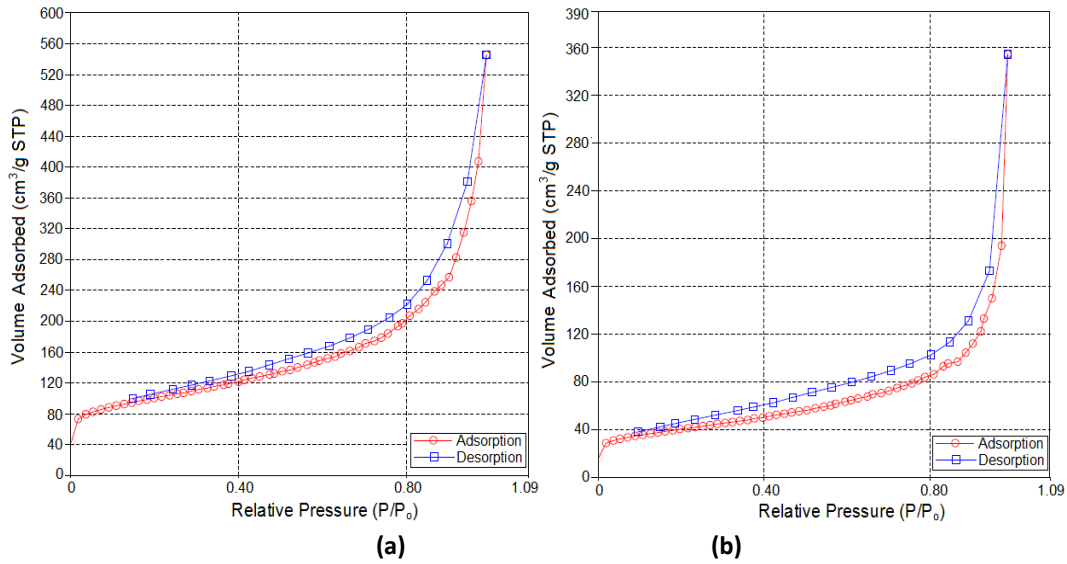
Çizelge 1. Bej ve beyaz sepiyolite ait kimyasal analiz verileri

Bileşim (%)	Bej Sepiyolit	Beyaz Sepiyolit
SiO_2	46,40	21,08
Al_2O_3	0,93	0,59
Fe_2O_3	0,38	0,32
CaO	6,01	20,94
MgO	24,10	21,06
Na_2O	0,25	0,02
K_2O	0,54	0,07
TiO_2	0,06	0,04
P_2O_5	0,01	-
SrO_2	0,08	-
SO_3	0,08	-
F	1,51	-
LOI	19,60	34,88

Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) analizleri, her iki sepiyolit örneğinde de karakteristik sepiyolit bantlarının varlığını doğrulamaktadır. 3564-3690 cm^{-1} bölgesindeki bantlar oktahedral tabakadaki Mg_3OH gruplarının, 1654 cm^{-1} 'deki bant ise zeolitik ve koordine su moleküllerinin varlığını göstermekte, beyaz sepiyolit spektrumunda 1450 cm^{-1} , 879 cm^{-1} ve 731 cm^{-1} 'de gözlenen derin bantlar ise yüksek dolomit içeriğinden kaynaklanmaktadır (Lescano vd. 2014). Bu bulgular, XRD ve XRF sonuçlarıyla uyumlu olup, beyaz sepiyolit yüksek dolomit içeriğini teyit etmektedir.



Şekil 4. Bej (a) ve beyaz (b) sepiyolitın FTIR spektrumları

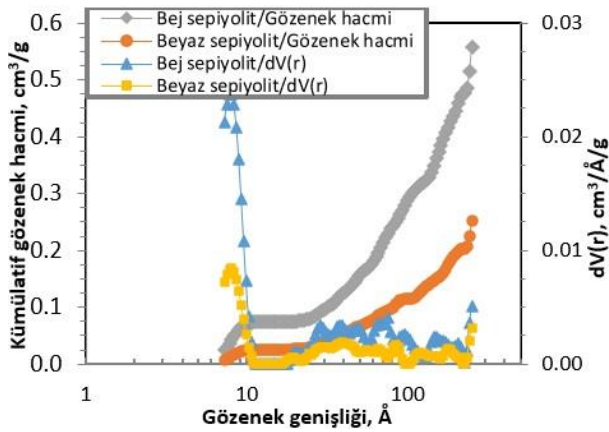


Şekil 5. Bej (a) ve beyaz (b) sepiyolitın 77K'de N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Diğer killerde olduğu gibi sepiyolitın organik ve inorganik iyonları adsorplama kapasitesini belirleyen temel faktörlerden biri yüzey alanıdır. Yüzey alanı, büyük ölçüde gözenek yapısı ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir. Bu bağlamda, bej ve beyaz sepiyolitın 77K'de ölçülen N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 5'te, gözenek çapıyla ilişkili log-diferansiyel gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımları Şekil 6'da sunulmuştur. Şekil 5'de, her iki sepiyolite ait N₂

adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi benzer bir eğilim sergilediği, bu izotermi IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) sınıflandırmasına göre tip IV izotermine ve H3 tipi histerezis döngüsüne uyduğu görülmektedir. H3-tipi döngü, birbiri içine geçmiş ağ yapıya sahip bir mezo gözenekli sistemin yanı sıra, gözenek ağında yoğunlaşma yoluyla tam olarak dolmayan makrogözeneklerden oluşan bir yapıyı işaret eder (Liu vd. 2005). Ancak, bej sepiyolitın düşük bağıl basınçta

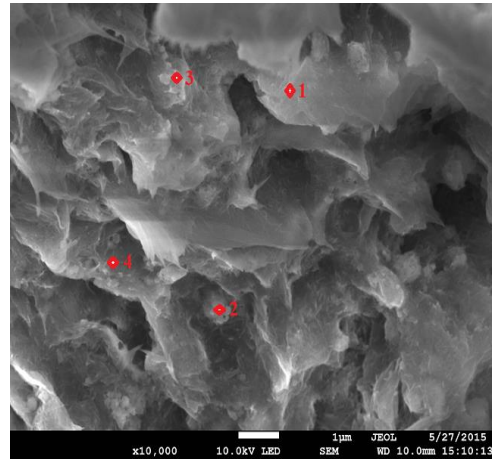
($P/P_0 < 0,40$) beyaz sepiyolite göre yaklaşık üç kat daha fazla azot gazı adsorbe etmesi (mikrogözenek dolumu), bej sepiyolit mikrogözenek açısından daha zengin bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, yüksek bağıl basınç bölgesinde ($P/P_0 > 0,40$) çok katmanlı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma etkileriyle histerezis döngüsünün oluştuğu ve 0,2 ile 0,9 (P/P_0) arasındaki bükülmenin bağıl basınç eksenine paralel olmadığı gözlemlenmektedir. Bu durum, dar gözeneklerin geniş gözeneklere doğru evrildiğini ve/veya mikro gözeneklerin yanı sıra önemli miktarda mezogözenek bulunduğunu düşündürmektedir. Bununla birlikte, bej sepiyolitten farklı olarak $P/P_0 > 0,9$ 'da gözlemlenen daha dar histerezis döngüsü, beyaz sepiyolit bej sepiyolite oranla daha geniş mezogözeneklere sahip olduğuna işaret etmektedir. Adsorpsiyon izoterm verilerinden hareketle DFT (Density Functional Theory) yöntemiyle belirlenen spesifik gözenek hacmi ve log-diferansiyel boyut dağılım eğrileri de (Şekil 6) bu bulguları desteklemektedir.



Şekil 6. Bej ve beyaz sepiyolite ait özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı eğrileri.

IUPAC standartlarına göre adsorban gözenekleri boyutlarına göre üç kategoride sınıflandırılmaktadır: Mikro gözenekler (çapı 2 nm'den küçük), mezo gözenekler (çapı 2-50 nm arası) ve makro gözenek (çap 50 nm'den büyük). Bej ve beyaz sepiyolit mikrogözenek boyut dağılımlarını gösteren Şekil 6 incelendiğinde her iki sepiyolit mikrogözenek boyut aralığında (25,1-70,7 nm) değiştiği, gözenek çaplarının sırasıyla 0,73 nm ve 1,97 nm, gözenek hacimlerinin ise 0,559 cm³/g (%13,44) ve 0,251 cm³/g (%10,51) olduğu görülmektedir. Ayrıca, özgül mikro-mezopor hacmi ve yüzey alanı değerleri esas alınarak hesaplanan ortalama gözenek açıklıkları ise, bej sepiyolit için 4,72 nm, beyaz sepiyolit için 7,76 nm'dir. Bu, beyaz sepiyolit mikrogözenek açıklığının bej sepiyolitten yaklaşık %76 daha geniş olduğunu göstermektedir. Bu veriler hem bej hem de beyaz sepiyolit mikrogözenek içermekle birlikte esasen mezogözenekli bir yapıya sahip oldukları da

doğrulamaktadır. N₂ adsorpsiyon izoterminden elde edilen BET yüzey alanı değerleri bej sepiyolit için 358 m²/g, beyaz sepiyolit için 141 m²/g'dır. Bu fark, beyaz sepiyolit mikrogözenek yüksek oranda karbonat mineralleri içermesi ve düşük kristalin yapısıyla ilişkilendirilmektedir (Fukushima ve Shimozaka 1987). Literatürde, Sivrihisar/Polatlı-Eskişehir bölgesi sepiyolitlerinin BET özgül yüzey alanlarının 243 m²/g (Uğurlu 2009) ile 342 m²/g (Alkan vd. 2007) arasında değiştiği, en yaygın değerin ise yaklaşık 330 m²/g olduğu bildirilmektedir (Lescano vd. 2014). Yüksek yüzey alanı değerleri, özellikle bu minerale özgü yapısal kanallar, lifsi morfoloji ve öğütülmüş tanelerin mikronize boyutuyla ilişkilidir. Morfolojik açıdan değerlendirildiğinde, düşük yüzey alanına sahip beyaz sepiyolit daha uzun lifli ve açık dokulu bir yapı sergilediği, bej sepiyolit ise kristalin yapısı ve mikro gözenekleri nedeniyle daha kısa lifli ve kapalı bir morfoloji gösterdiği anlaşılmaktadır. Şekil 7 ve Şekil 8'de sunulan bej ve beyaz sepiyolite ait SEM+EDX görüntüleri, bej sepiyolit tablet ve iğne benzeri lif demetleri şeklinde dizilim gösterdiğini, beyaz sepiyolit ise dolomit tanelerini saran ve bej sepiyolite kıyasla daha kompakt formda lif demetleri oluşturduğunu ortaya koymaktadır.

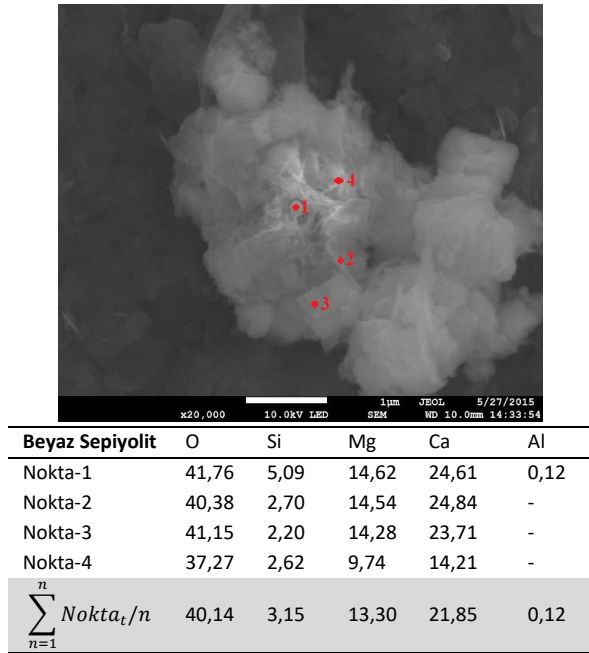


Bej Sepiyolit	O	Si	Mg	Ca	Al	K
Nokta-1	28,93	24,29	14,65	22,29	0,38	0,28
Nokta-2	14,74	33,83	17,08	31,59	0,50	-
Nokta-3	40,53	24,80	16,95	12,29	0,82	0,30
Nokta-4	14,27	48,62	18,84	13,15	1,04	1,03
$\sum_{i=1}^n Nokta_i/n$	24,46	32,89	16,88	19,83	0,69	0,40

Şekil 7. Bej sepiyolit SEM görünümü ve EDX analizi

Ayrıca, her iki sepiyolit de uzunlukları genişliklerinden fazla olan ve 1-10 µm arasında değişen kıvrımlı liflerden oluşmaktadır. Bununla birlikte, kuru öğütme işlemi nedeniyle liflerin SEM görüntüleri lif demetleri ve/veya çubuk formundadır. Yarı kantitatif EDX analizi sonuçları, her iki sepiyolit temel olarak Si ve Mg'dan oluştuğunu, Ca ve Al'un ise minör bileşenler olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, bej sepiyolit Si içeriği beyaz sepiyolite

nazaran çok daha yüksek, beyaz sepiyolitinin Ca oranı ise bej sepiyolitinkinden daha fazladır. Bu bulgular, Çizelge 2’de verilen kimyasal analiz sonuçlarını teyit etmektedir.



Şekil 8. Beyaz sepiyolitinin SEM görünümü ve EDX analizi

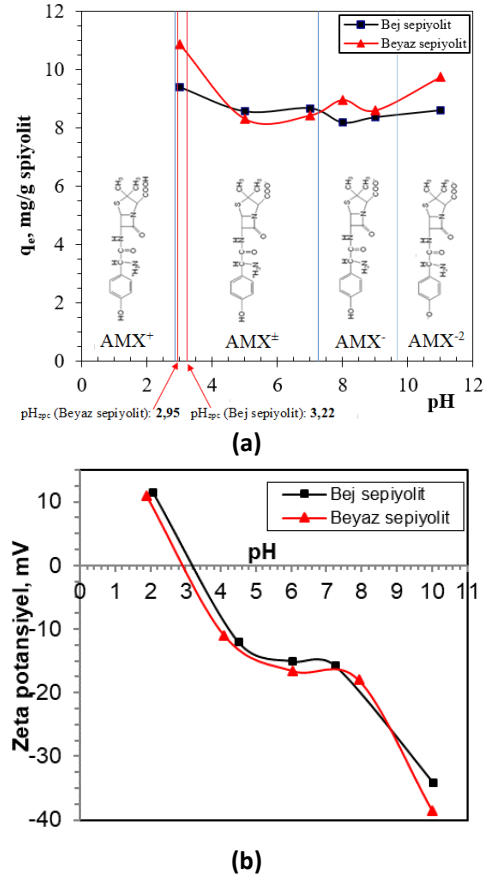
3.2. Sepiyolite amoksisilin adsorpsiyonu

3.2.1. Adsorpsiyon parametrelerinin etkisi

3.2.1.1. pH'nın etkisi

Sıvı fazın pH değişimi, adsorpsiyon süreçlerinde kritik öneme sahiptir, zira bu değişim hem adsorbanın yüzey elektrik yükünü hem de adsorbatın iyonlaşma derecesini etkilemektedir. Adsorban olarak kullanılan bej ve beyaz sepiyolitinin zeta potansiyel değişimleri pH'nın bir fonksiyonu olarak Şekil 9'da sunulmuştur. Buna göre, bej sepiyolit için sıfır yük noktası (pH_{zpc}) 3,22, beyaz sepiyolit için ise 2,95 olarak belirlenmiştir. Bu değerlerin altındaki pH seviyelerinde her iki sepiyolit yüzeyleri pozitif yük taşıırken, üstündeki pH değerlerinde ise yükün işareti negatiftir. Adsorbat olarak kullanılan amoksisilin molekülü, bünyesindeki çeşitli fonksiyonel gruplar nedeniyle pH'ya bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Şekil 10). Bir başka deyişle, amoksisilin çözeltide hangi formda bulunacağı ortamın pH değeriyle belirlenmektedir. Bu özellik, molekülün halkalı yapısında meydana gelen π - π elektron etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır (Öztürk ve Mihçioğur 2022). Amoksisilin, proton verici ($-\text{COOH}$ ve $-\text{OH}$) ve proton alıcı ($-\text{NH}_2$) grupları sayesinde amfoterik karaktere sahiptir. Amoksisilin, pH 2,87'nin altında katyonik (AMX^+) bir formda bulunurken, pH 2,87 ile 7,28 arasında nötr ($\text{AMX}^\pm$) bir yapıya sahip olur. pH 7,28 ile 9,63 aralığında ise anyonik (AMX^-) forma dönüşürken, pH 9,63'ün üzerinde ise daha yüksek bir negatif yük (AMX^{2-}) kazanır. Hem amoksisilin amfoterik özelliği hem de pH 3'ün altında

sepiyolit kristal yapısında meydana gelebilecek olası bozunmalar göz önünde bulundurularak, sepiyolite amoksisilin adsorpsiyonunda pH'nın etkisini belirlemek amacıyla pH 3-11 aralığında hazırlanmış amoksisilin çözeltileri ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 9-a'da sunulmuştur.

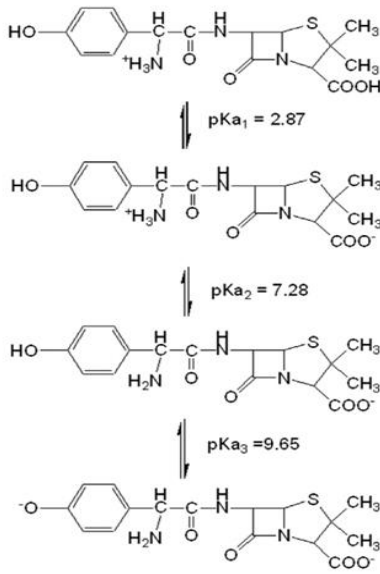


Şekil 9. (a) Amoksisilin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi ($C_0 = 50$ mg/l, $T = 25^\circ\text{C}$, $m = 3$ g/l, $t = 30$ dk), (b) her iki sepiyolite ait pH'ya bağlı zeta potansiyel profilleri

Şekil 9'dan görüldüğü üzere, her iki sepiyolitinin pH'ya bağlı amoksisilin adsorpsiyon davranışı benzer bir eğilim sergilemektedir. Düşük pH (pH 3) ve yüksek pH (pH 11) değerlerinde hem bej hem de beyaz sepiyolit tarafından adsorplanan amoksisilin miktarları artarken, pH 5'ten itibaren azalmaya başlamakta ve pH 9'a kadar belirgin bir değişiklik göstermemektedir. Beyaz sepiyolit pH 3'te adsorpladığı amoksisilin miktarı 10,9 mg/g iken, aynı pH değerinde bej sepiyolit için bu değer daha düşük olup, 9,4 mg/g'dır. Bununla birlikte, pH 11'de beyaz sepiyolit adsorpsiyon kapasitesi 9,8 mg/g, bej sepiyolitinki ise 8,6 mg/g'dır.

Beyaz sepiyolitinin 2,95 ve bej sepiyolitinin 3,22 olan sıfır yük noktaları (pH_{zpc}) göz önünde bulundurulduğunda, pH 3'te amoksisilin molekülündeki karboksil grubunun ($-\text{COOH}$) asidik (pH 2,87-7,28) bir ortamda karboksilat ($-\text{COO}^-$) formunda, amin grubu ise $-\text{NH}^{+3}$ yapısında (zwitter iyonik form) bulunmaktadır. Bu durumda, oluşan nötr yapının

etkisiyle maksimum amoksisilin adsorpsiyonunun elektrostatik çekim kuvvetleri tarafından yönlendirildiği söylenebilir.



Şekil 10. Amoksisilin iyonik yüklerinin pH'ya bağlı olarak değişimi (Pereira vd. 2014)

Ancak, pH 9 ve üzerindeki artan amoksisilin adsorpsiyonu için aynı mekanizmanın geçerli olduğu söylenemez. Zira, pH>9 şartlarında sepiyolit yüzeyleri negatif, amoksisilin de anyonik bir formundadır. Bu koşulda, sepiyolit ve amoksisilin arasındaki elektrostatik etkileşimler zayıflamakta ve elektrostatik itme kuvvetleri sistemde baskın hale gelmektedir. Bu durum, yani düşük ve yüksek pH'larda amoksisilin adsorpsiyonunda meydana gelen artış elektrostatik çekim kuvvetlerinden ziyade pH'nın sepiyolit yapısında neden olduğu değişimlerden ve bu pH'larda amoksisilin çözünürlüğünün yüksek oluşundan kaynaklanmaktadır. Feng vd. (2006), amoksisilin trihidratın sudaki çözünürlüğünün pH 4-8 aralığında minimum düzeyde olduğunu, pH 4'ün altında ve pH 8'in üzerindeki pH'larda ise çözünürlüğün sıcaklığa bağımlı olmaksızın hızla yükseldiğini tespit etmişlerdir". Öte yandan, HCl ile pH'ı 3'e ayarlanmış 50 mg/l amoksisilin çözeltisinde 30 dk boyunca işleme tabi tutulan sepiyolit aktivasyonuna uğramakta ve buna bağlı olarak yüzey alanında artış meydana gelirken kristal yapıdaki gözenek dağılımı iyileşmektedir. Bu süreçte bazı katyonlar (bağlı çoklukları sırasıyla Ca^{+2} , Mg^{+2} , vb.) yapıdan uzaklaşmaktadır (Sabah 1998). Bu yapısal değişim, mikro gözeneklerden mezo ve makro gözeneklere geçişi tetikleyerek amoksisilin moleküllerinin gözenek ve kanal boşluklarına difüzyonunu hızlandırmakta ve bu sayede sepiyolit adsorpsiyon performansı artırmaktadır. 141 m^2/g özgül yüzey alanı ve mezogözenekli bir yapıya sahip olan beyaz sepiyolit daha yüksek yüzey alanına sahip bej sepiyolite (358 m^2/g) kıyasla bu pH'da daha üstün bir

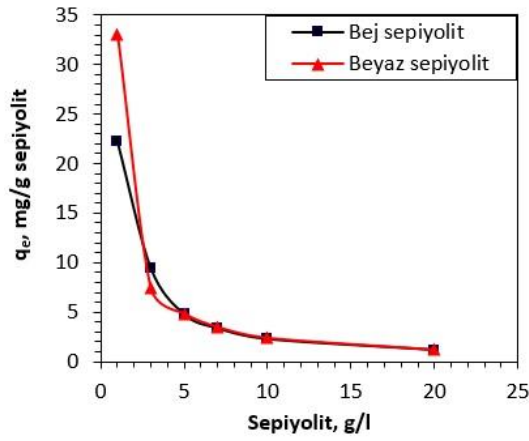
performans göstermesi, Mg^{+2} iyonlarının yapıyı terk etmesiyle oluşan mezo ve makro gözeneklerin etkisinin mikro gözeneklere kıyasla daha baskın olduğuna işaret etmektedir. Benzer şekilde pH 11'de gözlemlenen amoksisilin adsorpsiyonundaki artış ise, sepiyolit kanal boşluklarında bulunan zeolit su ve bağlı su molekülleri ile amoksisilin amid grubu azotu arasında hidrojen bağı oluşumuna dayalı adsorpsiyon mekanizmasıyla açıklanabilir. Ayrıca, amoksisilin fenolik hidroksil (-OH) gruplarının, sepiyolit oktahedral tabakasındaki (Mg-O) Mg^{+2} iyonları ile kompleksleşme reaksiyonuna girmesi de adsorpsiyona katkı sağlayabilir. Sonuç olarak, her iki sepiyolit maksimum amoksisilin adsorpsiyon kapasitesi göz önüne alındığında, optimum pH değeri 3 olarak belirlenmiştir.

3.2.1.2. Sepiyolit miktarının etkisi

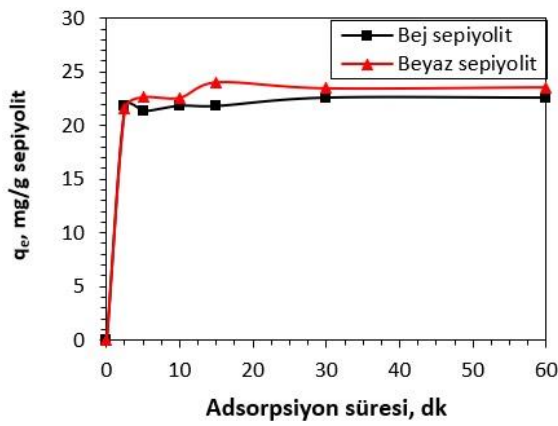
Farklı sepiyolit miktarlarının amoksisilin adsorpsiyonu üzerindeki etkisi Şekil 11'de sunulmuştur. Görüldüğü gibi, her iki sepiyolit tarafından adsorplanan amoksisilin miktarı, sepiyolit miktarındaki artışla azalmaktadır. Bu azalma, 3 g/l sepiyolit konsantrasyonuna kadar hızlı gerçekleşirken, sonrasında yavaşlamamaktadır. Başlangıç amoksisilin konsantrasyonu $C_0=50$ mg/l olan ve 3 g/l sepiyolit içeren süspansiyona daha fazla sepiyolit ilave edildiğinde, denge konsantrasyonu bej sepiyolit için $C_e=9,4$ mg/l'ye, beyaz sepiyolit için ise 4,7 mg/l'ye düşmektedir. Bu değerler, amoksisilin büyük bir kısmının sepiyolit tarafından başarıyla adsorplandığını göstermektedir. Bu kritik noktadan sonra süspansiyona daha fazla sepiyolit eklenmesi adsorplanan amoksisilin miktarında belirgin bir artış sağlamamakta, aksine adsorplanan amoksisilin miktarında bir azalmaya yol açmaktadır. Bu bağlamda, bej ve beyaz sepiyolit adsorpladığı maksimum amoksisilin miktarları göz önünde bulundurularak, en uygun adsorban miktarı 1 g/l olarak tespit edilmiştir. Optimum miktarda beyaz sepiyolit tarafından adsorplanan amoksisilin konsantrasyonu 33,14 mg/g olup, bej sepiyolit 22,20 mg/g olan adsorpsiyon kapasitesinden yaklaşık %50 daha fazladır.

3.2.1.3. Temas süresinin etkisi

Kinetik çalışmalar dışında, adsorpsiyon süreçlerine ilişkin verilerin değerlendirilmesinde denge koşullarına ulaşılmış adsorpsiyon verilerinin kullanılması gereklidir. Adsorpsiyon denge süresi, adsorpsiyonun zamanla herhangi bir değişim göstermediği süre olarak tanımlanmaktadır. Bej ve beyaz sepiyolite amoksisilin adsorpsiyonunun dengeye ulaşması için gereken optimum sürenin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonuçları Şekil 12'de verilmiştir.



Şekil 11. Amoksisilin adsorpsiyonuna sepiyolit miktarının etkisi ($C_0 = 50$ mg/l, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$, $t = 30$ dk)



Şekil 12. Amoksisilin adsorpsiyonuna sürenin etkisi ($C_0 = 50$ mg/l, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$, $m = 1$ g/l)

Şekil 12 incelendiğinde, her iki sepiyolit tarafından adsorplanan amoksisilin miktarının 2,5 dk gibi kısa bir sürede maksimum seviyeye (~ 22 mg/g) ulaştığı, sonraki süreçte ise kayda değer bir değişim göstermediği ve adsorpsiyon sürecinin 15 dk temas süresinin ardından dengeye ulaştığı görülmektedir. Bir plato ile sonlanan bu eğrilerde, denge durumunda bej ve beyaz sepiyolit tarafından adsorplanan amoksisilin miktarları (bej

sepiyolit: 21,82 mg/g, beyaz sepiyolit: 24,05 mg/g) arasında belirgin bir farklılık bulunmamaktadır. Bu durum, her iki sepiyolitın yüzey alanı, gözenek yapısı veya yüzey fonksiyonel gruplarındaki olası farklılıklarla ilişkilendirilebilir. Başlangıç aşamasındaki hızlı adsorpsiyon, çözelti ile katı faz arasındaki konsantrasyon farkından kaynaklanmaktadır. Zamanla, aktif bölgelerin doygunluğa ulaşmasıyla birlikte bu dinamik yavaşlamakta ve adsorpsiyon hızı azalmaktadır. Sonuç olarak; deneysel süreçte pH, konsantrasyon ve benzeri parametrelerde oluşabilecek değişimler göz önünde bulundurularak, adsorpsiyonun dengeye ulaşması için gerekli olan temas süresi daha uzun tutulmak suretiyle optimum süre 30 dk alınmıştır.

Adsorpsiyon süreçlerinde adsorplanan adsorbat miktarının zamana bağlı olarak değişiminin çeşitli kinetik modellerle incelenmesi, adsorpsiyon hızının belirlenmesi, proses parametrelerinin optimizasyonu ve adsorban-adsorbat arasındaki etkileşimleri anlamak bakımından kritik öneme sahiptir. Bej ve beyaz sepiyolite amoksisilin adsorpsiyonunun temas süresine bağlı değişimi çeşitli kinetik modeller kullanılarak analiz edilmiş, elde edilen veriler Çizelge 2'de sunulmuştur. Kinetik modellerin uygunluğu, doğrusal regresyon katsayısı (R^2) değerleri kullanılarak değerlendirilmiş ve deneysel olarak belirlenen denge adsorpsiyon kapasitesi ($q_{m(\text{exp})}$) ile modellerden hesaplanan teorik kapasite ($q_{m(\text{cal})}$) arasındaki uyum incelenmiştir. Çizelge 2'de verilen kinetik model parametreleri ve korelasyon katsayıları incelendiğinde, yalancı-ikinci derece kinetik modele ait korelasyon katsayısının ($R^2=0,999$) yüksek olması ve hesaplanan denge adsorpsiyon kapasitesi değerleri $q_{m(\text{cal})}$ ile deneysel denge adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin $q_{m(\text{exp})}$ birbirine yakın olması, adsorpsiyon prosesinin yalancı-ikinci derece kinetik modele uyduğunu göstermektedir.

Çizelge 2. Kinetik model parametreleri ve korelasyon katsayıları (R^2)

Adsorban	Yalancı-Birinci Dereceden Kinetik Model				Yalancı-İkinci Dereceden Kinetik Model			
	k_1 (1/dk)	$q_{m(\text{cal})}$ (mg/g)	$q_{m(\text{exp})}$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.dk)	$q_{m(\text{cal})}$ (mg/g)	$q_{m(\text{exp})}$ (mg/g)	R^2
Bej sepiyolit	0,089	22,27	22,60	0,312	0,137	22,72	22,60	0,9999
Beyaz sepiyolit	0,254	23,75	23,58	0,814	0,218	23,64	23,58	0,9999

Bu bulgu, adsorpsiyon sürecinin gözenek içi sıvı film difüzyonu, yüzey adsorpsiyonu ve partikül içi difüzyon gibi birden fazla parametrenin etkisi altında gerçekleştiği anlamına gelmektedir. Yalancı-ikinci derece tepkime kinetiği verilerinden hareketle, beyaz sepiyolit için hesaplanan $q_{m(\text{cal})}=23,64$ mg/g olup, bej sepiyolit için hesaplanan $q_{m(\text{cal})}$ değerinden (22,72 mg/g) kısmen yüksektir. Ayrıca, beyaz sepiyolitinin amoksisilin

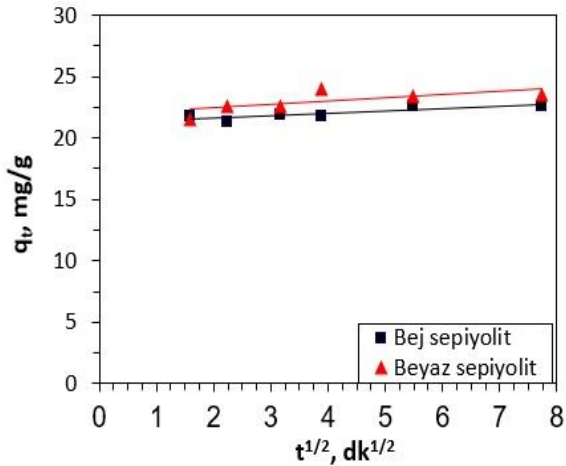
adsorplama hızının (k_2) bej sepiyolitine kıyasla biraz fazla olması, amoksisilin adsorpsiyonu için beyaz sepiyolitinin daha fazla sayıda sorpsiyon sitelerine sahip olduğu anlamına gelmektedir.

Kinetik modeller adsorpsiyon sürecinin kinetik davranışını açıklamakla birlikte, adsorpsiyon mekanizmasına ilişkin detaylı bilgi sunmaz. Partikül içi difüzyon modeli, adsorpsiyon sürecindeki hız kontrol aşamalarının

belirlenmesine yardımcı olur ve adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine taşınımında hangi mekanizmaların etkili olduğunu ortaya koyar. Adsorpsiyon prosesinde, adsorbatın gözeneklere taşınımı genellikle film difüzyonu, yüzey difüzyonu ve gözenek difüzyonu gibi üç temel mekanizma ile açıklanır. Bunlar, bireysel olarak veya yüzey ve gözenek difüzyonunun kombinasyonu halinde adsorpsiyon sürecini yönlendirebilirler. Söz konusu taşınım mekanizmalarının hangisinin amoksisilin adsorpsiyonunda etkili olduğunu belirlemek amacıyla 4 no'lu eşitlikten hareketle partiküller arası difüzyon modeli grafikleri çizilmiştir (Şekil 13), bu grafiklerde yer alan doğrusal eğrilerin eğiminden difüzyon hız sabiti (k_p) ve ordinat eksenini kestiği noktadan ise C sabiti belirlenmiştir. Modele ait parametreler ise Çizelge 4'de özetlenmiştir.

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

Burada; q_t (mg/g): Bir t anında adsorbe edilen miktarı, k_p : Partikül içi difüzyon modeli hız sabiti, C: Sınır tabaka kalınlığı. Partiküller arası difüzyon modelinde q_t ile $t^{1/2}$ arasındaki ilişkiyi gösteren eğrinin doğrusal ve orijine yakın olması adsorpsiyon tamamen partiküller arası difüzyonla kontrol edildiğini, eğride birden fazla doğrusal bölge bulunması durumunda ise adsorpsiyon sürecinde birden çok mekanizmanın etkili olduğunu gösterir (Tran vd. 2016). Her iki sepiyolit numunesi için elde edilen eğrilerin doğrusal olması, amoksisilin adsorpsiyonunda hız belirleyici adımın difüzyon olduğunu göstermektedir.



Şekil 13. Partiküller arası difüzyon modeli eğrileri ($C_0 = 50$ mg/l, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$, $m = 1$ g/l)

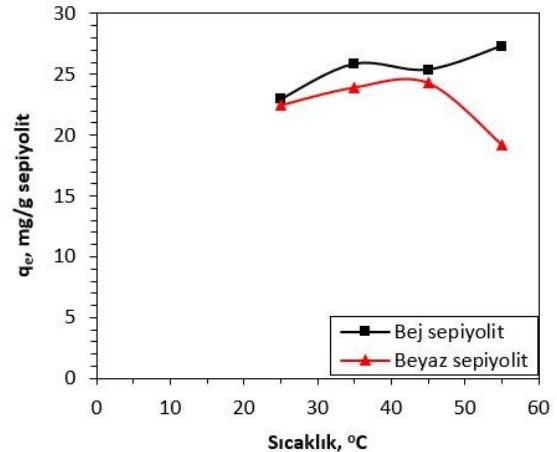
Bununla birlikte, söz konusu doğrusal eğrilerin orijinden geçmemesi ve düşük korelasyon katsayıları, sürecin yalnızca partikül içi difüzyonla açıklanamayacağına ve gözenek içi sıvı film difüzyonunun da etkili olduğuna işaret etmektedir. Sınır tabaka kalınlığını temsil eden C sabiti, bej sepiyolit için 21,25 ve beyaz sepiyolit için ise 21,89 olup birbirine çok yakın değerlerdir (Çizelge 3).

Çizelge 3. Partikül içi difüzyon model parametreleri

Adsorban	k_p (mg g ⁻¹ dk ^{-1/2})	R ²	C
Bej sepiyolit	5,33	0,7352	21,25
Beyaz sepiyolit	3,64	0,4948	21,89

3.2.1.4. Sıcaklığın etkisi

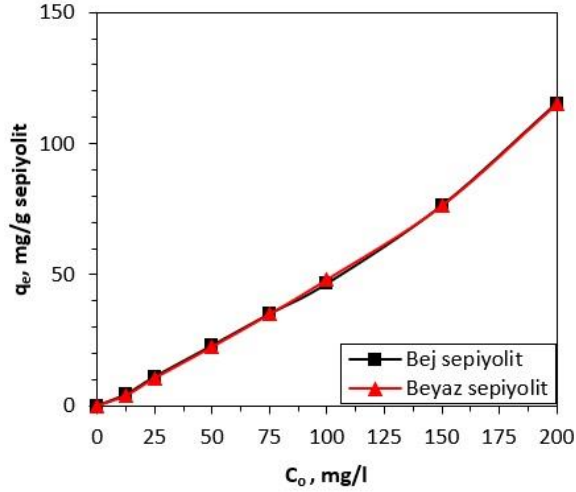
Çözeltilerden katı yüzeye adsorpsiyonu etkileyen ve aynı zamanda adsorpsiyon hızını da belirleyen önemli parametrelerden biri sıcaklıktır. Adsorpsiyon sürecinin sıcaklığa bağımlılığı endotermik veya ekzotermik karakterde olabilmektedir. Sıcaklık değişiminin amoksisilin sepiyolite adsorpsiyonu üzerindeki etkisini incelemek için $25-55^\circ\text{C}$ arası sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerine ait sonuçlar Şekil 14'te gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre, $25-45^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda her iki sepiyolit tarafından adsorplanan amoksisilin miktarlarında tedrici bir artış gözlenmiş (adsorpsiyon işleminin doğası endotermik) olup, sıcaklık değişiminin özellikle bej sepiyolit adsorptif davranışında kısmen daha etkin olduğu tespit edilmiştir. Anılan sıcaklık aralığında her iki sepiyolit tarafından adsorplanan amoksisilin miktarları arasında önemli bir fark gözlenmediği ve adsorpsiyon işleminin yüksek sıcaklıklarda uygulanmasının pratikte verimli olmadığı göz önüne alınarak optimum sıcaklık 25°C olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıkta (55°C) dikkat çekici bir fenomen gözlenmiş, bu sıcaklıkta bej sepiyolit amoksisilin adsorpsiyon kapasitesi maksimum seviyeye ulaşırken, beyaz sepiyolit adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir düşüş meydana gelmiştir. Bu durum, düşük/yüksek pH'larda ve artan sıcaklıklarda amoksisilin karakteristik özelliklerinin değişmesi ile izah edilebilir. Sıcaklık artışı ile amoksisilin çözünürlüğü artmakta ve bunun sonucunda film difüzyonu sadece mezo gözeneklerde değil, mikro gözeneklerde de gerçekleşmektedir.



Şekil 14. Amoksisilin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ($C_0 = 50$ mg/l, $\text{pH} = 3$, $t = 30$ dk, $m = 1$ g/l)

3.2.1.5. Başlangıç amoksisilin konsantrasyonunun etkisi

Sulu ortamdan amoksisilin giderimde başlangıç konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla bej ve beyaz sepiyolit kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinin sonuçları Şekil 15'te verilmiştir.



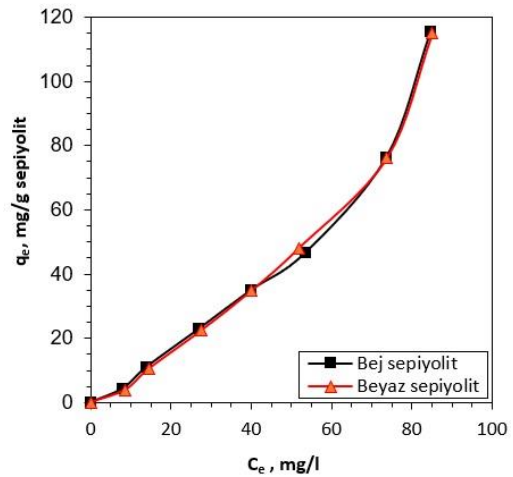
Şekil 15. Başlangıç konsantrasyonunun Amoksisilin adsorpsiyonuna etkisi (T= 25°C, pH= 3, t= 30 dk, m= 1 g/l)

Şekil 15 incelendiğinde, her iki sepiyolit numunesi için amoksisilin başlangıç konsantrasyonu ile adsorpsiyon miktarı arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmektedir. Miligram sepiyolit başına adsorplanan amoksisilin miktarları neredeyse özdeştir. Amoksisilin başlangıç konsantrasyonu 12,5 mg/l olduğunda adsorplanan amoksisilin miktar yaklaşık 4 mg/g iken, başlangıç konsantrasyonu 200 mg/l çıkarıldığında söz konusu miktar hızla yükselerek 115 mg/g'a ulaşmaktadır. Bu bulgular, adsorpsiyon mekanizmasının aşamalı olduğunu göstermektedir. İlk aşamada amoksisilin molekülleri sepiyolit dış yüzeyinde adsorplanmakta, ardından yüzey doygunluğa ulaştıkça moleküller gözenek içlerine doğru yayılmaktadır. 200 mg/l'nin üzerindeki amoksisilin konsantrasyonlarında dahi adsorpsiyonun devam edebileceği öngörülmektedir. Adsorpsiyon miktarındaki doğrusal artış, başlangıç amoksisilin konsantrasyonunun adsorpsiyon sürecinde önemli bir itici güç olduğunu göstermektedir. Yüksek başlangıç konsantrasyonu (C₀) değerleri adsorpsiyon hızını artırmakta ve bu durum amoksisilin ile sepiyolit arasındaki güçlü etkileşimden kaynaklanmaktadır (Pehlivan vd. 2006, Alkaim ve Algaragully 2013). Adsorpsiyon parametrelerinin optimizasyonu sonucunda, amoksisilin adsorpsiyonu için optimal şartlar; başlangıç konsantrasyonu (C₀) 50 mg/l, pH 3, temas süresi 30 dk, adsorban miktarı 1 g/l ve sıcaklık 25°C olarak tespit edilmiştir. Optimize edilmiş bu koşullar altında birim mg adsorban başına adsorplanan amoksisilin miktarları (qₑ) bej sepiyolit için 22,94 mg/g ve beyaz sepiyolit için 22,43 mg/g olarak bulunmuştur.

3.2.2. Adsorpsiyon izotermi ve termodinamik analiz

Sulu çözeltilerden katı yüzeylere organik ve inorganik madde adsorpsiyonunun kantitatif (nicel) açıklaması, adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılabilmesi için kritik bir öneme sahiptir. Bu bağlamda, sepiyolite amoksisilin adsorpsiyonunun mekanizmasının anlaşılabilmesi için adsorpsiyon izotermi, kinetik model eşitlikleri ve deneysel verilerin termodinamik açıdan incelenmesi gerekmektedir. Bu kapsamda, adsorpsiyon deneylerinden ve izoterm eğrilerinden elde edilen veriler çeşitli modellere uygulanarak, serbest adsorpsiyon enerjisi (ΔG_{ads}°), entalpi (ΔH_{ads}°) ve entropi değişimleri (ΔS_{ads}°) gibi termodinamik parametreler belirlenmiştir.

Adsorpsiyon dengesi, genellikle adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılan matematiksel bağıntılarla ifade edilir. Bu izoterm, birim kütle adsorban tarafından adsorbe edilen adsorbat miktarı ile dengedeki çözelti konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi gösterir. Bej ve beyaz sepiyolit 25°C'de adsorpladığı amoksisilin miktarı (qₑ) ve denge konsantrasyonu (Cₑ) arasındaki ilişkiyi gösteren izoterm eğrileri Şekil 16'da verilmiştir.



Şekil 16. Adsorpsiyon izoterm grafikleri (T= 25°C, pH= 3, t= 30 dk, m= 1 g/l)

Söz konusu eğriler düşük amoksisilin konsantrasyonlarında Giles sınıflandırmasına göre C1 tipi izoterm davranışı sergilerken, yüksek amoksisilin konsantrasyonlarında izotermi başlangıç eğimleri değişerek S1 tipi eğriye evrilmektedir. Giles sınıflandırmasına göre C-tipi izoterm, çözünen maddelerin katı faza çözücünden daha kolay girdiği durumlarda görülen doğrusal eğrilerdir. Bu tip izotermi oluşması için adsorbanın esnek moleküllere ve farklı kristalin bölgelere sahip gözenekli bir yapıda olması, ayrıca çözünen moleküllerin adsorbanın kristalin bölgelerine çözücünden daha iyi nüfuz etmesi gerekmektedir (Gürellier 2004). S-tipi izotermde ise, konsantrasyon artışına bağlı olarak izoterm eğrisinde

gözlemlenen değişim adsorpsiyonun kolaylaştığını göstermektedir. Bu durumda, adsorbat ile çözücü molekülleri veya başka bir adsorbatın molekülleri arasında güçlü bir rekabet söz konusudur. Şayet moleküller arası çekim varsa, adsorbat molekülleri adsorban yüzeyinde düzenli ve dikey bir oryantasyon gösterebilir (Bilgiç 2015).

Denge durumunda amoksisilin moleküllerinin adsorpsiyon davranışını tanımlamak ve yüzeye tutunma mekanizmasını ortaya koymak için deneysel veriler, basit ve kolay yorumlanabilir olmaları nedeniyle Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmış, her iki izoterm modeline ait parametreler Çizelge 4'te sunulmuştur. Adsorpsiyon verilerinin analizi, bej ve beyaz sepiyolite amoksisilin adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeline daha uygun olduğunu göstermektedir. Bu uygunluk, yüksek korelasyon katsayıları (R^2) ile desteklenmektedir (bej sepiyolit için 0,9890, beyaz

sepiyolit için 0,9916). Ayrıca, gözlemlenen C ve S tipi izotermeler de Freundlich modeli ile uyumludur. Freundlich izoterm parametreleri (n ve K_F) incelendiğinde, amoksisilin adsorpsiyonunun her iki sepiyolit türü için de çok katmanlı ve doğrusal olmayan bir yapıda gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Bu durum, sepiyolitlerin heterojen adsorpsiyon bölgelerine sahip olduğunu göstermektedir. Her iki sepiyolit için de n değerinin 1'den küçük olması (bej sepiyolit için 0,7763, beyaz sepiyolit için 0,7247), adsorpsiyon tipinin fiziksel olabileceğine işaret etmektedir (Gündüz ve Bayrak 2017). Ancak, adsorpsiyon tipinin kesin olarak belirlenmesi için bu veri tek başına yeterli değildir. Adsorpsiyonun fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğunu kesin olarak belirlemek için, özellikle adsorpsiyon ısı veya entalpi değişimi (ΔH) gibi termodinamik parametrelerin belirlenmesi gerekmektedir.

Çizelge 4. Bej ve beyaz sepiyolit için hesaplanan Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

Adsorban	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2	n	K_F (mg/g) (l/mg) ^{1/n}	R^2
Bej sepiyolit	100,00	0,006	0,7341	0,7763	3,1280	0,9890
Beyaz sepiyolit	123,45	0,005	0,9546	0,7247	4,4979	0,9916

Buradan hareketle, 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarda termodinamik analizler gerçekleştirilmiş, standart serbest enerji değişimi (ΔG_{ads}°), entalpi değişimi (ΔH_{ads}°) ve entropi değişimi (ΔS_{ads}°) gibi parametreler aşağıdaki denklemler yardımıyla hesaplanmıştır.

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (5)$$

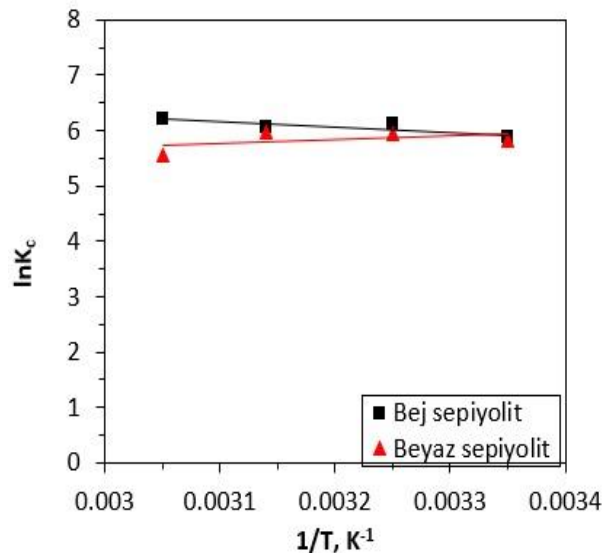
$$\ln K_c = -\frac{\Delta H_{ads}^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}^\circ}{R} \quad (6)$$

$$\Delta G_{ads}^\circ = -RT \ln K_c \quad (7)$$

Burada; R gaz sabiti (8.314 J/molK), T mutlak sıcaklık (K)'dir. 6 no'lu eşitlik kullanılarak $\ln K_c$ değerlerinin 1/T değerlerine karşı grafiğe geçirmek suretiyle Van't Hoff grafiği çizilmiştir (Şekil 17). Grafikte yer alan doğrunun eğiminden $\Delta H_{ads}^\circ/R$ ve ordinatı kestiği noktadan ise $\Delta S_{ads}^\circ/R$ değerleri bulunmuş, ΔG_{ads}° ise 7 no'lu eşitlikten hesaplanmıştır. Elde edilen termodinamik parametreler Çizelge 4'de sunulmuştur.

Termodinamik analiz sonuçları (Çizelge 5), amoksisilin adsorpsiyonunun her iki sepiyolit türü için de kendiliğinden gerçekleşen bir süreç olduğunu göstermektedir. Standart serbest enerji değişimi (ΔG_{ads}°) değerlerinin negatif olması ve sıcaklık artışıyla mutlak değerce artması, bu spontan karakteri doğrulamaktadır.

(ΔG_{ads}°) değerlerinin -20 kJ/mol'den küçük (Li vd. 2019), (ΔH_{ads}°) değerlerinin ise 40 kJ/mol'ün altında (Atkin 1990) olması, adsorpsiyonun fiziksel niteliğine işaret etmektedir.



Şekil 17. Van't Hoff eşitliği grafiği

Entalpi değişimi (ΔH_{ads}°) değerleri, bej ve beyaz sepiyolit için farklılık göstermektedir. Bej sepiyolit için pozitif (ΔH_{ads}°) (8,22 kJ/mol), adsorpsiyonun endotermik karakterini; beyaz sepiyolit için negatif (ΔH_{ads}°) (-5,86 kJ/mol) ise ekzotermik doğasını ortaya koymaktadır.

Çizelge 5. Amoksisilin adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Adsorban	ΔS_{ads}° (kJ/mol)	ΔH_{ads}° (kJ/mol)	ΔG_{ads}° (kJ/mol)			
			298 K	308 K	318 K	328 K
Bej sepiyolit	0,077	8,22	-14,54	-15,65	-16,05	-16,96
Beyaz sepiyolit	0,030	-5,86	-14,44	-15,24	-15,81	-15,19

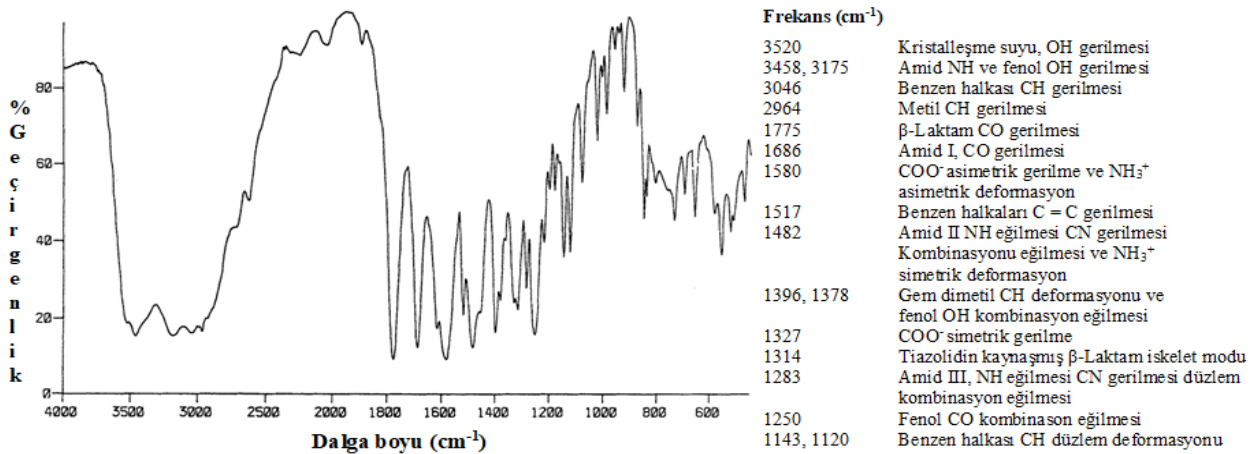
Entalpi değişiminin ΔH_{ads}° negatif olması, beyaz sepiyolit amoksisilin adsorplama kapasitesinin sıcaklık artışıyla azaldığını ve bu süreçte beyaz sepiyolit aktif adsorpsiyon siteleri ile amoksisilin arasındaki etkileşim kuvvetlerinin zayıfladığını göstermektedir. Bu bulgu, Şekil 14'de sıcaklığa bağlı adsorpsiyon eğrilerinin trendi ile de uyumludur.

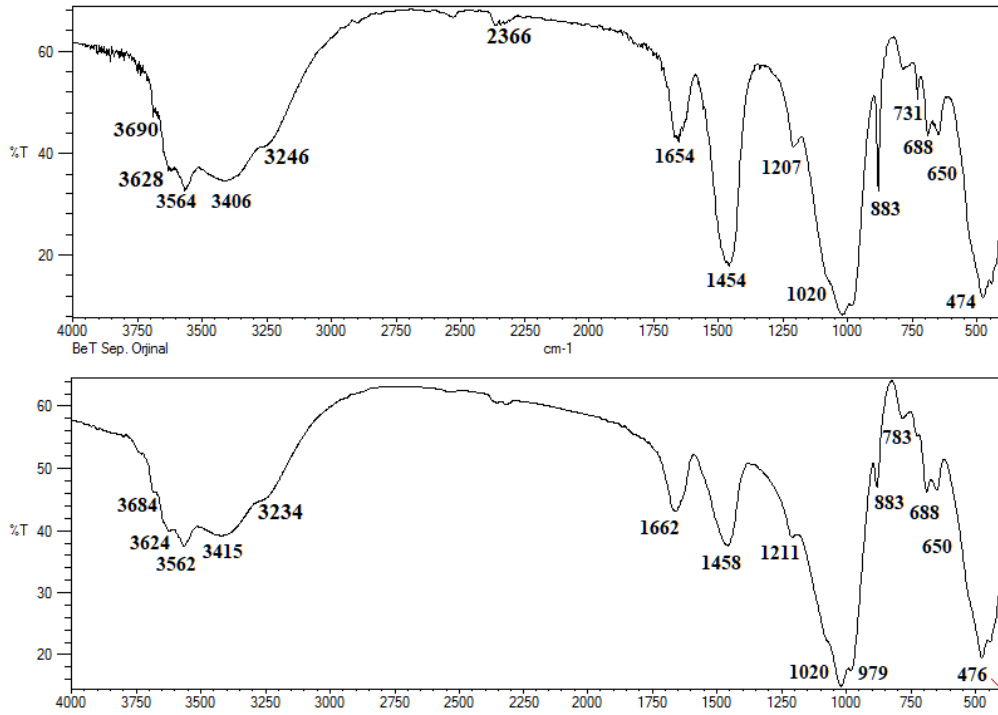
Entropi değişimi (ΔS_{ads}°) her iki sepiyolit için de pozitifdir (Bej sepiyoliti için 0,077 kJ/mol-K, beyaz sepiyolit için 0,030 kJ/mol-K). Bu durum, sepiyolit amoksisilin molekülüne karşı bir afinitesinin olduğunu, adsorpsiyon sürecinde sepiyolit ve amoksisilin yapısında olası bazı değişimler sonucu katı/çözelti arayüzeyinde düzensizliğin arttığını ve adsorplanan amoksisilin moleküllerinin serbestlik derecesinde bir yükseliş olduğunu göstermektedir. Entropik katkının ($-T\Delta S^{\circ}$) serbest enerji değişimine (ΔG_{ads}°) yakın olması, adsorpsiyon mekanizmasının entropi güdümlü olduğunu düşündürmektedir. Bu bulgu, grafen oksit ve modifiye bentonit gibi farklı adsorbanlarla yapılan çalışmalarla da uyumludur (Moradi 2015; Zha vd. 2013).

3.3. Sepiyolite amoksisilin adsorpsiyonun mekanizması

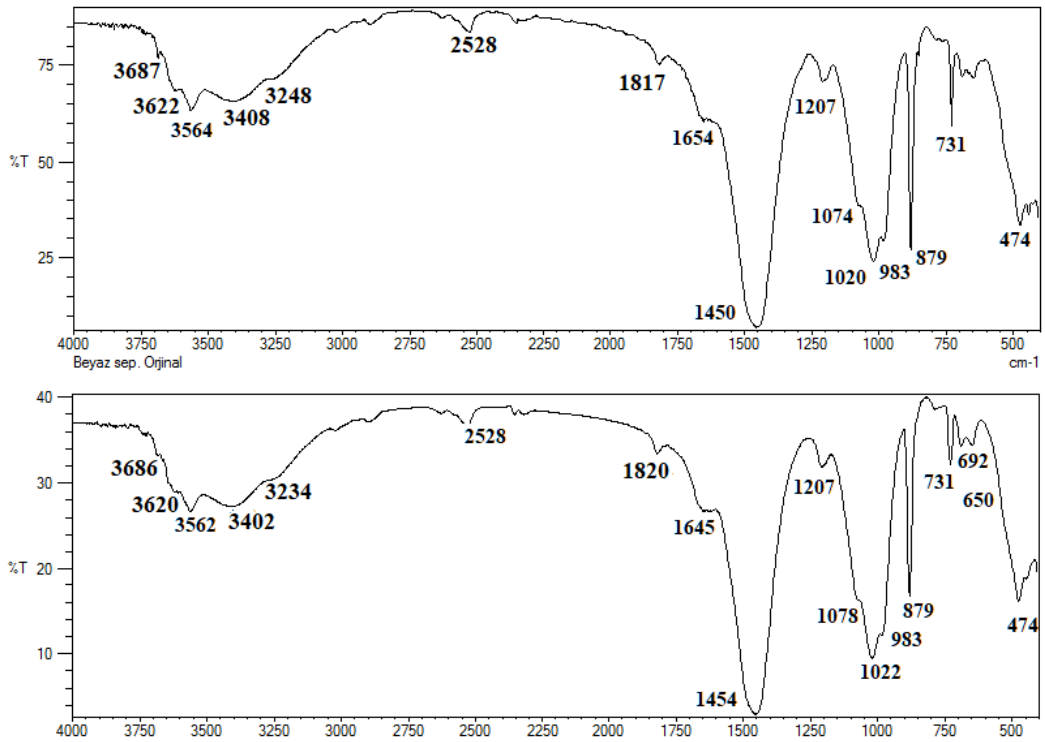
Her iki sepiyolit için uygulanan kinetik modelleme sonuçlarına göre, hem korelasyon katsayısının ($R^2 = 0,99$) yüksek olması hem de teorik $q_{m(cal)}$ ve deneysel $q_{m(exp)}$ adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki farkın ihmal edilebilir düzeyde olması dolayısıyla adsorpsiyon sürecinin yalancı-ikinci derece kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. Bu durum, amoksisilin adsorpsiyonunun yalnızca sepiyolit yüzeyindeki etkileşimlerle sınırlı kalmayıp, büyük ölçüde

gözenek içi ve kanal difüzyonu mekanizmalarıyla kontrol edildiğine işaret etmektedir. Amoksisilin her iki sepiyolite adsorpsiyonunda difüzyon türünü belirlemek için $t^{1/2}$ 'nin bir fonksiyonu olarak çizilen lineer difüzyon modeli eğrileri (Şekil 13), hız belirleyici aşamanın difüzyon olduğunu göstermiştir. Ancak, bu eğrilerin orijinden geçmemesi ve düşük korelasyon katsayıları (bej sepiyolit için $R^2 = 0,735$, beyaz sepiyolit için $R^2 = 0,495$) nedeniyle (Çizelge 4) adsorpsiyon sürecinin yalnızca partiküller arası difüzyon ile sınırlı olmadığını, aksine gözenek içi sıvı film difüzyonunun baskın mekanizma olduğunu oratya koymuştur. Amoksisilin sepiyolit gözenek ve kanal boşluklarında bulunan aktif adsorpsiyon bölgelerine yerleşmesi, yapısal özellikleri ve amoksisilin amfoterik karakteri arasındaki etkileşimlerin bir sonucudur. Bu etkileşimler, sepiyolit yapısal bileşenleri ile amoksisilin fonksiyonel grupları arasındaki spesifik bağlanma mekanizmalarına dayanmaktadır. Özellikle, oktahedral tabakadaki magnezyum iyonlarıyla koordineli bağlı/zeolitik su molekülleri ile tetrahedral tabakanın dış yüzeyinde Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşan Si-OH grupları, adsorpsiyon sürecinde önemli roller üstlenmektedir. Amoksisilin proton verici (-COOH ve -OH) ve proton alıcı (-NH₂) grupları ile bu aktif merkezler arasındaki elektrostatik etkileşimler, hidrojen bağları ve yüzey kompleksleşme mekanizmaları aracılığıyla adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Bu etkileşimlerin doğasını daha iyi anlamak için, amoksisilin trihidratın IR-spektrumu (Şekil 18) ile amoksisilin adsorpsiyonu öncesi ve sonrası bej ve beyaz sepiyolit FTIR spektrumları (Şekil 19 ve 20) incelenmiştir.

**Şekil 18.** Amoksisilin trihidratın FT-IR-spektrumu ve frekansları (Bird 1994)



Şekil 19. Amoksisilin adsorpsiyonu öncesi ve sonrası bej sepiyolitın FT-IR spektrumları



Şekil 20. Amoksisilin adsorpsiyonu öncesi ve sonrası beyaz sepiyolitın FT-IR spektrumları

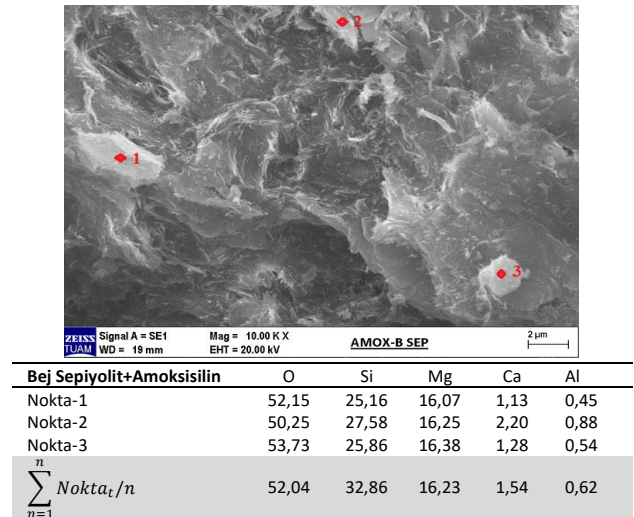
Spektrumlarda, amoksisilin adsorpsiyonundan sonra her iki sepiyolit numunesine ait bazı piklerde değişimler/kaymalar olduğu gözlenmiş, ancak kimyasal bağlar nedeniyle yeni ve beklenmeyen pikler oluşmamıştır. Özellikle, OH-bükülme titreşimine bağlı olarak gelişen bantlarda gözlemlenen kaymalar, oktahedral tabakadaki magnezyum iyonları ile koordineli bağlı su moleküllerinin deformasyonunu ve sepiyolit kanal boşluklarında bulunan zeolitik suyun OH gerilme

titreşimlerindeki değişimleri yansıtmaktadır. Bej sepiyolit için 1654 cm^{-1} 'deki derin bant 1662 cm^{-1} 'e, beyaz sepiyolit için ise zayıf bant 1645 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bu kaymalar, bağlı ve zeolitik suların deformasyona uğradığını göstermektedir. Bununla birlikte, amoksisilin adsorpsiyonu sonrasında, oktahedral tabakadaki ve yüzeydeki hidroksil gruplarının OH gerilme titreşimlerine karşılık gelen $3564\text{--}3690\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki Mg_3OH bantlarında kaymalar oluşmuştur. Bu durum,

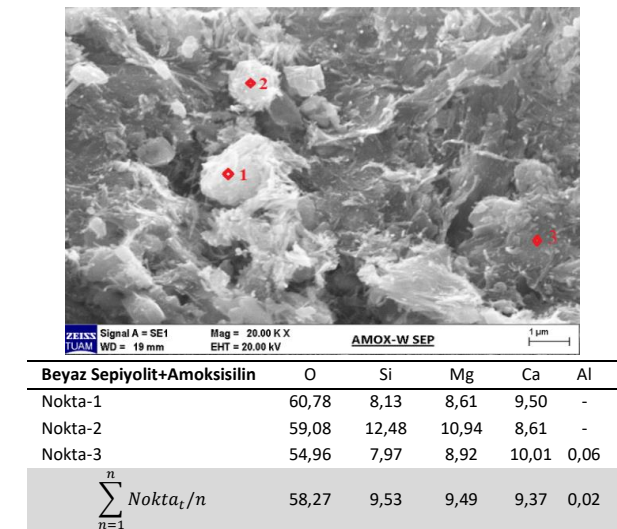
adsorpsiyonun yalnızca sepiyolit bazal yüzeylerinde değil, aynı zamanda gözenek ve kanal boşluklarında da gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, oktahedral tabakadaki Mg iyonlarına koordine olmuş su molekülleri (her Mg^{+2} iyonu için iki H_2O -molekülü) ile amoksisilin molekülünün fonksiyonel grupları ($-OH$, $-COOH$, $-NH_2$) arasında hidrojen bağlarının oluşumu veya anılan fonksiyonel gruplar ile Mg^{+2} iyonları arasında katyon değişimine dayalı bir mekanizmanın söz konusu olabileceği düşünülmektedir. Bunlara ilaveten, sepiyolite eşlik eden dolomit ve diğer karbonatların 1450 ve 1454 cm^{-1} , 879 ve 880 cm^{-1} , 731 cm^{-1} deki karakteristik piklerinin şiddetinde amoksisilin adsorpsiyonu sonrasında azalma ve kaymalar tespit edilmiş, bej sepiyolitte 731 cm^{-1} bölgesindeki CO_3^{2-} titreşim bandı tamamen kaybolurken, beyaz sepiyolitte bu band zayıflamıştır. Bu durum, düşük pH'da (pH 3) koşullarında gerçekleşen adsorpsiyon sürecinde bej sepiyolit beyaz sepiyolite kıyasla daha fazla aktivasyona uğradığını ve bu sayede çözünürlüğü artan Mg^{+2} ve Ca^{+2} gibi iki değerlikli katyonların çözelti ortamına geçerek amoksisilin katyon formundaki fonksiyonel grupları ile etkileşime girdiği savını desteklemektedir.

Sepiyolit adsorpsiyon süreçlerinde kritik bir rol üstlenen gözenekli yapısı, dış yüzeylerde bulunan kanallar ve yapısal boşluklarla karakterize edilmektedir. Bu gözenekler, uygun boyuttaki organik moleküllerin iç yapıya difüze olmasına ve kanal içi boşluklarda tutulmasına olanak sağlar. Bu özellik, sepiyoliti adeta bir moleküler elek gibi davranmaya iter. Ancak, sepiyolit yapısında bulunan değişebilir katyonlar (Mg^{+2} ve Ca^{+2}) ve zeolitik su moleküllerinin gözenek açıklığından daha büyük organik moleküller ile tamamen yer değiştirip değiştiremeyeceği hususu halen netlik kazanmamıştır (Ruiz-Hitzky 2001; Ruiz-Hitzky vd. 2004). Bununla birlikte, katyonik boyalar ve aromatik hidrokarbonlar gibi büyük organik bileşiklerin sepiyolit ve paligorskitin gözeneklerine/kanal boşluklarına yerleşerek adsorbe olabileceğine dair farklı görüşler de bulunmaktadır. Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan bej ve beyaz sepiyolit yüzey alanı ve spesifik mikro/mezopor hacminden hareketle hesaplanan ortalama gözenek açıklıkları bej sepiyolit için yaklaşık $4,72\text{ nm}$ olup, beyaz sepiyolit için ise $7,76\text{ nm}$ 'dir. Amoksisilin moleküler boyutunun yaklaşık $1,24 \times 0,56 \times 0,46\text{ nm}$ olduğu göz önünde bulundurulduğunda (De Franco vd. 2017), bu boyutun her iki sepiyolit numunesinin gözenek açıklıkları ile uyumlu olduğu ve amoksisilin molekülünün sepiyolit gözeneklerine/kanal boşluklarına difüzyonu açısından herhangi bir engel teşkil etmediği anlaşılmaktadır. SEM görüntüleri (Şekil 21 ve 22), amoksisilin

adsorpsiyonundan sonra her iki sepiyolit morfolojisinde değişimler meydana geldiğini, daha kapalı gözenekli ve düzenli bir yapı sergilediklerini göstermektedir. Bu bulgu, amoksisilin sepiyolit gözenek yapısındaki fonksiyonel gruplarla etkileşime girerek adsorplandığını doğrulamaktadır. Yalancı-ikinci dereceden kinetik model ve partiküller arası difüzyon modelinden elde edilen verilerle de desteklenen sıvı film difüzyonu, her iki sepiyolit için de mikro gözeneklerden ziyade amoksisilin moleküllerinin iç yüzeylere difüzyonunu kolaylaştıran mezo gözeneklerde/kanal boşluklarında gerçekleşmektedir. Beyaz sepiyolit bej sepiyolitten daha düşük özgül yüzey alanı sahip olmasına rağmen, bej sepiyolite eş değerde veya daha yüksek miktarda amoksisilin adsorplaması, mezo gözeneklerin/kanal boşluklarının adsorpsiyon sürecinde belirleyici bir rol oynadığının bir diğer güçlü kanıtıdır. Beyaz sepiyolit ortalama gözenek çapının bej sepiyolit ortalama gözenek çapından yaklaşık %76 daha büyük olması bu durumu açıklamaktadır.



Şekil 21. Amoksisilin adsorplanmış bej sepiyolit SEM+EDX analizi



Şekil 22. Amoksisilin adsorplanmış beyaz sepiyolit SEM+EDX analizi

Sepiyolite amoksisilin adsorpsiyonunun mekanizması, pH'a bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Düşük pH'da (pH 3) maksimum adsorpsiyon performansı gözlenmesi hem amoksisilin hem de sepiyolit fonksiyonel gruplarının bu pH'da protonasyona uğraması ile açıklanabilir. Bu koşullarda birkaç olası mekanizmadan söz edilebilir:

1. İyon değişimi mekanizmasına dayalı adsorpsiyon: Sepiyolit ihtiva ettiği katyonların (bağlı çoklukları sırasıyla Mg^{+2} , Ca^{+2} , vb.) düşük pH koşullarında çözünmesi ve amoksisilin protonlanmış fonksiyonel gruplarıyla (karboksilik asit, $pH < 2,87$; amin, $pH < 7,28$) yer değiştirmesi prensibine dayanır. SEM+EDX verileri (Şekil 21 ve 22) bu durumu desteklemektedir. EDX verilerinden görüleceği üzere, bej sepiyolit Ca^{+2} oranı %19,83'ten %1,54'e, beyaz sepiyolitinki ise %21,85'ten %9,37'ye düşmüştür. Ayrıca, beyaz sepiyolit Mg^{+2} içeriği de %13,30'dan %9,49'a gerilemiştir.

2. Silanol grupları ile etkileşim: Düşük pH'da oktahedral katyonların yapısı terk etmesi sonucunda açığa çıkan silanol grupları (Si-OH) ile amoksisilin karboksil gruplarının negatif yüklü oksijen atomları arasında gerçekleşen etkileşimlerdir. Çözelti pH'sı pH_{pzc} 'nin altına düştüğünde, çözeltide serbest H^+ iyonlarının varlığı nedeniyle söz konusu Si-OH grupları protonlanabilir ($-Si-OH + H^+ \rightarrow -Si-OH_2^+$).

Her iki sepiyolit amoksisilin adsorpsiyonunda yüksek pH'da (pH 11) gözlenen tedrici artış ise, öncelikli olarak fenolik hidroksil gruplarının deprotonasyonu sonucu (Míguez-González vd. 2023) oluşan fenolat gruplarının sepiyolit yapıdaki Mg^{+2} iyonlarına bağlı zeolitik ya da bağlı su moleküllerinin aracılık edebileceği koordinasyon bağları yoluyla gerçekleşmekte, yüzeyindeki hidroksil grupları ile amoksisilin amid grupları arasında oluşan hidrojen bağları adsorbe olan kompleksin stabilitesini daha da artırmaktadır.

Sonuç olarak, sepiyolite amoksisilin adsorpsiyonu; sepiyolit gözenekli yapısı, yüzey özellikleri ve amoksisilin amfoterik karakteri arasındaki karmaşık etkileşimlerin bir sonucudur. Bu süreç; pH, gözenek boyutu ve yüzey alanı gibi faktörlere bağlı olarak değişkenlik göstermekte ve farklı mekanizmaların bir arada çalışmasıyla gerçekleşmektedir.

4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada, sepiyolit oranı %50'nin üzerinde olan bej sepiyolit ve %15'in altında olan beyaz sepiyolit kullanılarak amoksisilin adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri, farklı pH değerlerinde, adsorban miktarlarında, temas sürelerinde, amoksisilin

konsantrasyonlarında ve sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon izoterm verileri Langmuir ve Freundlich modellerine uygulanmış, her iki sepiyolit sorptif davranışını en iyi açıklayan modelin Freundlich izoterm modeli ($R^2 \approx 0,99$) olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, adsorpsiyonun çok katmanlı ve heterojen adsorpsiyon bölgelerine sahip olduğunu göstermektedir. Kinetik analizler, adsorpsiyon sürecinin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğunu ortaya koymuştur ($R^2 = 0,999$). Bu sonuç, adsorpsiyon sürecinin tek bir mekanizma ile sınırlı olmadığını, aksine gözenek içi sıvı film difüzyonu, yüzey adsorpsiyonu ve partikül içi difüzyon gibi çoklu parametreler tarafından kontrol edildiğini göstermektedir. Termodinamik analizler, bej sepiyolit amoksisilin adsorpsiyonunun endotermik, beyaz sepiyolit ise ekzotermik bir süreç olduğunu ortaya koymuştur. Hesaplanan standart serbest enerji değişimi (ΔG_{ads}°) değerlerinin negatif ve mutlak değer olarak 20 kJ/mol'den düşük olması, adsorpsiyonun fiziksel ve spontane olduğunu kanıtlamıştır. Entalpi değişimi (ΔH_{ads}°) değerlerinin 40 kJ/mol'ün altında olması da bu bulguyu desteklemektedir. FTIR analizleri, amoksisilin adsorpsiyonu sonrasında her iki sepiyolit numunesine ait bazı piklerde kaymalar olduğunu göstermiştir. Bu durum, amoksisilin sepiyolitlerin yüzeyinde ve gözeneklerinde adsorlandığını doğrulamaktadır. SEM görüntüleri de bu bulguyu destekler nitelikte, adsorpsiyon sonrası sepiyolitlerin daha kapalı gözenekli ve düzenli bir yapı sergilediğini göstermiştir. Adsorpsiyon mekanizması, amoksisilin moleküllerinin sepiyolit gözeneklerinde/kanal boşluklarında yer alan aktif soğurma merkezlerine yerleşmesi şeklinde açıklanabilir. Bu süreç, amoksisilin molekülünün boyutunun sepiyolitlerin gözenek boyutları ile uyumlu olması ve sepiyolit yapısındaki magnezyum iyonlarıyla koordineli su molekülleri/Si-OH gruplarının, amoksisilin proton verici ($-COOH$ ve $-OH$) ve alıcı ($-NH_2$) gruplarıyla etkileşimi sonucunda gerçekleşmektedir. Sonuç olarak, bu çalışma sepiyolitlerin antibiyotik içeren atık suların arıtımında potansiyel bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Etik Standartlar Bildirgesi

Bu çalışma Prof.Dr. Eyüp SABAH Öğretim Üyesi danışmanlığında Nazile BİLGİN tarafından 18/7/2022 tarihinde tamamlanan "Farklı kalitede sepiyolitler ile sulu çözeltilerden amoksisilin gideriminin araştırılması" başlıklı yüksek lisans (Tez no: 734810) tezinden türetilmiştir.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Kaynaklar, Araştırma, Deney, Yazma – orijinal taslak

Yazar 2: Araştırma, Fikir Sahibi, Deney Tasarımı, Doğrulama, Metodoloji, Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

5. Kaynaklar

- Adriano, W.S., Veredas, V., Santana C.C, Goncalves L.R.B. 2005. Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: kinetics, equilibrium and validation of finite batch models. *Biochemical Engineering Journal*, **27**, 132–137.
<https://doi.org/10.1016/j.bej.2005.08.010>
- Ağlamaz, M.D., 2017. Antibiyotiklerin moleküler baskılama yöntemi ile sıvı kromatografi sisteminde ayırımı. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 74.
- Aksu, Z., Tunç, O., 2005. Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon. *Process Biochemistry*, **40**, 831–847.
<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.02.014>
- Al-Gheethi, A.A.S., Ismail, N., 2014. Biodegradation of pharmaceutical wastes in treated sewage effluents by bacillus btilis 1556WTNC. *Environmental Processes*, **1**, 459-481.
<https://doi.org/10.1007/s40710-014-0034-6>
- Alkaim, A.F., Alqaragully, M.B., 2013. Adsorption of basic yellow dye from aqueous solutions by activated carbon derived from waste apricot stones (ASAC): equilibrium, and thermodynamic aspects. *International Journal of Chemical Sciences*, **11(2)**, 797-814.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.02.025>
- Alkan, M., Demirbaşı O., Dogan, M., 2007. Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. *Microporous Mesoporous Materials*, **101**, 388–396.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.12.007>
- Anastopoulos. I., Pashalidis, I., Orfanos, A.G., Manariotis, I.D., Tatarchuk, T., Sellaoui, L., Bonilla-Petriciolet, A., Mittal, A., Núñez-Delgado, A., 2020. Removal of caffeine, nicotine and amoxicillin from (waste) waters by various adsorbents. A Review. *Journal of Environmental Management*, **261**, 1–9.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110236>
- Andreozzi, R., Canterino, M., Marotta, R., Paxeus, N., 2005. Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin. *Journal of Hazardous Materials*, **122**, 243–250.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.004>
- Andreozzi, R., Caprio, V., Ciniglia, C., Champdorea, M.D., Giudice, R.L., Marotta, R., Zuccato, E., 2004. Antibiotics in the environment: occurrence in italian STPs, fate, and preliminary assessment on algal toxicity of amoxicillin. *Environmental Science and Technology*, **38**, 6832–6838.
<https://doi.org/10.1021/es049509a>
- Atkin, P.W., 1990. Physical Chemistry, 4th Edition. Oxford University Press, London.
- Aydınöz, E.S., Lux, K.M., 2021. Türkiye’de antibiyotik tüketim miktarının ve birinci basamak sağlık hizmetlerinde antibiyotik reçeteleme uygulamalarının OECD ülkeleri ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi. *Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi*, **30**, 56–62.
<https://doi.org/10.34108/eujhs.808230>
- Baere, S.D., Backer, P.D., 2007. Quantitative determination of amoxicillin in animal feed using liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection. *Analytica Chimica Acta*, **586** (1-2), 319–325.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.10.036>
- Balcioglu, I.A., Ötoker, M., 2003. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O3 and O3/H2O2 Processes. *Chemosphere*, **50**, 85–95.
[https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(02\)00534-9](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(02)00534-9)
- Bilgiç, H., 2015. Thiram’ın yüzey aktif madde miselleriyle çözündürülmesi ve misel içeren ortamlarda adsorbanlar ile etkileşimlerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 108.
- Bird, A.E., 1994. Amoxicillin. *Analytical Profiles of Drug Substances and Excipients*, **23**, 1-52.
[https://doi.org/10.1016/S0099-5428\(08\)60599-7](https://doi.org/10.1016/S0099-5428(08)60599-7)
- Budyanto, S., Soedjono, S., Irawaty, W., Indraswati, N., 2008. Studies of adsorption equilibria and kinetics of amoxicillin from simulated wastewater using activated carbon and natural bentonite. *Journal of Environmental Protection Science*, **2**, 72–80.
- Chang, P.H., Li, Z., Jean, J.S., Jiang, W.T., Wang, C.J., Lin, K.H., 2012. Adsorption of tetracycline on 2:1 layered non-swelling clay mineral illite. *Applied Clay Science*, **67-68**, 158–163.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.11.004>
- De Franco, M.A.E., De Carvalho, C.B., Bonetto, M.M., Soares, R.D.P., Féris, L.A., 2017. Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. *Journal of Cleaner Production*, **161**, 947–956.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.197>
- Dousa, M., Hosmanova, R., 2005. Rapid determination of amoxicillin in premixes by HPLC. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **37**, 373–377.
<https://doi.org/10.1016/j.jpba.2004.10.010>
- Elmolla, E.S., Chaudhuri, M., 2010. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO2 and

- UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. *Desalination*, **252**, 46–52.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.003>
- Feng, S., Shan, N., Carpenter, K.J., 2006. Crystallization of amoxicillin trihydrate in the presence of degradation products. *Organic Process Research & Development*, **10**, 1212–1218.
<https://doi.org/10.1021/op060078l>
- Fukushima, Y., Shimosaka, K., 1987. Sepiolite deposit in Central Anatolia, Turkey. *Summaries-Proceeding of 6th Meeting of European Clay Groups*, Sevilla, 226–228.
- Garoma, T., Umamaheshwar, S.H., Mumper, A., 2010. Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation. *Chemosphere*, **79**, 814–20.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.02.060>
- Gholami, M., Mirzaei, R., Kalantary, R.R., Sabzali, A., Gatei, F., 2012. Performance evaluation of reverse osmosis technology for selected antibiotics removal from synthetic pharmaceutical wastewater. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, **9**, 1–10.
<https://doi.org/10.1186/1735-2746-9-19>
- Gündüz, F., Bayrak, B., 2017. Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, **243**, 790–798.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.095>
- Güngördü, A., 2018. Atıksulardan ileri arıtım yöntemleri ile antibiyotik giderimi. Eskişehir Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir, 112.
- Gürellier, R., 2004. Sularda düşük derişimlerde bulunan uranyumun polimerik adsorbanla tutulmasının kinetik incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 64.
- Homayoonfal, M., Mehrnia, M.R., 2014. Amoxicillin separation from pharmaceutical solution by ph sensitive nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, **130**, 74–83.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.04.009>
- Hughes, S.R., Kay, P., Brown, L.E., 2016. Impact of anti-inflammatories, beta-blockers and antibiotics on leaf litter breakdown in freshwaters. *Environmental Science and Pollution Research*, **23**, 3956–3962.
<https://doi.org/10.1007/s11356-015-5798-3>
- Imanipoor, J., Mohammadi, M., Dinari, M., Ehsani, M., 2022. Adsorption and desorption of amoxicillin antibiotic from water matrices using an effective and recyclable MIL-53(Al) metal-organic framework adsorbent. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **66**, 389–403.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00736>
- Kidak, R., Doğan, Ş., 2018. Medium-High frequency ultrasound and ozone based advanced oxidation for amoxicillin removal in water. *Ultrasonics Sonochemistry*, **40**, 131–139.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.01.033>
- Kılıç, F., 2014. Tarımsal atık ile adsorpsiyonda optimum koşulların belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Malatya, 88.
- 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.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126351>
- Lescano, L., Castillo, L., Marfil, S., Barbosa, S., Maiza, P., 2014. Alternative methodologies for sepiolite defibering. *Applied Clay Science*, **95**, 378–382.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.05.001>
- Liu, X., Gordeyeva, K., Berrgström, L., 2017. Steady-Shear and viscoelastic properties of cellulose, nanofibril–nanoclay dispersions. *Cellulose*, **24**, 1815–1824.
<https://doi.org/10.1007/s10570-017-1211-3>
- Liu, Z., Fan, T., Zhang, W., Zhang, D., 2005. The synthesis of hierarchical porous iron oxide with wood templates. *Microporous and Mesoporous Materials*, **85**, 82–88.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.06.021>
- Mansouri, H., Carmona, R.J., Gomis-Berenguer, A., Souissi-Najar, S., Ouederni, A., Ania, C.O., 2015. Competitive adsorption of ibuprofen and amoxicillin mixtures from aqueous solution on activated carbons. *Journal of Colloid Interface Science*, **449**, 252–260.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.020>
- Míguez-González, A., Cela-Dablanca, R., Barreiro, A., Rodríguez-López, L., Rodríguez-Seijo, A., Arias-Estévez, M., Núñez-Delgado, A., Fernández-Sanjurjo, Mj., Castillo-Ramos, V., Álvarez-Rodríguez, E., 2023. Adsorption of antibiotics on bio-adsorbents derived from the forestry and agro-food industries. *Environmental Research*, **233**, 116360.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116360>
- Moradi, S., 2015. Highly efficient removal of amoxicillin from water by magnetic graphene oxide adsorbent, chemical bulletin of politehnica university of timisoara. *Romania Series of Chemistry and Environmental Engineering*, **60**, 41–48.
- Özer, E.T., 2020. Aktif karbon ile sulu çözeltilerden amoksisilin giderimi: kinetik ve denge çalışmaları, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, **18**, 833–839.
<https://doi.org/10.31590/ejosat.697040>
- Öztürk, D., Mihçioğur, H., 2022. Sucul ortamdan amoksisilin gideriminde hibrit adsorpsiyon/oksidasyon performansının değerlendirilmesi. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **11**, 031–038.
<https://doi.org/10.28948/ngumuh.983307>
- Pan, X., Deng, C., Zhang, D., Wang, J., Mu, G., Chen, Y., 2008. Toxic effects of amoxicillin on the photosystem

- II of synechocystis sp. characterized by a variety of in vivo chlorophyll fluorescence tests. *Aquatic Toxicology*, **89**, 207–213.
https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2008.06.018
- Pehlivan, E., Çetin, S., Yanık, B.H., 2006. Equilibrium studies for the sorption of zinc and copper from aqueous solutions using sugar beet pulp and fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, **135**, 193–199.
https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.049
- Pereira, J.H.O.S., Reis, A.C., Nunes, O.C., Borges, M.T., Vilar, V.J.P. Boaventura, R.A.R., 2014. Assessment of solar driven TiO₂-assisted photocatalysis efficiency on amoxicillin degradation. *Environmental Science and Pollution Research*, **21**, 1292–1303.
https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.098
- Pezoti, O., Cazetta, A.L., Bedin, K.C., Souza, L.S., Martins, A.C., Silva, T.L., Santos Júnior, O., Visentainer, J.V., Almeida, V.C., 2016. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, **288**, 778–788.
https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.042
- Polianciuc, S.I., Gurzau, A.E., Kiss, B., Stefan, M.G., Loghin, F., 2020. Antibiotics in the environment causes and consequences. *Medicine and Pharmacy Reports*, **93**, 231–240.
https://doi.org/10.15386/mpr-1742
- Putra, E.K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N., Ismadji, S., 2009. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanisms, Isotherms and Kinetics. *Water Research*, **43**, 2419–2430.
https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.039
- Ruiz-Hitzky, E., 2001. Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite. *Journal of Materials Chemistry*, **11**, 86–91.
https://doi.org/10.1039/B003197F
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Alvarez, A., Santaren, J., Esteban-Cubillo, A., 2004. Organic/Polymeric interactions with clays. in: auerbach sm, carrado ka, dutta pk (eds.) handbook of layered materials. *Marcel Dekker, New York*, 91–154.
https://doi.org/10.1201/9780203021354
- Sabah, E., 1998. Çeşitli amin türleri kullanılarak sepiyolit adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir, 303.
- Sabah, E., Çelik, M.S., 1998. Sepiyolit oluşumu, özellikleri ve kullanım alanları. İnci Ofset, Afyon, 153.
- Sabah, E., Çelik, M.S., 2006. Atık sulardaki kirleticilerin sepiyolit ile uzaklaştırılması. *Kil Bilimi & Teknolojisi Dergisi*, **1(1)**, 55–72.
- Saleh, K., Mortada, L.M., El-Khawas, M., 1984. The uptake of ampicillin and amoxicillin by some adsorbent. *International Journal of Pharmaceutics*, **18**, 157–167.
https://doi.org/10.1016/0378-5173(84)90116-9
- Sellaoui, L., Lima, E.C., Dotto, G.L., Lamine, A.B., 2017. Adsorption of amoxicillin and paracetamol on modified activated carbons: equilibrium and positional entropy studies. *Journal of Molecular Liquids*, **234**, 375–381.
https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.03.111
- Scaria, J., Anupama, K.V., Nidheesh, P.V., 2021. Tetracyclines in the environment: an overview on the occurrence, fate, toxicity, detection, removal methods, and sludge management. *Science of The Total Environment*, **771**, 1–23.
https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145291
- Tekpetek, T., 2014. Amoksisilin molekülünün moleküler modellemesi. Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, 55.
- Thomashow, L.S., Bonsall, R.F., Weller, D.M., 2002. Antibiotic production by soil and rhizosphere microbes in situ (2nd Edition). Washington, DC: ASM Press.
https://doi.org/10.1007/978-3-540-74543-3_2
- Tran, H.N., Youb, S., Chao, H., 2016. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4**, 2671–2682.
https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009
- Trovó, A.G., Melo, S.A.S., Nogueira, R.F.P., 2008. Photodegradation of the pharmaceutical's amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-fenton process—application to sewage treatment plant effluent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **198**, 215–220.
https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.03.011
- Türkiye İlaç ve Tıbbi Cihaz Kurumu Akılcı İlaç Kullanımı Dairesi, 2020. Ulusal antibakteriyel ilaç tüketim surveyansı – 2018. Ankara: Türkiye Cumhuriyeti Sağlık Bakanlığı.
- Uğurlu, M., 2009. Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **119**, 276–283.
https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.10.024
- WHO, 2014. Antibiotics resistance global report on surveillance, geneva: world health organization press. WHO, İsviçre.
- Yeniyol, M., 1992. Yenidoğan (Sivrihisar) sepiyolit yatağının jeolojisi, mineralojisi ve oluşumu, *MTA Dergisi*, **114**, 71–84.
- Yu, F., Li, Y., Han, S., Ma, J., 2016. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. *Chemosphere*, **153**, 365–85.
https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.083

Zha, S.X., Zmo, Y., Jin, X., Chen, Z., 2013. The removal of amoxicillin from wastewater using organobentonite. *Journal of Environment Management*, **129**, 569–576. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.08.032>

İnternet kaynakları

WHO Report on Surveillance of Antibiotic Consumption, Apps.who.int.2018. <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/277359/9789241514880-eng.pdf?ua=1/>, Erişim tarihi: 10 Haziran 2022.