



# Sucul ortamdan amoksisilin gideriminde hibrit adsorpsiyon/oksidasyon performansının değerlendirilmesi

## Removal of amoxicillin in aqueous media by hybrid adsorption/oxidation

Dilşad Öztürk<sup>1,\*</sup> , Hamdi Mihçioğur<sup>2</sup> 

<sup>1,2</sup> Erciyes Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 38280, Kayseri Türkiye

### Özet

Avrupa ve Türkiye genelinde en çok tüketilen penisilin grubu antibiyotik ilaç etken maddesi, Amoksisilin (AMX) dir. Lipofilik yapısı ve biyobozunurluğunun çok düşük olması sebebiyle AMX konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde arıtlamadan alıcı ortama verilmektedir. Alıcı ortamlarda mikro ve nano konsantrasyonlarda tespit edilmektedir. Ancak kullanım miktarlarına paralel olarak çevresel ortamlardaki varlıklarının artacağı düşünülmektedir. Küresel antibiyotik direnci en yüksek 6. ülke olan Türkiye için, doğal su kaynaklarının antibiyotik türü etken madde kirliliğine karşın kaynaktan engellenmesi oldukça önemlidir. Bu çalışmada, AMX'in, sentezlenen yeni bir adsorban ( $Fe_3O_4$ &Tween-85@PEI) ve kuvvetli bir oksidant hipokloröz asit (HOCl), ile sucul ortamdan giderilmesi amaçlanmıştır. AMX adsorpsiyon ile oda sıcaklığında 30 dakikada pH: 2'de %25 giderilirken, HOCl ile 50 °C'de 0.025 mM konsantrasyonda, aynı pH'da %80 oranında giderilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, adsorpsiyon prosesi fiziksel, oksidasyon işlemi ise kimyasaldır. Adsorpsiyon ve oksidasyon prosesleri sırasıyla Freundlich izotermine ve ikinci derece kinetiğe uyum göstermiştir.

**Anahtar kelimeler:** Amoksisilin, Adsorpsiyon, Oksidasyon

### 1 Giriş

Son yıllarda yapılan bilimsel çalışmalar, ilaç endüstrisine bağlı ilaç tüketimi artışının, özellikle sucul ortamlarda, küresel ölçekte yeni toksik kirletici sorununu ortaya çıkarmaktadır [1-4].

Mikroorganizmaları öldüren ya da yaşamsal faaliyetlerini engelleyen antibiyotikler, özellikle gelişmekte olan ülkelerde yanlış ya da aşırı kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar, 3000'den fazla farmasötik bileşiğin, doğal su kaynaklarında ng/L ve µg/L konsantrasyonlarda bulunduğunu göstermektedir [5]. Ayrıca yüzeysel sular ve yeraltı su kaynaklarından elde edilen içme sularının, en az 21 antibiyotik türü içerdiği belirtilmektedir [6, 7]. Ana kaynakları evler, hastaneler, sağlık ocakları, ilaç üreticileri olan antibiyotiklerin bilinçsiz kullanımının çevreye ve canlılara olan en büyük olumsuz etkisi, dirençli bakteri mutantlarının oluşmasına neden olması ve antibiyotiklerin hastalık yapıcı bakterileri yok etme etkisinin giderek azalmasıdır. Günümüzde ilaç etken maddesi türü mikro

### Abstract

The most consumed penicillin group, an antibiotic active ingredient in Europe and Turkey, is Amoxicillin (AMX). Due to its lipophilic structure and low biodegradability, it is discharged into the receiving environment from conventional wastewater treatment plants without treatment. It is detected at the micro and nano concentration in receiving environments. But it is thought that their presence will increase in environment parallel to their increasing use. It is essential to prevent the contamination of natural water resources with antibiotic drug active ingredients for Turkey, a country with the 6<sup>th</sup> highest global antibiotic resistance. In this study, it was aimed to remove AMX from the aquatic media with the synthesized a new adsorbent ( $Fe_3O_4$ &Tween-85@PEI and HOCl) and a strong oxidant hypochlorous acid (HOCl). While AMX was removed 25% by adsorption at room temperature in 30 minutes at pH: 2, was degraded 80% by HOCl at the same pH and 50°C with 0.025 mM concentration. According to obtained results, the adsorption process is physical, and the advanced oxidation is chemical. The adsorption and the oxidation processes were fitted to the Freundlich isotherm and the pseudo-second order kinetic respectively.).

**Keywords:** Amoxicillin, Adsorption, Oxidation

kirleticilerin, çevre matrislerindeki akıbeti hakkında sınırlı veri vardır ve dünya çapında güncel araştırma konuları arasındadır [8]. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 2020 yılı verilerine göre, antibiyotiğe dayanıklı enfeksiyonlar yüzünden 2050 yılına kadar on milyondan fazla kişinin ölebileceği öngörülmüştür [9]. Bu korkutucu tablo nedeniyle, bu yıl itibariyle Küresel Antibiyotik Direnci Ortaklığı (CDDEP), antibiyotik direnci en yüksek ülkeler (Hindistan, Kenya, Güney Afrika ve Vietnam) için politika önerileri ve eylem planı geliştirmeye başlamıştır. Bu kapsamda, her 1000 kişi için yapılan 'İlaça Dayanıklılık Testi' çalışmasında 24.3 doz/gün olan Vietnam'ı Türkiye 19.7 doz/gün ile takip etmiştir.

Amoksisilin (AMX), penisilin grubuna ait β-laktam antibiyotikleri içerisinde en sık kullanılan ilaç etken maddedir [10]. Bu ilaç etken maddeler, gram pozitif bakterileri etkilemenin ötesinde, gram negatif basillere karşı anti-bakteriyel enfeksiyon tedavisinde sıklıkla kullanılır [11]. AMX metabolizmaya girdikten sonra yaklaşık %10-20 arasında

\* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: dilsadapaydin@erciyes.edu.tr (D. Öztürk)  
Geliş / Received: 16.08.2021 Kabul / Accepted: 06.12.2021 Yayınlanma / Published: 14.01.2022  
doi: 10.28942/ngumuh.983307

kimyasal olarak değişime uğrar (metabolize olur) ve idrar ya da dışkı yoluyla kanalizasyona karışır [10]. Kanalizasyona karışan AMX, konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde çok az miktarda (%0.09) biyolojik bozunmaya uğrayarak alıcı ortamlara deşarj edilir [12].

AMX etken maddesi, çevresel risk değerlendirmesi açısından oldukça riskli etken madde grubuna girmektedir. Yapılan risk değerlendirmesi çalışmalarında PEC/PNEC (Öngörülen Çevresel Konsantrasyon/Öngörülen Etkisiz Konsantrasyon) oranı dikkate alınarak etken maddelerin riskleri belirlenmiştir. AMX'in PEC/PNEC oranı birçok çalışmada oldukça yüksektir (PEC/PNEC= 588.2>>10) [13-15].

Atıksu arıtma tesislerinde biyolojik olarak parçalanabilirliği oldukça düşük olan AMX, biyolojik arıtmaya uygun olmadığı için, konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde neredeyse hiç arıtılmadan alıcı ortama deşarj edilmektedir. Bu nedenle AMX'in, çevresel etkilerini azaltmak için, yüzeysel sulara karışmadan su matrisinden uzaklaştırılması gerekmektedir.

Günümüzde nanofiltrasyon [16, 17], ters osmoz [18], oksidasyon işlemleri [19], fotokatalitik bozunma [20-22] ozonlama [23] ve adsorpsiyon [24, 25] bu mikrokirleticileri gidermek amacıyla kullanılan uygun arıtma yöntemleri arasındadır. Sucul ortamda çözünen antibiyotikler, yüksek kimyasal kararlılık, düşük biyolojik bozunma ve sorpsiyon özelliklerine sahiptir. Klasik içme suyu ve atık su arıtım yöntemlerine dirençli bu tür kirleticilerin giderim yöntemleri hem ekonomik hem de ikincil kirletici üretmeyen kolay uygulanabilir sistemler olmalıdır. Negatif yüklü kirleticilerin nispeten daha düşük basınçta nanofiltrasyonla giderimi verimli ise de nötr kirleticiler bu giderim yöntemi ile yüksek verimde giderilememektedir. Aynı zamanda karboksil grubu içeren kirleticilerin adsorpsiyon ile giderim verimleri düşüktür. Bu nedenle yüzey iyileştirilmesi yapılmış yeni adsorbanlara ve ikincil kirletici üretmeyen etkin oksidantlara ihtiyaç vardır [26]. Bu çalışmada adsorban malzeme olarak ilk defa sentezlenmiş Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>&Tween-85@PEI ve HOCl oksidantının, sucul ortamdan AMX uzaklaştırılmasındaki etkinliği incelenmiştir. Bu nedenle adsorban karakterizasyonu, adsorpsiyonu ve oksidasyonu etkileyen fiziksel ve kimyasal parametreler değerlendirilmiştir.

## 2 Materyal ve metod

### 2.1 Kimyasallar ve cihazlar

Penisilin grubu antibiyotik AMX, %99 saflıkta Sigma Aldrich'den temin edilmiştir. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>&Tween-85@PEI adsorban üretimi için FeCl<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>), NH<sub>3</sub>, Tween®85 (Polyoxyethylene Sorbitan Tripolide (C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>6</sub>S<sub>2</sub>), Poliyetilenimin (PEI) (Merck), Gluteraldehit (Gündüz Kimya), Etanoik asit kullanılmıştır (Carlo Erba). Oksidasyon için ise analitik saflıkta kuvvetli oksidant (HOCl) kullanılmıştır. NaOH ve HCl (Merck) kimyasalları pH ayarlamak amacıyla kullanılmıştır. Tüm çözeltiler deiyonize su (Elga Purelab LabWater) ile hazırlanmıştır. Tüm tartımlar Precisa XB 220A SCS (İsviçre) marka terazi ile yapılmıştır. pH ölçümleri için Hach HQ40D (USA) marka pH metre kullanılmıştır. Karıştırma ve ısıtma işlemi Heidolph Unimax 1010 ve Heidolph inkübatör 1000 (USA) marka cihazları ile yapılmıştır.

Etken maddenin ölçümü Hach Lange DR 5000 model spektrofotometre cihazı ile 277 nm'de gerçekleştirilmiştir.

Ölçüm metodu, artan etken madde konsantrasyonuna göre absorbansın ölçülmesi ve kalibrasyon eğrisinin elde edilmesine dayanmaktadır [12, 27]. Adsorban karakterizasyonu emisyon tarama mikroskobu (FESEM, JSM-IT300LA) ve yüzey morfolojisi cihazları (ABD Nicolet Is50) ile, sıfır noktası yükünün belirlenmesi ise (pHZPC) pH kayması yöntemi ile yapılmıştır.

### 2.2 Adsorban sentezi

Üretim iki aşamalı deneysel prosedürleri içermektedir.

#### 2.2.1 Manyetik özellikli demiroksit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanopartikül sentezi

Demir oksit sentezi için kuvvetli indirgeyici özellikteki NH<sub>3</sub> reaktifi kullanılmıştır. Sentez aşamasında kullanılan yöntemin esası, ferrimanyetik adsorban sentezi kapsamındaki kimyasal indirgenme prosedürünü içermektedir [28]. Sentezin bu aşamasında 0,2 M FeCl<sub>3</sub> ve 0,1 M NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>), %25 NH<sub>3</sub> ve 10 ml Tween®85 kullanılmış, Öztürk ve Mihçioğur'un belirttiği gibi sentezlenmiştir [29].

#### 2.2.2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>&Tween-85@PEI modifikasyonu

Modifikasyon işleminden önce ağırlıkça %1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve %9 PEI karışımı 24 saat boyunca oda sıcaklığında gün ışında bekletilmiştir. İlk aşamada yüzey aktivasyonunu gerçekleştirmek için PEI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> karışımı %50'lik 20 ml Gluteraldehit (GA) çözeltilisine ağırlıkça %5 etanoik asit (asetik asit) eklenmiştir. Daha sonra çözelti ultrasonik banyoda 15 dakika 60 °C sıcaklıkta muamele edilmiştir. Ultrasonik banyodan çıkartılan çözelti oda sıcaklığında 4 saat boyunca 300 rpm karıştırma hızında ısıtıcı karıştırıcıda karıştırılmıştır.

Modifiye edilen malzemenin yüzeyinden fazla GA ve etanoik asiti yıkamak amacıyla 3 defa 300 ml deiyonize su ile yıkadıktan sonra, üzerindeki supernatant, mikropipetle çekilmiş ve bir gün boyunca 50 °C sıcaklıkta vakumlu etüvde kurutulmuştur [29].

### 2.3 Adsorpsiyon ve oksidasyon deneysel çalışması

Kesikli çalışılan sistemde öncelikle adsorpsiyon ardından oksidasyon prosedürü uygulanmıştır. Adsorbant olarak Amoksisilin, adsorbent olarak Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>&Tween-85@PEI, oksidant olarak ise HOCl kullanılmıştır.

### 2.4 Adsorpsiyon prosesi

Adsorpsiyon çalışmalarının tümünde aynı deney protokolü (kesikli işletim) kullanılmıştır. Son hacim 50 ml olacak şekilde 10 mg/L'lik AMX çözeltilerine, 0.050 g adsorban eklenmiştir. Karışım 120 dakika 250 rpm sabit hızda oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 0.45 µm gözenek çaplı PVDF filtreden geçirildikten sonra UV-VIS spektrofotometresi ile analiz yapılmıştır. Denklem (1) ve (2) kullanılarak t anındaki ve denge halindeki adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır (qt ve qe (mg/g)) dengedeki adsorpsiyon kapasitesini, Co, Ce ve Ct ise sırasıyla başlangıçtaki, dengedeki ve t zamandaki AMX derişimi (mg/L), V çözelti hacmini (L) gösterir.).

$$qt = \frac{(Co - Ct)V}{m} \quad (1)$$

$$qe = \frac{(Co - Ce)V}{m} \quad (2)$$

#### 2.4.1 Adsorpsiyon prosesini etkileyen parametreler

pH, başlangıç kirletici konsantrasyonu, adsorban konsantrasyonu, zaman ve sıcaklık adsorpsiyon kapasitesini etkileyen fiziksel parametrelerdir. Bu etkiler analiz edilirken pH 2/3/5 şartlarında 10 mg/L kirletici konsantrasyonda 0.050 g adsorban ile (2 saat, oda sıcaklığı) çalışılmıştır.

#### 2.4.2 İzoterm ve kinetik modeller

Çalışmada adsorpsiyon prosesinin analizi için sucul ortamda AMX ilaç etken maddenin adsorban üzerindeki tutulumunu ifade eden Tablo 1'de verilen Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi oksidasyon proses analizi için Şekil 5'te verilen yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modelleri kullanılmıştır

**Tablo 1.** Çalışmada kullanılan izotermi

Model	Adsorpsiyon Yüzeyi	Eşitlik
Langmuir	Homojen	$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{qm} * Ce + \frac{1}{qm} * \frac{1}{KL}$
Freundlich	Heterojen	$\log \frac{X}{M} = \log Kf + \frac{1}{n} * \log Ce$
Temkin	Homojen	$qe = BT * \ln KT + BT * \ln Ce$

K<sub>L</sub>: Langmuir sabiti, q<sub>m</sub>: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), K<sub>f</sub>: Freundlich sabiti, n: adsorpsiyon kapasitesi yoğunluğu, K<sub>T</sub>: Temkin sabiti, B<sub>T</sub>, B<sub>T</sub>: RT/K<sub>T</sub>, R: Evrensel gaz sabiti, T: Sıcaklık

#### 2.4.3 İstatistiksel analiz

Adsorpsiyon izotermi grafikleri çizilip regresyon analizi yapıldıktan sonra (R<sup>2</sup> değeri, açıklanabilen varyasyonun (SSR) toplam varyasyona (SST) oranı olarak tanımlanır (R<sup>2</sup> = SSR/SST)). Bu çalışmada istatistiksel açıdan 4 parametre ile validasyonu yapılmıştır. Bu parametreler Tablo 2'de özetlenmiştir.

**Tablo 2.** Kullanılan istatistiksel veri analiz yöntemleri

İstatistiksel Analiz	Hata Temsili	Eşitlik
ARE	Yaklaşıklık	$\sum_{i=1}^n \left( \frac{(qe,exp - qe,cal)}{1} \right)^{1/2} * 20$
RMSE	Ortalama Kare	$\sum_{i=1}^n \left( \frac{(qe,exp - qe,cal)}{N} \right)^{1/2}$
NSD	Normalize Ortalama Karekök	$\sum_{i=1}^n \left( \frac{(qe,exp - qe,cal)}{N} \right)^{1/2} * 100$
ND	Normalize Sapmalar	$\sum_{i=1}^n \left( \frac{(qe,exp - qe,cal)}{1} \right)^{20}$

ARE: Ortalama görel hata, RMSE: Kök ortalama kare hata, NSD: Normalize standart sapma, ND: Normalize Sapma

Oksidasyon çalışmalarının tümünde aynı deney protokolü (kesikli işletim) kullanılmıştır. 50 ml AMX

çözümlerine 0.025 mM ve 0.05 mM HOCl eklenmiştir. Karışım 120 dakika 250 rpm sabit hızda 25 °C ve 55 °C'de karıştırılmıştır. AMX giderim verimi Denklem (3) kullanılarak hesaplanmıştır.

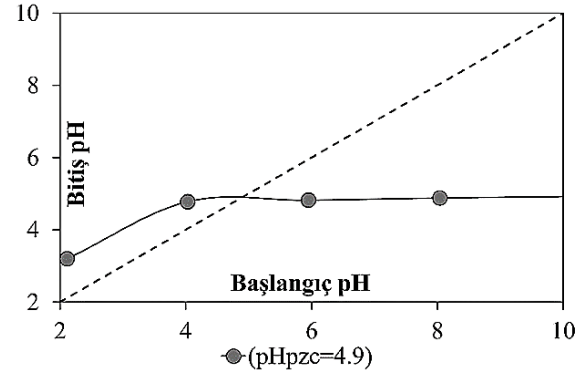
$$\%R = \frac{(Co - Ct) * 100}{Co} \quad (3)$$

(Co ve Ct başlangıçtaki ve t zamandaki AMX derişimini (mg/L) gösterir.)

### 3 Bulgular ve tartışma

#### 3.1 Materyal karakterizasyonu

Modifiye edilmiş adsorban ile maksimum adsorpsiyonun hangi pH'da meydana geldiğini belirlemek amacıyla, sıfır şarj noktası analizi yapılmıştır. Şekil 1'de adsorban yüzeyinin pH ≈ 4.9 civarında yüksüz, pH <4.9 da pozitif yüklü, pH >4.9 da ise negatif yüklü olduğunu göstermektedir.



**Şekil 1.** Adsorban sıfır yük noktası ([NaCl]= 10\*10<sup>-2</sup> M, T:25 °C)

#### 3.2 Fizikokimyasal parametrelerin AMX adsorpsiyonuna etkisi

Adsorbanın etkinliğini etkileyen unsurlar içerisinde kirleticinin moleküler konfigürasyonu ve boyutu, ortam pH ve sıcaklığı, temas süresi, kirletici konsantrasyonu ve adsorban miktarı yer almaktadır [30]. Deneysel verilerin değerlendirilmesi ve yorumlanmasına ilişkin ayrıntılı yaklaşım aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

##### 3.2.1 pH ve karıştırma hızı

AMX'in molekül yükü, yapısındaki farklı fonksiyonel grupların varlığı nedeniyle pH'a bağlı olarak değişebilmektedir [31]. Bunun nedeni AMX organik maddesinin halkalı yapılarındaki π-π elektron etkileşimleri olabilmektedir [32]. AMX molekülünün barındırdığı fonksiyonel gruplar; -COOH (pKa1=2.68), -NH<sub>2</sub>(pKa2=7.49) ve fenolik hidroksil gruplarıdır (pKa3=9.63) [33]. Karboksil grubu asidik ortamda karboksilat (-COO<sup>-1</sup>), amin grubu ise -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> formunda olduğundan [34] en yüksek adsorpsiyon kapasitesine (%25) pH 2 düzeyinde, kirletici molekül ile adsorban arasında temas oranının artışı sağlayan 250 rpm karıştırma hızında ulaşılmıştır. Oksitetrasiklin gideriminde çok yüksek giderim

verimine (%98) sahip olan yenilikçi adsorbanın [29], AMX adsorpsiyonunda hidrojen iyonu konsantrasyonunun etki görseli Şekil 2’de verilmiştir. Temas süresi etkisi 0 ile 120 dakika arasında incelenmiş ve optimum giderim verimi 30. dakikada gerçekleşmiştir.

### 3.2.2 Sıcaklık

Dört farklı sıcaklıklarda incelenen adsorpsiyon kapasitesi (25, 30, 35 ve 40 °C) sıcaklık 40 °C’ye çıktığında 35.47 mg/g’dan 7.9’a düştüğü görülmüştür (Bk. Şekil 2). Elde edilen sonuca göre adsorpsiyon ekzotermiktir ve sıcaklık arttıkça AMX adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır.

### 3.2.3 İzotermeler ve istatistiksel validasyon

AMX’in adsorpsiyon denge analizinde lineer Langmuir, Freundlich ve Temkin modelleri kullanılmıştır. İzoterm modellerinden elde edilen parametreler Tablo 3’te verilmiştir. Freundlich izotermi ile 25 °C sıcaklık için en yüksek korelasyon katsayısı ve en yüksek denge konsantrasyon elde edilmiştir (Kf: 0.2603, n: 1.1253).

**Tablo 3.** Adsorban ile AMX izoterm modelleri ve istatistiksel analiz sonuçları

	qe	Hesap qe	R <sup>2</sup>	ARE	RMSE	NSD	ND
Langmuir	2.09	-1.35					
	2.36	-2.99					
	3.63	-4.42	0.002	87.787	10.140	196.298	194.578
	6.16	-5.63					
	9.77	-6.65					
Freundlich	2.09	11.44					
	2.36	23.33					
	3.63	33.35	0.998	293.328	28.890	655.903	625.838
	6.16	41.63					
	9.77	48.54					
Temkin	2.09	16.29					
	2.36	19.49					
	3.63	21.09	0.647	228.606	15.639	511.180	455.908
	6.16	22.09					
	9.77	22.78					

Uygulanan izoterm modelleri, adsorpsiyonun heterojen bir yüzey üzerinde çok tabakalı şekilde gerçekleştiğine işaret etmektedir.

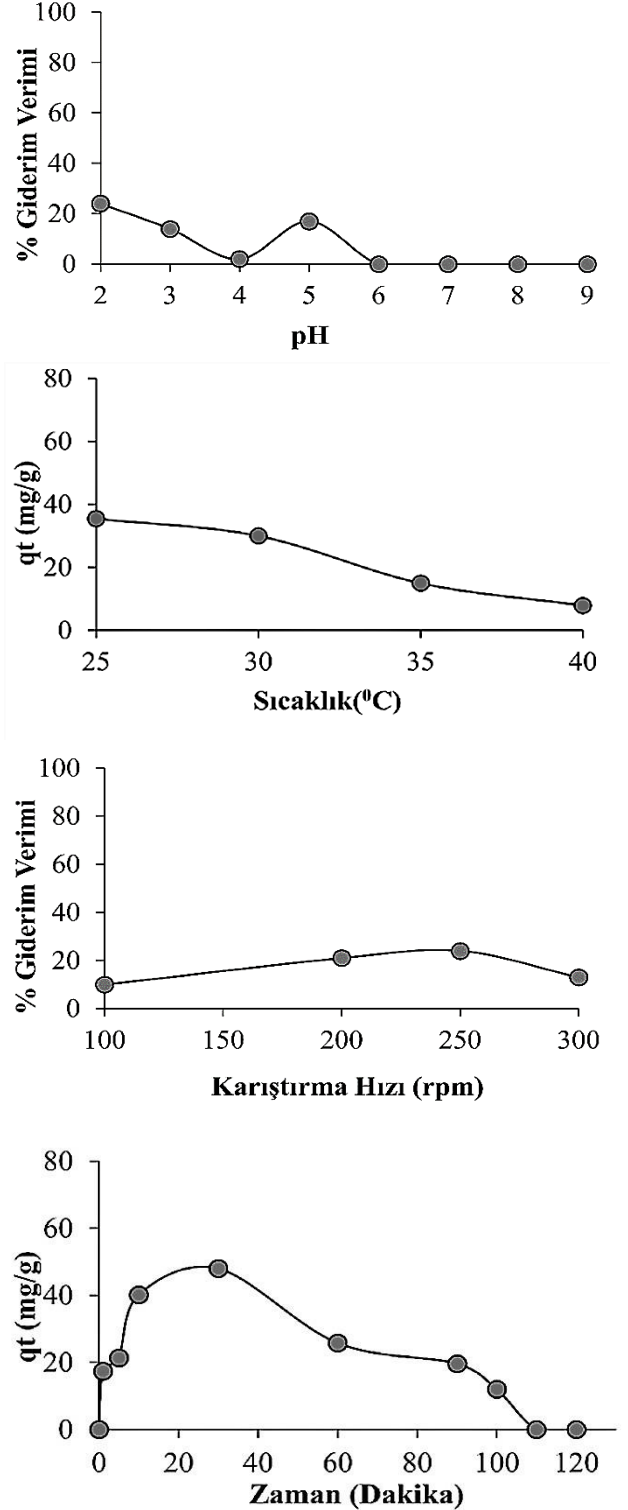
### 3.3 Fizikokimyasal parametrelerin oksidasyona etkisi

Oksidasyon çalışmalarında ortam pH’ı, sıcaklık ve oksidant konsantrasyonunun AMX ilaç etken maddesinin sucul ortamdan giderimi etkisi incelenmiştir.

#### 3.3.1 pH

Şekil 3’te AMX’in farklı pH larda oksidasyon ile giderim verimleri verilmiştir. Deneysel çalışmalarla elde edilen verilere göre, ilaç etken maddenin oksidasyonla gideriminde 0.025 ve 0.05 mM HOCl oksidant derişiminin her ikisi için de 50 °C’de optimum pH’ın 2 olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni HOCl nin pH 2-6.5 aralığında Cl<sub>2</sub>, pH 7 civarında HOCl ve OCl<sup>-</sup>, pH 7 üzeri ise, OCl<sup>-</sup> formunda

olmasıdır. Ayrıca pH ve sıcaklığa bağlı olarak iyonlaşan HOCl’in, pH 3’ün altında serbest klor reaktivitesinin yüksek olmasıdır [35]. Ayrıca temas süresi etkisi 0 ile 120 dakika arasında incelenmiş, optimum giderim verimi 60. dakikada gerçekleşmiştir.

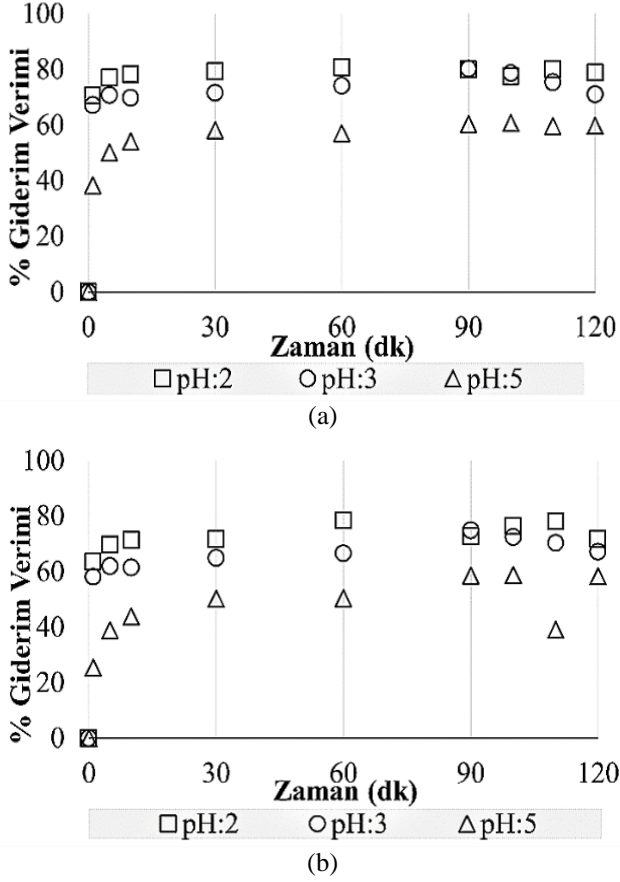


**Şekil 2.** pH, sıcaklık, karıştırma hızı ve adsorpsiyon kapasitesi (Co= 10 mg/L<sup>-1</sup>, t= 30 dak., T= 25 °C)

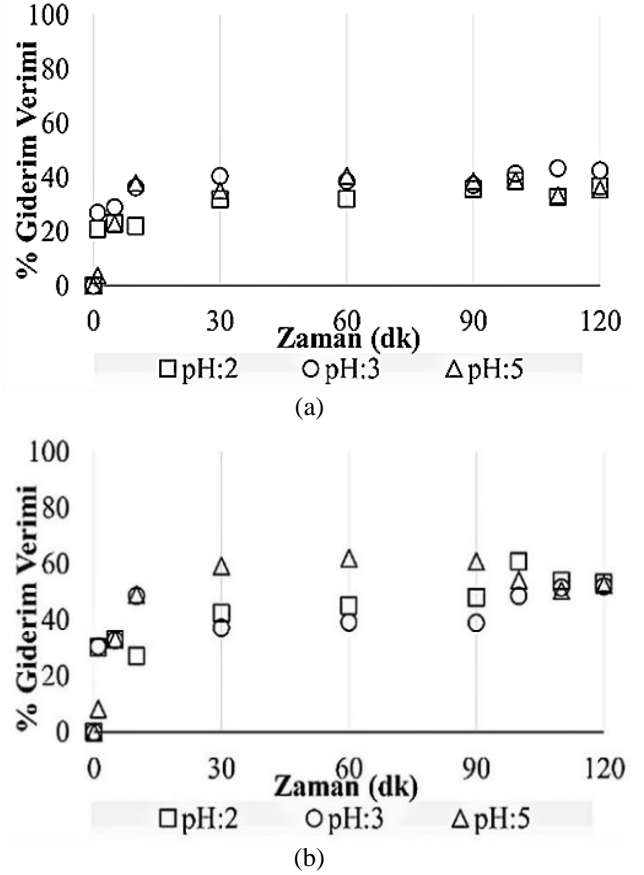


### 3.3.2 Sıcaklık ve HOCl konsantrasyonu

Oksidasyonla giderim kapasitesi (25 ve 50 °C) Şekil 3 ve 4'te görüldüğü gibi 0.025 mM HOCl'de %39'dan %79.5'e; 0.05 mM HOCl'de %40'tan %81'e yükselmiştir. AMX giderim veriminde derişimin kritik etkisi olmadığı görülmüştür.

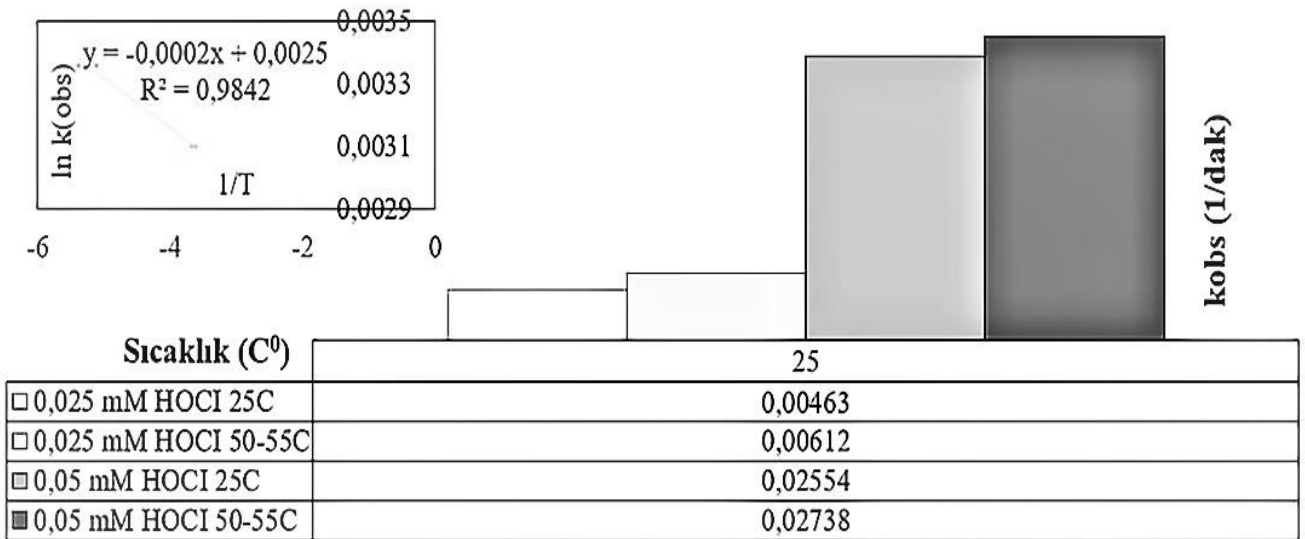


Şekil 3. Oksidasyon pH etkisi (Co= 10 mg, HOCl= 0.025 mM (a), 0.05mM (b) t= 120 dak, V= 250 rpm, T= 50 °C)



Şekil 4. Oksidasyon pH etkisi (Co= 10 mg, HOCl= 0.025 mM (a), 0.05mM (b) t=120 dak, V=250 rpm, T=25°C)

Şekil 5'te sıcaklığın oksidasyon hız sabitine olan etkisi gösterilmiştir. AMX'in HOCl ile oksidasyon prosesiyle giderimi, en iyi Pseudo first order kinetik modeli ile tanımlandığı belirlenmiştir (R<sup>2</sup>=0.984).



Şekil 5. AMX oksidasyon Pseudo-first-order kinetik model

#### 4 Sonuçlar

Bu çalışmada yeni sentezlenmiş adsorbent Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>&Tween-85@PEI ve kuvvetli oksidant HOCl'in sucul ortamda AMX giderimindeki verimleri ve bu prosesleri etkileyen fizikokimyasal parametreler incelenmiştir. Elde ettiğimiz temel sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenmiştir:

- Adsorpsiyon deneysel verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine uygunluğu analiz edilmiş ve en uygun izoterm Freundlich olduğu, ekzotermik proseste kullanılan adsorbantın AMX gideriminde yalnız başına uygulanabilir olmadığı (giderim verimi: %25) görülmüştür.
- Oksidasyon deneysel verilerinde kritik aşamanın HOCl derişimi değil, sıcaklık olduğu ve prosesin yalancı birinci derece mertebeye kinetik modele uyduğu belirlenmiştir.
- Çok düşük oksidant varlığında bile (0.025 mM HOCl) 50 °C de pH 3 'de %80'e varan AMX giderim verimi elde edilmiştir ancak; oda sıcaklığı koşullarında HOCl derişiminin belirleyici etmen olmadığı görülmüştür.
- Oksidasyon deneylerinde en yüksek verim 60. dakikada elde edilse de 10. dakikada prosesin yaklaşık %95 i tamamlandığı gözlemlenmiştir.
- Oksitetrasiklin gideriminde %98 verime sahip olan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>&Tween-85@PEI adsorbant ile, AMX gideriminde maksimum %25 giderim verimine ulaşılmıştır. AMX'in yeni adsorbantla giderilememesinin nedeninin, yapısında bulunan – S grubunun hidrofobiteyi azaltan alifatik etkisi olduğu düşünülmektedir.
- Persülfat ve potasyum permanganat gibi oksidantların sucul ortamda Siprofloksasin gibi antibiyotik ilaç etken maddelerin gideriminde yaklaşık aynı giderim verimine sahip olmaları (%90), HOCl'in daha tercih edilebilir ve uygulanabilir olduğunu göstermektedir.
- İleri oksidasyonda yaygın olarak kullanılan Ozon (2.07V), Persülfat (2.01V), Hidrojen Peroksit (1.77V) gibi oksidantlardan daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip Klor'un (1.38V) antibiyotik gideriminde yeterli verime sahip olduğu görülmüştür.
- Ülkemizde genelde ve dünyada kullanımı çok yoğun olan geniş spektrumlu AMX ilaç etken maddenin, kullanımından sonra çevreye olan olası zararlı etkilerinin azaltılması için, sucul ortamdaki gideriminde uygulanabilir farklı kombinasyondaki çalışmalara örnek teşkil edebilir.

#### Teşekkür

Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FDK-2020-10079 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

#### Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

#### Benzerlik oranı (iThenticate): %8

#### Kaynaklar

- [1] I. Anastopoulos, I. Pashalidis, A.G. Orfanos, I.D. Manariotis, T. Tatarchuk, L. Sellaoui, A. Bonilla-Petriciolet, A. Mittal, A. Núñez-Delgado, Removal of caffeine, nicotine and amoxicillin from (waste)waters by various adsorbents. A review, Journal of Environmental Management, 261, 110236, 2020. doi:10.1016/j.jenvman.2020.110236.
- [2] C. Miossec, L. Lancelot, M. Monperrus, Multi-residue analysis of 44 pharmaceutical compounds in environmental water samples by solid-phase extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry, Journal of Separation Science, 42, 1853–1866, 2019. doi:10.1002/jssc.201801214.
- [3] P.J. Phillips, S.G. Smith, D.W. Kolpin, S.D. Zaugg, H.T. Buxton, E.T. Furlong, K. Esposito, B. Stinson, Pharmaceutical formulation facilities as sources of opioids and other pharmaceuticals to wastewater treatment plant effluents, Environmental Science and Technology, 44, 4910–4916, 2010. doi:10.1021/es100356f.
- [4] J.O. Tijani, O.O. Fatoba, O.O. Babajide, L.F. Petrik, Pharmaceuticals, endocrine disruptors, personal care products, nanomaterials and perfluorinated pollutants: a review, Environmental Chemistry Letters, 14, 27–49, 2016. doi:10.1007/s10311-015-0537-z.
- [5] N. Delgado, A. Navarro, D. Marino, G.A. Peñuela, A. Ronco, Removal of pharmaceuticals and personal care products from domestic wastewater using rotating biological contactors, International Journal of Environmental Science and Technology, 16, 1–10, 2019. doi:10.1007/s13762-018-1658-2.
- [6] Yiruhan, Q.J. Wang, C.H. Mo, Y.W. Li, P. Gao, Y.P. Tai, Y. Zhang, Z.L. Ruan, J.W. Xu, Determination of four fluoroquinolone antibiotics in tap water in Guangzhou and Macao, Environmental Pollution, 15, 2350–2358, 2010. doi:10.1016/j.envpol.2010.03.019.
- [7] H. Wang, N. Wang, B. Wang, Q. Zhao, H. Fang, C. Fu, C. Tang, F. Jiang, Y. Zhou, Y. Chen, Q. Jiang, Antibiotics in Drinking Water in Shanghai and Their Contribution to Antibiotic Exposure of School Children, Environmental Science and Technology, 50(5), 2692–2699, 2016. doi:10.1021/acs.est.5b05749.
- [8] B. Petrie, R. Barden, B. Kasprzyk-Hordern, A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring, Water Research, 72, 3–27, 2015. doi:10.1016/j.watres.2014.08.053.
- [9] I. Ali, M. Asim, T.A. Khan, Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater, Journal of Environmental Management, 113, 170–183, 2012. doi:10.1016/j.jenvman.2012.08.028.

- [10] A.M. Aljeboree, A. Noor Alshirifi, Oxidative coupling of Amoxicillin using 4-Aminoantipyrine: Stability and higher sensitivity, *Journal of Physics: Conference Series*, 1294, 052001, 2019. doi:10.1088/1742-6596/1294/5/052001.
- [11] L. Liu, Q. Wang, H. Lin, R. Das, S. Wang, H. Qi, J. Yang, Y. Xue, D. Mao, Y. Luo, Amoxicillin Increased Functional Pathway Genes and Beta-Lactam Resistance Genes by Pathogens Bloomed in Intestinal Microbiota Using a Simulator of the Human Intestinal Microbial Ecosystem, *Frontiers in Microbiology*, 11, 1–14, 2020. doi:10.3389/fmicb.2020.01213.
- [12] H. Mihçioğur, Aerobik granüler aktif çamur ile bazı tıbbi ilaçların biyosorpsiyonu. Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, 2014.
- [13] F. Stuer-Lauridsen, M. Birkved, L.P. Hansen, H.-C. Lützhøft, B. Halling-Sørensen, Environmental Risk Assessment of Human Pharmaceuticals in Denmark after Normal Therapeutic Use, *Chemosphere*, 40, 783–793, 2000. doi:10.1016/S0045-6535(99)00453-1.
- [14] S.C. Council, Environmentally Classified, 2015.
- [15] H. Mihçioğur, M. Oguz, Removal of oxytetracycline and determining its biosorption properties on aerobic granular sludge, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 46, 174–182, 2016. doi:10.1016/j.etap.2016.07.017.
- [16] M. Topal, G. Uslu, E.I. Arslan Topal, E. Öbek, Antibiyotiklerin tespiti ve artırılması, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 29 (2) 185–199, 2013.
- [17] M. Homayoonfal, M.R. Mehria, Amoxicillin separation from pharmaceutical solution by pH sensitive nanofiltration membranes, *Separation and Purification Technology*, 130, 74–83, 2014. doi:10.1016/j.seppur.2014.04.009.
- [18] M. Gholami, R. Mirzaei, R.R. Kalantary, A. Sabzali, F. Gatei, Performance evaluation of reverse osmosis technology for selected antibiotics removal from synthetic pharmaceutical wastewater, *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 9, 10–12, 2012. doi:10.1186/1735-2746-9-19.
- [19] E.M. Cuerda-Correa, M.F. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview, *Water*, 12(1), 102, 2020. doi:10.3390/w12010102.
- [20] X. Wang, A. Wang, J. Ma, Visible-light-driven photocatalytic removal of antibiotics by newly designed C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-graphene nanocomposites, *Journal of Hazardous Materials*, 336, 81–92, 2017. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.04.012.
- [21] M.L. Tran, C.C. Fu, R.S. Juang, Removal of metronidazole and amoxicillin mixtures by UV/TiO<sub>2</sub> photocatalysis: an insight into degradation pathways and performance improvement, *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 11846–11855, 2019. doi:10.1007/s11356-019-04683-4.
- [22] H. Çağlar Yılmaz, E. Akgeyik, S. Bougarrani, M. El Azzouzi, S. Erdemoğlu, Photocatalytic degradation of amoxicillin using Co-doped TiO<sub>2</sub> synthesized by reflux method and monitoring of degradation products by LC–MS/MS, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 41, 414–425, 2020. doi:10.1080/01932691.2019.1583576.
- [23] R. Kıdak, Ş. Doğan, Medium-high frequency ultrasound and ozone based advanced oxidation for amoxicillin removal in water, *Ultrasonics Sonochemistry*, 40, 131–139, 2018. doi:10.1016/j.ultsonch.2017.01.033.
- [24] D. Balarak, F.K. Mostafapour, E. Bazrafshan, T.A. Saleh, Studies on the adsorption of amoxicillin on multi-wall carbon nanotubes, *Water Science and Technology*, 75, 1599–1606, 2017. doi:10.2166/wst.2017.025.
- [25] D.R. Lima, E.C. Lima, C.S. Umpierrez, P.S. Thue, G.A. El-Chaghaby, R.S. da Silva, F.A. Pavan, S.L.P. Dias, C. Biron, Removal of amoxicillin from simulated hospital effluents by adsorption using activated carbons prepared from capsules of cashew of Para, *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 16396–16408, 2019. doi:10.1007/s11356-019-04994-6.
- [26] C. Zwiener, Occurrence and analysis of pharmaceuticals and their transformation products in drinking water treatment, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387, 1159–1162, 2020. doi:10.1007/s00216-006-0818-2.
- [27] L. Molina-García, A. Ruiz-Medina, M.L. Fernández-De Córdoba, A novel multicommuted fluorimetric optosensor for determination of resveratrol in beer, *Talanta*, 83, 850–856, 2011. doi:10.1016/j.talanta.2010.10.033.
- [28] S. Sarıbuğa, Manyetik nanopartiküllerin analitik incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, 2014.
- [29] D. Öztürk, H. Mihçioğur, Production of innovative magnetic adsorbent Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PEI@Tween 85 and removal of oxytetracycline from aqueous media, *Separation Science and Technology*, 1–13, 2021. doi:10.1080/01496395.2021.1962911.
- [30] Z.Y. Lu, Y.L. Ma, J.T. Zhang, N.S. Fan, B.C. Huang, R.C. Jin, A critical review of antibiotic removal strategies: Performance and mechanisms, *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101681, 2020. doi:10.1016/j.jwpe.2020.101681.
- [31] S.E. Moradi, Highly efficient removal of Amoxicillin from water by magnetic graphene oxide adsorbent, *Univ*, 60(74), 41–48, 2015.
- [32] I. Anastopoulos, I. Pashalidis, A.G. Orfanos, I.D. Manariotis, T. Tatarchuk, L. Sellaoui, A. Bonilla-Petriciolet, A. Mittal, A. Núñez-Delgado, Removal of caffeine, nicotine and amoxicillin from (waste)waters by various adsorbents. A review, *Journal of Environmental Management*, 261, 2020. doi:10.1016/j.jenvman.2020.110236.
- [33] C. Homsirikamol, N. Sunsandee, U. Pancharoen, K. Nootong, Synergistic extraction of amoxicillin from aqueous solution by using binary mixtures of Aliquat 336, D<sub>2</sub>EHPA and TBP, *Separation and Purification*

- Technology, 162, 30–36, 2016. [doi:10.1016/j.seppur.2016.02.003](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.02.003).
- [34] E. Tümay Özer, Aktif karbon ile sulu çözeltilerden Amoksisilin giderimi: Kinetik ve denge çalışmaları, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 833–839, 2020. [doi:10.31590/ejosat.697040](https://doi.org/10.31590/ejosat.697040).
- [35] N. Rafiei, A. Fatehizadeh, M. Mehdi, H. Reza, A. Ebrahimi, E. Taheri, T.M. Aminabhavi, Application of UV / chlorine processes for the DR83 : 1 degradation from wastewater : Effect of coexisting anions, *Journal of Environmental Management*, 297, 113349, 2021. [doi:10.1016/j.jenvman.2021.113349](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113349).

