**Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi**
Afyon Kocatepe University – Journal of Science and Engineering
**https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

**e-ISSN: 2149-3367**
**DOI: https://doi.org/10.35414/akufemubid.1499440**
AKÜ FEMÜBİD **25** (2025) 035701 (647-657)
AKU J. Sci. Eng. **25** (2025) 035701 (647-657)

# Sulu Çözeltilerden Amoksisilin Adsorpsiyonuna Yönelik Amin Fonksiyonel Silika Aerojel Sentezi ve Karakterizasyonu

***Makale Bilgisi / Article Info***
Alındı/Received: 11.06.2024
Kabul/Accepted: 05.12.2024
Yayımlandı/Published: 10.06.2025

## Synthesis and Characterization of Amine Functional Silica Aerogel for Adsorption of Amoxicillin from Aqueous Solutions

**Selay SERT ÇOK***

*Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 35100, İzmir- Türkiye*

*© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License*

**Öz**

Son yıllarda kontrolsüz antibiyotik salınımının neden olduğu su kirliliği sucul yaşam için ciddi bir tehdit haline geldiğinden, bu çalışmada, yüksek eko toksisiteye sahip β-lactam sınıfı bir antibiyotik olan amoksisilin moleküllerini sudan uzaklaştırmak için amin işlevsel silika aerojel bir adsorban geliştirilmiştir. Geliştirilen adsorban maliyet ve enerji yoğun sentez yöntemleri kullanılmadan, herhangi bir katalizör ilavesi olmaksızın, tek-aşamalı basit bir sol-jel yöntemiyle ortam koşullarında üretilmiştir. Aerojelin amin işlevselliği üç fonksiyonlu bir aminosilan olan 3-Aminopropiltrimetoksisilan'ın sol-jel sistemine eş-jelleşme yaklaşımı izlenerek dahil edilmesiyle sağlanmıştır. Sentezlenen aerojelin fizikokimyasal ve mikroyapısal özellikleri IR-spektrofotometri, taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve $N_2$ porozimetre analizleri ile açığa çıkarılmıştır. Karakterizasyon bulguları silika yüzeyindeki amin işlevselliğini kanıtlamış ve üretilen aerojelin son derece düşük yoğunluğa ($\rho$=0.17 g/cm$^3$), yüksek gözenekliliğe ($\phi$=88%) ve gelişmiş bir mezogözenekli yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Aerojelin adsorpsiyon özellikleri kesikli-sorpsiyon deneyleriyle incelenmiştir. Sonuçlar denge ve kinetik verilerin sırasıyla Langmuir ve sözde-ikinci mertebe kinetik modellerine uygunluk gösterdiğini doğrulamıştır. Optimum işletme koşullarda ($C_i$=100 ppm, $m_{ads}/V_{soln}$=1, pH=6) denge kapasitesi 55.7 mg/g olarak kaydedilmiştir. Sentezlenen aerojel aynı zamanda en az beş döngü boyunca tekrarlanabilir kullanıma uygunluk göstermiştir. Gelişmiş silika ağ yapısının eşlik ettiği zengin amin fonksiyonelliği, üretilen adsorbanın rekabetçi bir adsorpsiyon performansına sahip olmasını sağlamıştır.

***Anahtar Kelimeler:*** *Amin fonksiyonel silika aerojel; Sol-jel; Adsorpsiyon; Antibiyotik giderimi; Amoksisilin.*

**Abstract**

Since water pollution caused by uncontrolled antibiotic release has become a serious threat to aquatic life in recent years, in this study, an amine-functional silica aerogel adsorbent was developed to remove amoxicillin molecules, a β-lactam class antibiotic with high ecotoxicity, from water. The developed adsorbent was synthesized under ambient conditions by a simple one-step sol-gel method without using costly and energy-intensive synthesis methods and without any catalyst addition. The amine functionality of the aerogel was achieved by incorporating 3-Aminopropyltrimethoxysilane, a trifunctional aminosilane, into the sol-gel system following a co-gelation approach. The physicochemical and microstructural properties of the aerogel were revealed by IR-spectrophotometry, scanning electron microscopy and $N_2$ porosimetry analyses. Characterization findings proved the amine functionality on the silica surface and showed that the produced aerogel had extremely low density ($\rho$=0.17 g/cm$^3$), high porosity ($\phi$=88%) and a well-developed mesoporous structure. The adsorption properties of the aerogel were investigated by batch-sorption experiments. The results confirmed that the equilibrium and kinetic data fit the Langmuir and pseudo-second-order kinetic models, respectively. Under optimum operating conditions ($C_i$=100 ppm, $m_{ads}/V_{soln}$=1, pH=6) the equilibrium capacity was recorded as 55.7 mg/g. The synthesized aerogel also demonstrated good regenerative properties for at least five cycles.

***Keywords:*** *Amine functional silica aerogel; Sol-gel; Adsorption; Antibiotic removal; Amoxicillin.*

## 1. Giriş

Antibiyotikler, insanlarda ve hayvanlarda viral, mikrobiyal enfeksiyon semptomlarını tedavi etmek için yaygın olarak kullanılan farmasötik bileşiklerdir. Artan küresel nüfus ile tıbbi ve veterinerlik uygulamalarında antibiyotik kullanımındaki yoğun artış ve bu bileşenlerin tam metabolize edilememesi çevre suyunda giderek artan bir antibiyotik kirliliğine sebep olmaktadır (Biswal ve Balasubraminian 2022). Antibiyotiklerin kararlı yapıları su kütlelerinde biyolojik birikime neden olur ve düşük derişimlerde bile olsa antibiyotiklere uzun süreli maruziyet, halk sağlığını ciddi şekilde tehdit eden antibiyotiğe dirençli viral veya bakteriyel genlerin (ARG) oluşmasına neden olabilir (Yu vs 2021). Dünya Sağlık Örgütü, ARG'lerin oluşumunu bu yüzyılın en önemli halk sağlığı sorunlarından biri olarak kabul etmiştir. Buna

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Selay SERT ÇOK e-posta/e-mail: selay.sert@ege.edu.tr

sebep olan makrolid, penisilin, tetrasiklin ve kinolon antibiyotik grupları yeni çevresel kirleticiler (emerging pollutants) olarak atfedilmektedirler (Kovalakova vd. 2020). Amoksisilin birçok enfeksiyonun tedavisinde sıklıkla kullanılan beta-laktam ailesine ait penisilin grubu bir antibiyotiktir (Moussavi vd. 2013; de Franco vd. 2017). Penisilin sınıfı ve aminopenisilin altsınıfına ait bu yarı sentetik antibiyotik, anhidrit, sodyum ve trihidrat olmak üzere üç farklı formda bulunur. Amoksisilin, suda, etanol veya metanolde düşük çözünürlüğe sahipken, hidroksit alkali çözeltilerde yüksek çözünürlüğe sahiptir. Erime noktası 194°C'dir ve üç adet fonksiyonel grubundan kaynaklanan üç ayrışma sabitine ($pKa_1$: 2,4 (karboksilik asit), $pKa_2$: 7,4 (amin) ve $pKa_3$: 9,6 (fenol)) sahiptir (de Marco et al., 2017).

Ekosistemlerde biyolojik birikimin önlenmesi açısından ortadan kaldırılması yüksek öncelikli sınıfa ait olan bu farmasötik kirleticinin sulu ortamlardan giderimine yönelik ileri oksidasyon, membran ayırma, foto-katalitik bozunma, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi birçok arıtma yöntemi mevcuttur. Bu yöntemler arasından adsorpsiyon, daha az atık oluşumu hem kesikli hem de sürekli arıtma yöntemlerine uygunluk, düşük kirletici konsantrasyon seviyelerinde uygulanabilirlik, rejenerasyon ve yeniden kullanım imkânı, işletme kolaylığı ve düşük sermaye ve işletim maliyeti gibi farklı avantajları sebebiyle öne çıkmaktadır (Güzel vd. 2021). Bugüne kadar antibiyotik adsorpsiyonu için karbon bazlı malzemeler, polimerler ve reçineler, metal-organik çerçeveler, killer ve mineraller gibi çeşitli adsorbanlar araştırılmıştır (Lu vd. 2020). Bununla birlikte, bu adsorbanların nispeten yüksek fiyat, kolay polimerizasyon ve ikincil kirlilik gibi dezavantajları, alternatif adsorbanlar araştırılmasını gerekli kılmaktadır (Yu vd. 2021).

Günümüzde olağanüstü nano gözenekli yapıları ile silika aerojeller, çeşitli kirleticilerin sudan etkin bir şekilde uzaklaştırılması işlemlerinde adsorban olarak büyük bir ilgi görmektedir (Ganesamoorthy vd. 2021). Silika aerojellerin sahip oldukları gelişmiş açık gözenekli ağ yapısı, uyarlanabilir yüzey özellikleri ve kontrol edilebilir hidrofobiklikleri bu malzemeleri atık su arıtımı uygulamalarında eşsiz bir aday haline getirmiştir (Abedpour vd. 2023). Silika aerojellerin şimdiye kadar, atık sulardan yağ ve organik çözücü, boya, ağır metal giderimi gibi birçok çevresel ıslah uygulamasında adsorban malzeme olarak etkinliği kanıtlanmış olsa da bu malzemelerin sulu çözeltilerden antibiyotik, özellikle amoksisilin, giderim performanslarını araştıran çalışmalar oldukça nadirdir. Var olan sınırlı çalışmalar ise amorf silika yapılarından ziyade düzenli gözenekli silika nanoparçacıkların kullanıldığı adsorpsiyon süreçleri üzerinedir (Elnazer vd. 2024). Halbuki silika aerojellerin farklı boyut aralıklarında gözenekler içeren gelişmiş nanoyapıları ve hedefe özgü işlevselleştirilebilme özellikleri onları sulu çözeltilerden amoksisilin gideriminde umut vadeden adsorbanlar haline getirmektedir. Sol-jel kimyasının çok yönlülüğü sayesinde silika yüzeyi ile hedef kirletici molekül arasındaki etkileşimler, farklı yüzey fonksiyonel gruplarının eklenmesiyle geliştirilebilir.

Amin fonksiyonel grubunun sahip olduğu yüksek nükleofil yapı ve kompleks oluşturabilme yeteneği, organik grupların adsorpsiyonunda bu yapılara yüksek adsorpsiyon yeteneği kazandırmaktadır (Cashin et al., 2018; Da'na, 2017; Fujiki et al., 2015; Khan Rind et al., 2024; Naseer, 2024). Bu nedenle adsorpsiyon temelli ayırma uygulamalarında, silika aerojellere amin fonksiyonel gruplarının ilavesi, geniş çapta araştırılmış ve birçok organik maddenin (örn. organik) boyalar, fenolik bileşikler) ve inorganik kirleticiler (örneğin ağır metaller) gideriminde etkinliği kanıtlanmış bir yöntemdir (Barczak 2019). Buna karşın, amin fonksiyonlu silika adsorbanların ilaç veya biyomolekülleri adsorplama yeteneği literatürde yeterince değerlendirilmemiştir. Amin modifiyeli silika yapılarının antibiyotik gideriminde, özellikle amoksisilin grubu antibiyotiklerin gideriminde kullanıldığı çalışmalar ise yok denecek kadar azdır. Lu ve ark. küresel düzenli gözenekli MCM-41 silika adsorbanı diamin içerikli yapılarla işlevselleştirmiş ve bu adsorbanın siprofloksasin tipi antibiyotik gideriminde kullanımını incelemiştir. Elde edilen sonuçlar amin işlevselliğin modifiye edilmemiş silika adsorbana göre antibiyotik tutma kapasitesini iki kat arttırdığını ($q_{max}$= 139 mg/g) göstermiştir (Lu vd. 2020). Başka bir çalışmada ise Rumman ve ark. yine MCM-41 tipi mezogözenekli silika tutuculardа amin işlevselliğinin siprofloksasin adsorpsiyon performansına etkisini incelemiş ve silikalara sentezden sonra kimyasal aşılama yoluyla amin gruplarının ilavesiyle elde edilen malzemenin maksimum adsorpsiyon kapasitesini 164 mg/g olarak kaydetmişlerdir (Abu Rumman vd. 2021). Yeni bir çalışmada ise Mohseni-Bandpei ve ark. ponzataşından türetilmiş silika aerojel nanomalzemelerinde sentez sonrası amin aşılamasının sefiksim türü antibiyotiklerin giderimindeki etkisini kesikli ve sürekli deneylerle araştırmış ve amin aşılanmış adsorbanların denge adsorpsiyon kapasitesini kesikli sistemde 19 mg/g ve sürekli sistemde 27 mg/g olarak raporlamışladır (Mohseni-Bandpei vd. 2023). Aynı yazarlar başka bir çalışmalarında ise yine ponzataşı türevli silika aerojellere sentez sonrası amin aşılaması yaparak elde edilen tutucunun ibuprofen giderimine etkisini incelemiş ve optimum adsorpsiyon koşullarında

malzemenin maksimum adsorpsiyon kapasitesini 39 mg/g olarak bulmuşlardır (Mohseni-Bandpei vd. 2020). Sözü edilen tüm çalışmalarda silika yüzeyine amin işlevselliğin ilavesi sentez sonrası kimyasal aşılama yoluyla gerçekleştirilmiştir. Sentez sonrası aşılama yaklaşımı literatürde sıklıkla kullanılan bir yöntem olsa da genellikle düşük işlevsellik derecesi, yoğun çözgen kullanımı, meşakkatli ve zaman alıcı yıkama adımları gibi dezavantajları da beraberinde getirmektedir. Öte yandan amin içerikli silanların silika aerojel yapısına sentez sırasında ilave edildiği eş-jelleşme yaklaşımı, seçilen organosilanların silika iskeletine sol-jel reaksiyonları sırasında bağlanması sayesinde yüksek fonksiyonellik imkanı sunan ve zaman-maliyet etkin bir yöntemdir.

Gerçekleştirilen bu çalışma, sulu ortamdan adsorpsiyon yoluyla amoksisilin giderimine yönelik amin fonksiyonel silika aerojel adsorbanların geliştirilmesini amaçlamaktadır. Bu kapsamda silika temelli aerojel, geleneksel bir silika başlatıcısı olan tetraetilortosilikat ile amin fonksiyonel bir silan olan 3-aminopropiltrietoksisilan ve metil fonksiyonel bir diğer organosilan olan metiltrimetoksisilan'ın birlikte jelleştirilmesi yoluyla, tek-adımlı basit bir sol-jel stratejisi izlenerek ortam koşullarında sentezlenmiştir. Sentezlenen aerojelin fizikokimyasal ve morfolojik özellikleri IR spektrofotometrisi, taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve nitrojen porozimetrisi analizleriyle karakterize edilmiştir. Üretilen malzemenin sulu çözeltilerden amoksisilin tipi antibiyotik gideriminde kullanımı kesikli adsorpsiyon kinetik ve denge deneyleriyle incelenmiştir. Kirletici başlangıç derişimi, adsorban dozajı ve çözelti pH'ı ve temas süresi gibi çeşitli çalışma parametreleri altında hazırlanan aerojelin amoksisilin giderim verimi ve tutma kapasitesi araştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. *Materyal*

Çalışmada silika başlatıcı olarak tetraetilortosilikat (TEOS, %99), metiltrimetoksisilan (MTMS, 95%) ve 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES, 98%), çözgen olarak ise etanol, n-hekzan ve deiyonize su kullanılmıştır. Hedef kirletici olarak (2S,5R,6R)-6-{[(2R)-2-Amino-2-(4-hidroksifenil)asetil]amino}-3,3-dimetil7-okso-4-tiya-1-azabisiklo [3.2.0]heptan-2-karboksilik asit (Amoksisilin, %98) antibiyotik seçilmiştir. Tüm kimyasallar Merck'ten temin edildi ve ek saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

### 2.2. *Metot*

Tipik adsorban sentezinde APTES ortam koşullarında etanol ve su varlığında 16 saat boyunca herhangi bir katalizör ilavesi olmaksızın hidrolize edilmiş, daha sonra karışıma TEOS eklenerek elde edilen sol 30 dk daha karıştırılmıştır. Çözelti içerisinde APTES/TEOS molar oranı 3/7 olarak ayarlanmış, karışımdaki toplam Si miktarının toplam çözgen miktarına molar oranı ise toplam Si/EtOH/$H_2O$ = 1/16/10 olarak belirlenmiştir. TEOS ilavesinden sonra çözelti pH'ı 7 olarak kaydedilmiş ve karışım ortamda jelleşmeye bırakılmıştır. Bir saat içerisinde örnek tamamen jelleşmiştir. Jelleşmeden sonra ıslak jel bir gün boyunca kendi kabında yaşlandırmaya bırakılmış, yaşlandırılan jel 24 saatlik periyodlarla iki kez hekzanla yıkanmıştır. Son adım olarak ıslak jel gece boyunca 80°C'lik etüvde kurutulmuştur.

### 2.3 *Karakterizasyon*

Potansiyel bir adsorbanın gözenek ve yüzey özellikleri o malzemenin adsorplama yeteneği üzerinde belirleyici faktörler olduğundan, sentezlenen aerojel kimyasal, morfolojik yapı ve gözenek özelliklerini açısından karakterize edilmiştir. Üretilen aerojelin yığın yoğunluğu ($\rho_b$) kurutma işleminden sonra elde edilen kütle-hacim oranlarından hesaplanmış ve buna karşılık gelen gözeneklilik değeri Denklem.1 kullanılarak bulunmuştur:

$$\%\, Gözeneklilik = \left(1 - {}^{\rho_b}/_{\rho_s}\right) \times 100 \qquad (1)$$

Bu denklemde $\rho_s$ silika iskeletinin yoğunluğunu temsil eder ve bu çalışmada olduğu gibi amin modifiye edilmiş silika omurgası için, değeri literatüre uygun olarak 2.30 g/cm$^3$ olarak alınmıştır (Li et al., 2020). Malzemenin kimyasal yapılanması PERKIN ELMER Spectrum-100 FTIR spektrofotometresinde 500-4000 cm$^{-1}$ dalga boyu aralığında incelenmiştir. Aerojelin morfolojik özellikleri SEM analizi ile açığa çıkarılmıştır. Analiz düşük vakum altında 7,5 kV hızlanma voltajıyla çalışan Thermo Scientific Apreo S (Thermo Fisher Scientific, ABD) cihazında gerçekleştirilmiştir ve mikrograflar 100000 büyütme oranında elde edilmiştir. Üretilen malzemenin gözenek özellikleri ise Quantachrome Autosorb-6 gözenek analiz cihazı kullanılarak $N_2$ adsorpsiyonu yoluyla analiz edilmiştir. Ölçümlerden önce üretilen aerojel 120°C'de 12 saat süreyle vakum altında gaz giderim işlemine tutulmuş ve adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri 77 K'de elde edilmiştir. Aerojelin görünür yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, mikro gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı gibi gözenek parametreleri, Brunauer–Emmett–Teller (BET), Barrett–Joyner–Halenda (BJH) ve Dubinin-Radushkevich yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir.

### 2.4. *Adsorpsiyon Çalışmaları*

Sentezlenen amin modifiyeli aerojelin amoksisilin kirleticisi üzerindeki denge ve kinetik adsorpsiyon davranışını aydınlatmak için bir dizi kesikli adsorpsiyon deneyi gerçekleştirilmiştir. Tipik bir kesikli denge

deneyinde, değişen başlangıç derişimlerine (5-125 ppm) sahip belirli miktarda adsorban ve amoksisilin çözeltisi, 50 ml'lik bir erlenmeyer kullanılarak ortam koşulları altında 24 saat boyunca 250 rpm'de karıştırılmıştır. Denge deneyleri sırasında çözeltilerin pH'ı nötr pH'ta (pH ~5-6) tutuldu. 24 saatlik temastan sonra adsorbanlar, 0,22 µm şırınga filtresiyle filtrasyon yoluyla çözeltiden ayrılmıştır. Daha sonra süpernatan çözeltisinin konsantrasyonu, 230 nm dalga boyunda UV-Vis Spektrofotometre (Shimadzu-UV 1800) ile belirlendi. Sonuçların güvenilirliği için deneyler üç kez tekrarlanmıştır. Optimum çalışma koşullarını belirlemek için adsorban dozajının ($m_{ads}/V_{soln}$= 0.5, 1, 1.5) ve pH'ın (2-12) aerojelin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi de test edilmiştir. Bu deneylerde başlangıç amoksisilin derişimi ve adsorpsiyon süresi sırasıyla 100 ppm ve 24 saat olarak ayarlandı ve çözeltilerin pH'ı 0,2 M HCl veya 0,5 M $NH_4OH$ kullanılarak ayarlanmıştır.

Kinetik deneyler, optimum çalışma koşullarında (başlangıç amoksisilin derişimi: 100 ppm, adsorpsiyon dozajı ($m_{ads}/V_{soln}$): 1, çözelti pH: 6) farklı zaman aralıklarında (15-1440 dakika) gerçekleştirilmiştir. Her deneyden sonra adsorbanın denge adsorpsiyon kapasitesi ($q_e$) ve giderim verimliliği ($R\%$) sırasıyla Denklem 2 ve Denklem 3'e göre hesaplanmıştır:

$$q_e(mg/g) = \frac{(C_0 - C_e)V}{m_{ads}} \quad (2)$$

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

Bu denklemde $C_0(mg/L)$ ve $C_e\,(mg/L)$ sırasıyla başlangıç ve denge amoksisilin konsantrasyonu, $V\ (L)$ antibiyotik çözeltisinin hacmi ve $m_{ads}\ (g)$ kullanılan aerojel miktarıdır. Amin modifiye silika aerojel ve amoksisilin molekülleri arasındaki adsorptif etkileşim ve adsorpsiyon mekanizması hakkında daha fazla bilgi edinmek için adsorbanların tutma davranışı farklı denge izotermi ve kinetik modelleri analiz edilmiştir. Denge adsorpsiyon deneylerinde adsorbanların adsorpsiyon mekanizması Langmuir ve Freundlich denge izoterm modellerine göre incelenmiştir. Model denklemlerin doğrusallaştırılmış hali Denklem 4 ve 5' de verilmiştir.

Langmuir izoterm modeli:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m + K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

Freundlich izoterm modeli:

$$lnq_e = lnK_F + \frac{1}{n} ln\ C_e \quad (5)$$

Bu denklemlerde, $q_m(\ mg/g)$ maksimum adsorpsiyon kapasitesi, $C_e\ (mg/L)$ denge amoksisilin derişimi, $K_L\ (L/mg)$ Langumir denge sabiti, $K_F\ (mg/g)$ Freundlich denge sabiti, n ise heterojenlik faktörü adı verilen ampirik bir sabittir.

Temas süresinin antibiyotik adsorpsiyon sürecine etkisi, farklı zaman aralıklarında (15-1440 dakika) gerçekleştirilen kinetik çalışmalarla incelenmiş, adsorpsiyon prosesini yöneten mekanizmaları değerlendirmede deneysel verilerle eşleştirmek üzere üç kinetik model (sözde birinci mertebe, sözde ikinci mertebe, tanecik içi difüzyon) kullanılmıştır. Modellere ait denklemler aşağıda verildiği gibidir. Sözde birinci mertebe kinetik hız modeli (Pseudo-first order kinetic model):

$$\ln(\ q_e - q_t) = lnq_t - \ k_1\ t \quad (6)$$

Sözde ikinci mertebe kinetik hız modeli (Pseudo-first order kinetic model):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

Tanecik içi difüzyon modeli (Intraparticle diffusion model):

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (8)$$

burada $q_e\ (mgg^{-1})$ denge adsorpsiyon kapasitesini, $q_t(mgg^{-1})\ \ t$ anındaki adsorpsiyon kapasitesini, $k_1$ $(min^{-1})$ sözde birinci mertebe hız sabitini, $k_2$ $(g\ mg^{-1}\ min^{-1})$ sözde ikinci mertebe hız sabitini, $k_{int}\ (mg\ g^{-1}\ min^{-1/2})$ denklem hız sabitini ve C ise sınır tabakasının kalınlığı ile ilgili bir model sabitini göstermektedir.

### 2.5. Rejenerasyon Çalışması

Sentezlenen adsorbanın yeniden kullanılabilirliğinin araştırılması adsorpsiyon sürecinin sürekliliği açısından önemlidir (Abu Rumman et al., 2021; Lu et al., 2020; Pandey et al., 2021; G. Tian et al., 2024). Çalışmada üretilen amin modifiyeli aerojelin rejenerasyon yeteneğini ortaya çıkarmak için eluent olarak 0,2 M HCl çözeltisinin kullanıldığı adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsel çalışmaları da yürütülmüştür. Desorpsiyon deneyleri, 0.2 mg amoksisilin yüklü adsorbanın, ortam koşulları altında 180 dakika boyunca 20 ml eluent çözeltisi ile temas ettirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Süspansiyonun santrifüjlenmesinden sonra süpernatanın konsantrasyonu UV-Vis Spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Her desorpsiyon deneyinden sonra aerojel, bir sonraki döngüden önce pH=6 olana kadar deiyonize su ile yıkanmıştır. Daha sonra her döngüdeki desorpsiyon kapasitesi ($q_{e,des}$) aşağıda verilen denklemle hesaplanmıştır:

$$q_{e,des}(mg/g) = \frac{C_f \times V_{eluent}}{m_{\text{yüklü aerojel}}} \quad (9)$$

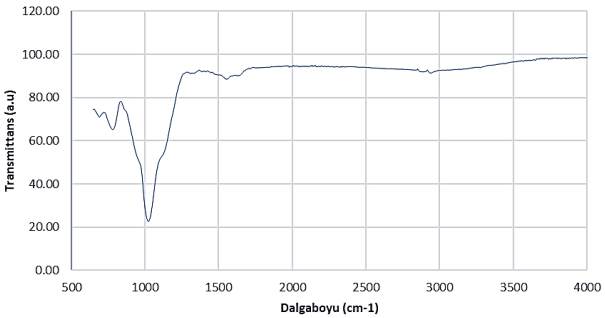
burada $V_{eluent}$ $(L)$, $m_{yüklü\ aerojel}$ (mg) ve $C_f$ (mg / L), sırasıyla eluent çözeltisinin hacmini, amoksisilin yüklü aerojelin miktarını ve eluent çözeltisinde ölçülen amoksisilin derişimini temsil etmektedir.

## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1. *Karakterizasyon Bulguları*

#### 3.1.1. *Kimyasal Özellikler*

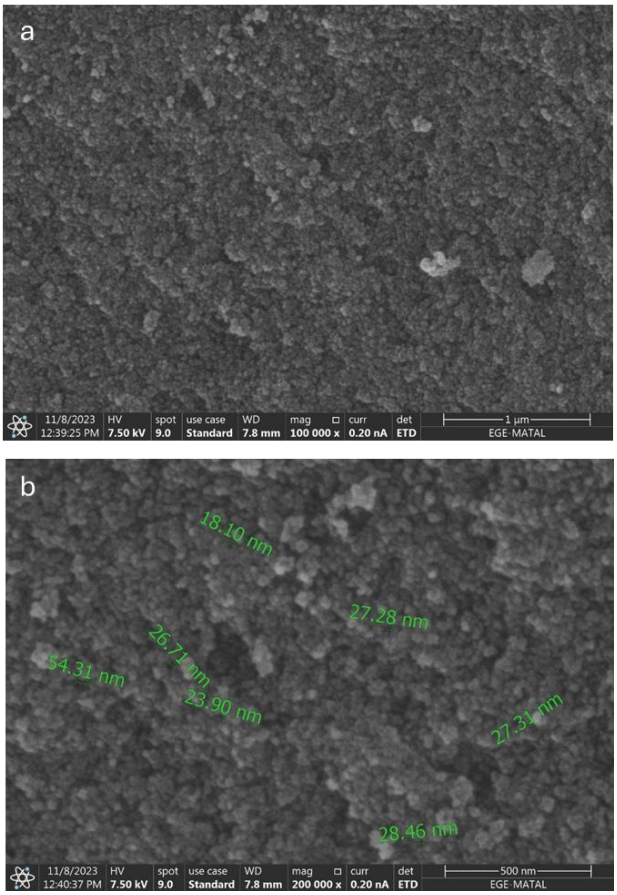
Amin fonksiyonel silika aerojelin kimyasal tanımlaması FTIR analizi ile yapılmış ve elde edilen spektrum Şekil.1'de gösterilmiştir. Spektrumda 1000-1050 $cm^{-1}$ dalga boyu aralığında görünen güçlü sinyaller siloksan bağlarının asimetrik gerilme titreşiminden kaynaklanmakta ve üç boyutlu silika ağ yapısını doğrulamaktadır. 694 $cm^{-1}$ dalga boyunda beliren sinyal silika iskeletini oluşturan Si-O bağlarının simetrik bükülme titreşim moduna, 808 $cm^{-1}$ dalga boyu civarında gözlenen net sinyal simetrik Si-O-Si titreşimine, 1100 $cm^{-1}$ dalga boyu civarında geniş omuz olarak ortaya çıkan sinyal ise, Coulomb etkileşimlerinden kaynaklanan Si-O-Si bağlarının çapraz titreşim moduna atfedilebilir (Lu vd. 2020). 1275-1485 $cm^{-1}$ arasındaki dalga boylarına yakın gözlenen sinyaller, C-N bağının farklı titreşim modlarına, 1465–1642 $cm^{-1}$ ortaya çıkan belirgin sinyaller N–H grubunun bükülme titreşimine atfedilir (Abu Rumman vd. 2021). 1640 $cm^{-1}$ ve 2890 $cm^{-1}$'de elde edilen daha zayıf sinyaller de sırasıyla N-H deformasyon moduna ve N-H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Zhang vd. 2023). Tüm bu karakteristik sinyaller, sentezlenen aerojeldeki başarılı amin işlevselliğini doğrular niteliktedir.




**Şekil 1.** Amin fonksiyonel aerojelin FTIR spektrumu

#### 3.1.2. *Morfolojik Özellikler*

Sentezlenen aerojelin 100000 ve 200000 büyütme oranlarında elde edilmiş SEM mikrografları küresel silika taneciklerinin yığın agregasyonundan oluşan iyi dağılmış gözenekli bir yapıyı işaret etmektedir. Silika parçacıkları, ağın her yerine neredeyse homojen dağılmış ve genel olarak 20-50 nm boyutunda gözenekler oluşturacak şekilde kümeler halinde paketlemiştir. Yalnızca TEOS türevli silika aerojel yapılarındaki tipik zincir-benzeri morfoloji yerine parçacık kümeli ağ yapısı, APTES türevli silika aerojellerin sıklıkla gözlenen bir karakteristiğidir (Mohseni-Bandpei et al., 2020; Zarrabi, 2023). Küresel ve ince silika tanelerinden oluşan bu çok gözenekli gelişmiş yapı, üretilen malzemenin düşük yoğunluk (0,172 g/$cm^3$) ve yüksek gözeneklilik (%92) değerlerine sahip olmasına olanak sağlamıştır. Amin modifiyeli silika yapıları üzerine literatürde yer alan çalışmalar genellikle daha yüksek yığın yoğunluğu ve daha düşük gözeneklilik raporlamışlardır (Capadona et al., 2006; Randall et al., 2011; Zhang et al., 2023). Dolayısıyla, çalışmada elde edilen bu değerler özellikle literatürdeki ortam koşullarında sentezlenen amin ilaveli silika sistemleriyle kıyaslandığında oldukça ümit vaat edicidir (Vareda et al., 2020).

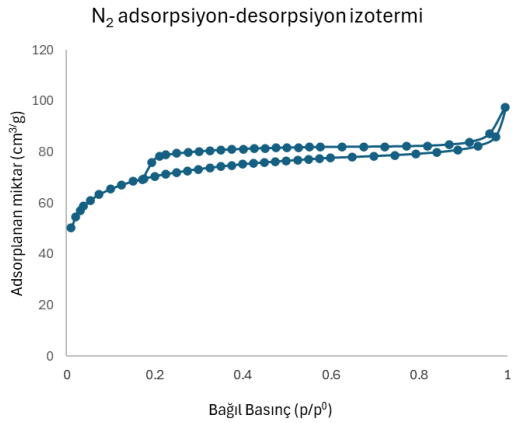



**Şekil 2.** Amin fonksiyonel silika aerojelin x100000 (a) ve x200000 (b) büyütme elde edilmiş SEM görüntüleri

#### 3.1.3. *Dokusal Özellikler*

Sentezlenen amin fonksiyonel aerojelin dokusal özellikleri $N_2$ porozimetresi ile karakterize edilmiş ve elde edilen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ile malzemenin gözenek boyut dağılım eğrisi Şekil 3 ve Şekil 4' te gösterilmiştir. Üretilen aerojel kılcal yoğunlaşmanın histerezis ile birlikte eşlik ettiği mezogözenek yapısının bir göstergesi olan tip IV izoterm sergilemiştir. Histerezis döngüleri, ağ etkilerinden dolayı adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri birbiriyle örtüşmediğinde ortaya çıkar. Bu nedenle, elde edilen izotermin şekli, gözenek

yapısının belirli özellikleri ve altta yatan adsorpsiyon mekanizması hakkında önemli bilgiler verir. Çalışmada elde edilen histerezis döngüsü H4 tipidir ve genellikle homojen olmayan dar ve yarık şekilli gözenek kanallarına sahip mezogözenekli malzemelere atfedilir (Cychosz et al., 2017; Thommes et al., 2015). Gözenek boyut dağılımı eğrisinden (Şekil 4) de görülebileceği gibi üretilen aerojelin gözenek yoğunluğu genellikle 2-5 nm boyut aralığında yoğunlaşmıştır. Numunede gözlemlenen düşük bağıl basınçlarda adsorpsiyon dalındaki yüksek $N_2$ alımı, silika ağındaki mikro gözeneklerin dolumu ile ilişkilidir ve bu tür mikro gözeneklerin varlığı, çözücü buharlaşması sırasında kılcal etkilerden dolayı mezo gözenekli matrisin kısmi tahribatıyla ilişkilendirilebilir.




**Şekil 3.** Amin fonksiyonel aerojelin $N_2$ adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi




**Şekil 4.** Amin fonksiyonel aerojelin gözenek boyut dağılım eğrisi

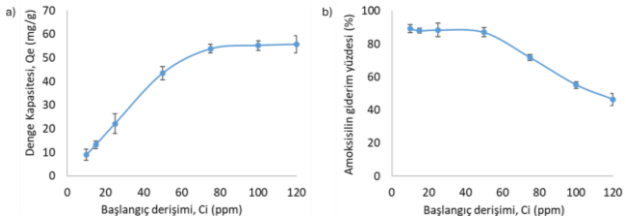
Çizelge 1 sentezlenen adsorbanın BET ve BJH yöntemlerinden elde edilen görünür yüzey alanını, toplam gözenek hacmini ve ortalama gözenek çaplarını göstermektedir. Literatürde metil modifiye organosilan, amin modifiye organosilan ve tetraalkoksilan üçlü öncüsüyle kurulmuş silika yapılarında eğer kurutma ortam koşullarında yapıldıysa elde edilen aerojellerin yüzey alanları genellikle < 50 $m^2/g$, gözenek hacimleri ise <0.03 $cm^3/g$ olarak raporlanmıştır (Lamy-Mendes et al., 2019; Vareda et al., 2020). Öte yandan bu çalışmada, iyi gelişmiş mezo-gözenekli ağın bir sonucu olarak, amin fonksiyonel bu aerojelin, adsorptif özellikleri açısından yararlı olabilecek yüksek görünür yüzey alanı ve gözenek hacmi değerlerine sahip olduğu görülmektedir.

**Çizelge 1.** Sentezlenen aerojelin gözenek özellikleri

| Gözenek Özellikleri | Sayısal Değerleri |
|---|---|
| Görünür Yüzey Alanı ($m^2/g$) | 223 |
| Toplam gözenek hacmi ($cm^3/g$) | 0.13 |
| Ortalama gözenek çapı (nm) | 2.3 |

### 3.2. *Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri*

Bu bölümde sentezlenen amin fonksiyonel aerojelin amoksisilin tutma başarımı bir dizi kesikli adsorpsiyon deneyi ile test edilmiştir. En yüksek tutma kapasitesini sağlayan optimum çalışma koşullarını belirlemek amacıyla, başlangıç kirletici konsantrasyonu, adsorban dozajı, çözelti pH'ı, ve temas süresi operasyonel parametreler olarak araştırılmıştır.




**Şekil 5.** Başlangıç amoksisilin derişiminin denge kapasitesi ve giderim verimliliği üzerine etkisi

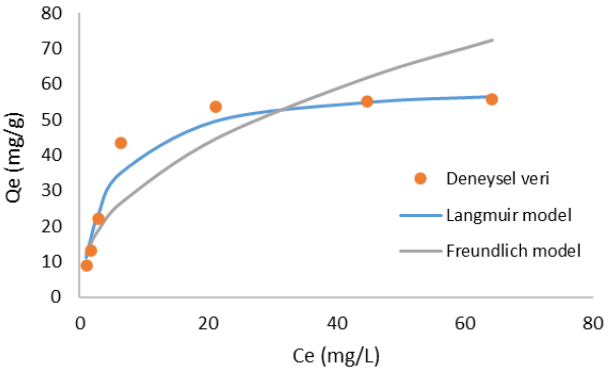
### 3.2. 1. *Denge Çalışmaları*

Farklı kirletici başlangıç derişimlerinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimliliği üzerindeki etkisi ilk çalışma parametresi olarak araştırılmış ve 24 saatlik temas sonunda elde edilen sonuçlar Şekil 5'te gösterilmiştir. Başlangıç amoksisilin konsantrasyonunun artmasıyla birlikte, kütle transferi için artan itici güç nedeniyle elde edilen kapasitelerde belli bir düzeye kadar artış eğilimi gözlenmiştir. Adsorban yüzeyinde mevcut aktif adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğa ulaşması sonucu 100 ppm'den sonra artan kirletici derişimleri elde edilen kapasite değerlerini neredeyse hiç değiştirmemiştir ve adsorban denge kapasitesi 55.7 mg/g olarak kaydedilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin aksine, amoksisilin başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla giderim verimi azalmış ve en yüksek giderim verimi 10 ppm amoksisilin çözeltisinde % 89.3 olarak bulunmuştur. Düşük kirletici derişimlerinde elde edilen yüksek giderim verimi literatürdeki birçok çalışma tarafından da desteklenmektedir (Bagri et al., 2024; Mirizadeh et al., 2024; Moussavi et al., 2013; Ruan et al., 2023; Wang et al., 2022). Çözeltideki adsorban miktarı sabit olduğundan giderim verimliliğindeki azalma eğilimi, kirletici molekül miktarının artmasına karşın aerojellerin aktif sorpsiyon bölgelerinin sınırlı mevcudiyetine atfedilmiştir (Sert Çok et al., 2025).

### 3.2.3. *Denge İzotermleri*

Sentezlenen aerojelin denge verileri, amin işlevli silika aerojel yapısı üzerindeki amoksisilin adsorpsiyon

mekanizmasını belirlemek için Şekil 6'da gösterildiği gibi Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanarak analiz edilmiştir ve elde edilen model parametreleri Çizelge 2'de özetlenmiştir. Seçilen modellerin uygunluğu korelasyon katsayıları ($R^2$) ile değerlendirilmiş ve Langmuir modelinin deneysel verilere yüksek uyum gösterdiği belirlemiştir. Langmuir modelinde elde edilen yüksek regresyon katsayıları ($R^2$ =0.996) amoksisilinin aerojel üzerine adsorpsiyonunun tek katmanlı olduğu ve adsorbanın homojen olarak dağılmış, düzgün bağlanma enerjilerine sahip aktif bölgeler içerdiği varsayımını doğrulamaktadır (Abu Rumman vd. 2021). Hedef kirleticiler için verimli adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasında önemli bir parametre olan ve Langmuir modeli kullanılarak hesaplanan maksimum teorik adsorpsiyon kapasitesi ($q_m$) de çalışmada deneysel olarak elde edilen denge kapasitesi değerlerine de oldukça yakın sonuç vermiştir (Çizelge 2).




**Şekil 6.** Langmuir ve Freundlich denge izotermleri

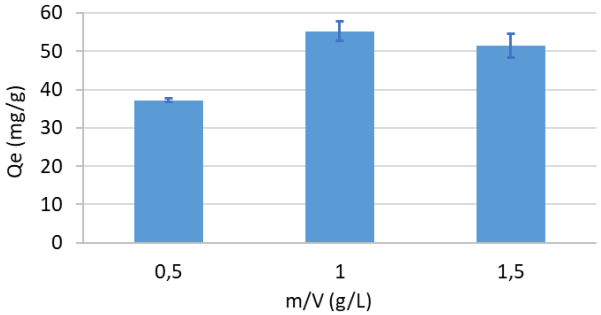
Freundlich modelinde nispeten daha düşük $R^2$ değerleri elde edilmesine rağmen, bu modeldeki heterojenlik faktörü (n) değerinin 1'den büyük olması, elverişli bir adsorpsiyon sürecine işaret etmektedir (Nassar vd. 2019).

**Çizelge 2.** Amin fonksiyonel aerojelin izoterm model parametreleri

| Adsorban | $q_e$ $(mg/g)$ | İzoterm Modelleri | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Langmuir Parametreleri | | | Freundlich Parametreleri | | |
| | | $q_m$ $(mg/g)$ | $K_L$ $(L/mg)$ | $R^2$ | $n$ | $K_F$ $(mg/g)$ | $R^2$ |
| Amin fonksiyonel silika aerojel | 55.7 | 56.4 | 0.211 | 0.996 | 2.293 | 11.808 | 0.856 |

### 3.2. 2. *Adsorban Dozajı*

Pratik uygulamalarda maliyeti optimize etmek için önemli bir parametre olduğundan adsorban dozajının denge kapasitesi üzerindeki etkisi incelenmiş ve Şekil 7'te farklı adsorban dozajlarına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesindeki değişim gösterilmiştir.

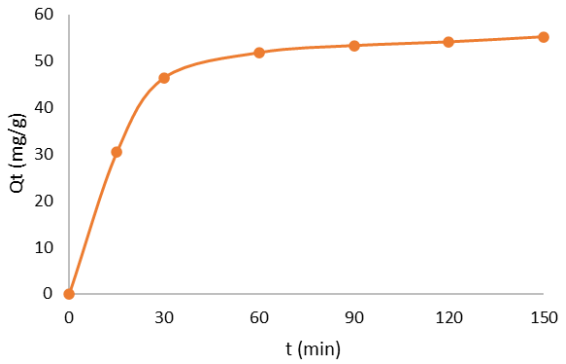



**Şekil 7.** Adsorban dozajının aerojel amoksisilin adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Şekil 7'ye göre adsorpsiyon kapasitesi adsorban dozajının 0.5'ten 1'e yükseltilmesiyle önemli ölçüde artmış adsorban miktarının daha fazla arttırılmasıyla ise bir miktar azalmıştır. Düşük adsorban dozajında elde edilen düşük kapasite değerleri aktif adsorpsiyon bölgelerinin yetersizliğine bağlanabilir (Dinh et al., 2022; El Maataoui et al., 2019). Elde edilen kapasite değerlerinin adsorban dozajının daha fazla arttırıldığında sergilediği düşüş ise silika aerojelin aktif bağlanma bölgelerinin yüksek konsantrasyonlardaki agregasyonuna ve amoksisilin bağlanma bölgelerinin sınırlanmasına atfedilebilir (Abu Rumman et al., 2021). Antibiyotik adsorpsiyonu üzerine gerçekleştirilen çalışmalardan bazıları artan adsorban dozajı ile birlikte artan adsorpsiyon kapasitesine işaret ederken (Le et al., 2024; Pham et al., 2020) bu çalışma dahil birçok çalışma ise tanecik aglomerasyonu sonucu artan adsorban miktarıyla birlikte denge kapasitesinde düşüş meydana geldiğini ve en yüksek adsorpsiyon veriminin düşük/orta adsorban dozajında elde edildiğini bildirmişlerdir (Ruan et al., 2023; Sert Çok et al., 2025). Bu durum adsorban kullanımı açısından da avantaj sağlamaktadır.

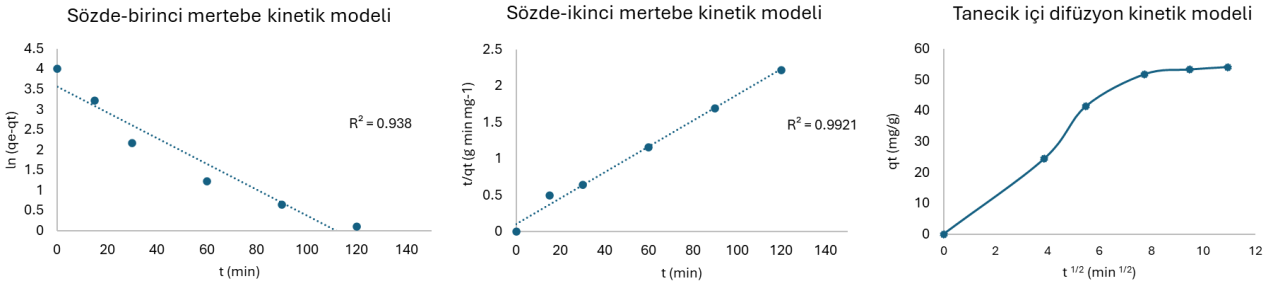
### 3.2. 4. *Kinetik Çalışmalar*

Amoksisilinin amin işlevsel silika aerojel üzerinde zamana bağlı adsorpsiyon davranışı, ortam koşullarında gerçekleştirilen kinetiği çalışmalar ile araştırılmıştır. Sentezlenen aerojel 30 dakikalık temas süresi içinde, denge kapasitelerinin yaklaşık % 90'ına ulaşmış ve hızlı adsorpsiyon kinetiği sergilemiştir (Şekil 8). Adsorbanın kinetik davranışı, altta yatan adsorpsiyon mekanizmalarını daha iyi anlamak için üç farklı kinetik modelin uygulanmasıyla analiz edilmiş ve elde edilen grafikler ile model parametreleri Şekil 9 ve Çizelge 3 'te verilmiştir.




**Şekil 8.** Temas süresinin adsorbanın amoksisilin adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Doğrusal olmayan regresyon sonuçlarına sentezlenen aerojelin adsorpsiyon davranışı, sözde birinci dereceden (PFO) kinetik modele kıyasla sözde ikinci dereceden (PSO) kinetik modelle daha iyi tanımlanmış ve bu modelde daha yüksek korelasyon katsayıları ($R^2$>0,98) elde edilmiştir. Bu durum adsorpsiyon sürecinin fiziksel adsorpsiyonun katkısıyla kemisorpsiyon tarafından yönetildiği anlamına gelmektedir. Dolayısıyla, sözde-ikinci mertebe kinetik modelinden belirlenen denge kapasiteleri deneysel olarak elde edilen denge kapasitelerine son derece yakın değerler göstermiştir (Çizelge 3).




**Şekil 9.** Adsorpsiyon kinetiğinin modellenmesi: Zamana bağlı amoksisilin adsorpsiyon verilerinin sözde-birinci mertebe, sözde-ikinci mertebe ve tanecik içi difüzyon kinetik modellerine uygulanması

**Çizelge 3.** Amoksisilin adsorpsiyonu kinetik model parametreleri

| Adsorban | $Q_{e,den}$ | Sözde-birinci mertebe | | | Sözde-ikinci mertebe | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $k_1$ ($min^{-1}$) | $Q_{e,teo}$ (mg/g) | $R^2$ | $k_2$ (g/mg min) | $Q_{e,teo}$ (mg/g) | $R^2$ |
| Amin işlevsel silika aerojel | 55.2 | 0.0318 | 35.31 | 0.938 | 0.0029 | 56.50 | 0.9921 |

Adsorpsiyon sürecini kontrol eden difüzyon mekanizmasını aydınlatmak için adsorbana tanecik için difüzyon kinetik modeli de uygulanmış ve tanecik içi difüzyon modeli Şekil 9'dan da görülebileceği üzere üç fazlı doğrusallık ile karakterize edilmiştir. Burada 6 $dk^{½}$'ya kadar ilk doğrusal bölge antibiyotik moleküllerinin adsorbanların dış makro/mezo gözenek yüzeyine harici difüzyonunu ifade ederken 6-8 $dk^{½}$ arasındaki ikinci doğrusal bölge aerojelin mikroyapısında bulunan mikro gözenekler aracılığıyla gerçekleşen iç difüzyon mekanizmasına atfedilmektedir. 8 $dk^{½}$ 'den sonra yer alan üçüncü lineer plato ise denge durumuyla ilgilidir.

Kinetik çalışmalar amoksisilin antibiyotiğin amin işlevsel aerojel üzerindeki adsorpsiyon sürecinin gözenek dolumuyla ilintili fiziksel adsorpsiyonun yanı sıra esas olarak kimyasal çekimler tarafından yönetildiğini göstermiştir. Adsorban yüzeyinin farklı fonksiyonel gruplarla işlevselleştirilmesinin, adsorban ve kirletici molekülleri arasındaki kimyasal etkileşimleri arttırdığı ve kimyasal çekimleri baskın adsorpsiyon mekanizması haline getirdiği literatürde yer alan farklı antibiyotik adsorpsiyon çalışmalarında da ortaya konmuştur (Dinh et al., 2022; Ninwiwek et al., 2019; Pandey et al., 2021; X. Tian et al., 2019).

### 3.2. 5. *pH Etkisi*

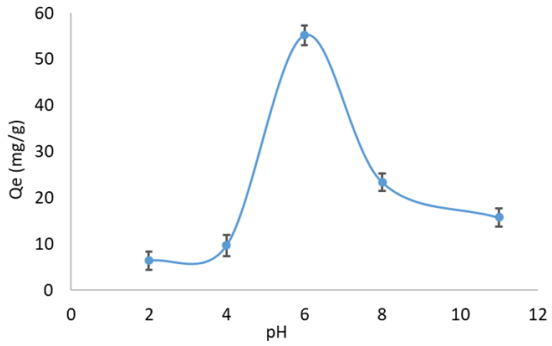
Antibiyotiklerin farklı pH'larda adsorpsiyon davranışı, adsorbat ile moleküller arasındaki elektrostatik etkileşimler tarafından belirlenir. Dolayısıyla çözelti pH'ının amoksisilin adsorpsiyon davranışına etkisi hem silika aerojelin yüzey yükü hem de amoksisilinin ayrışma sabitleri (pKa) dikkate alınarak açıklanabilir. Amoksisilin, yapısındaki farklı fonksiyonel gruplar (karboksil, amin, hidroksil) göz önünde bulundurulduğunda suda üç farklı formda iyonize olur ve 2.7 (-COOH), 7.5 ($-NH_2$) ve 9.6 (-OH) olmak üzere üç adet asit ayrışma katsayısına (pKa) sahiptir (Moussavi vd. 2013). Bu sebeple bu bileşik, yüksek asidik (pH< 2.7) ortamlarda katyonik, bazik ortamlarda (pH> 7.5) ise anyonik formda bulunurken, bu iki pH değeri arasında (2.7< pH <7.5) zwiterron halinde bulunur (El Azzouzi vd. 2022).

Bu çalışmada, çözelti pH'ına bağlı elektrostatik etkileşimlerin etkisi önemli bir operasyonel parametre olarak araştırılmıştır. Amin fonksiyonel silika aerojelin adsorpsiyon kapasitesindeki değişim 2-11 pH aralığında

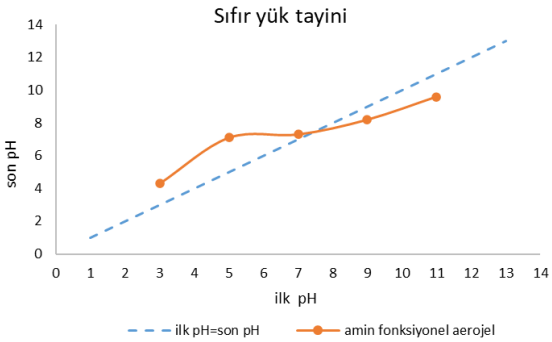
izlenmiş ve sonuçlar Şekil 10'da gösterilmiştir. Ayrıca pH testinden önce, sentezlenen aerojelin sıfır yük noktası ($pH_{pzc}$) bir dizi deneyle 7.45 olarak belirlenmiştir (Şekil 11). Sıfır yük noktası (pzc) tayini deneyleri daha önce yayınlanmış prosedürlere göre yürütülmüştür (Órfão vd. 2006). Tipik bir deneyde 100 ml'lik erlenmeyerler içerisine 10 ml 0,01 M NaCl çözeltileri hazırlanmıştır. Şişelerdeki çözeltinin pH'ı, 0,1 M HCl veya 0,1 M NaOH eklenerek 3, 5, 7, 9 ve 11'e ayarlanmıştır. Daha sonra her çözeltiye belirli miktarda adsorban (0,1 g) eklenmiş ve başlangıç pH'ları kaydedilmiştir. Ortam koşullarında 48 saatlik temastan sonra çözeltilerin son pH'ı ölçülmüştür. Numunelerin pzc noktaları daha sonra, Şekil 11' de gösterildiği gibi başlangıç pH'ına karşı son pH grafiğinin $pH_{başlangıç} = pH_{son}$ çizgisini kestiği noktadan belirlenmiştir. Deney sonucuna göre, çözelti pH'ının 7.45'ten düşük olduğu durumlarda fonksiyonel aerojelin yüzeyindeki amin grupları ortamdaki fazla $H^+$ iyonlarınca protonlanacak ve malzeme yüzeyi pozitif yüklenecektir. Tam tersi olarak, çözelti pH'ının 7.45'ten yüksek olduğu durumlarda ise yüzey fonksiyonel grupları çözeltideki $OH^-$ iyonlarının fazlalığı nedeniyle deprotonlanacak ve yüzey negatif yüklenecektir. Antibiyotik molekülünün ve adsorban yüzeylerinin benzer yüklerle yüklendiği kuvvetli asidik ve alkali (pH < 2.7 ve pH>7.5) koşullarda moleküller arasındaki elektrostatik itme sebebiyle adsorpsiyon yeteneği önemli şekilde engellenmiş, en yüksek kapasite değerlerine ise amoksisilin molekülünün zwitteron halinde bulunduğu nötral pH'larda ulaşılmıştır (pH=6). Bu durum, elektrostatik etkileşimlerin yanı sıra, silika aerojelin hidroksil ve amino grupları ile amoksisilin molekülünün farklı fonksiyonel grupları (hidroksil, karboksil ve amino grupları) arasında oluşabilecek hidrojen bağlarının da bir diğer etkili adsorpsiyon mekanizması olabileceğine işaret etmektedir. Sudan amoksisilin gideriminde çözelti pH'ı arttıkça adsorpsiyon kapasitesindeki değişim literatürde yer alan farklı çalışmalarda da benzer bir trend göstermiştir ve bu çalışmalarda da en yüksek kapasite değerlerine amoksisilinin zwitteron halinde bulunduğu ortam pH'larında ulaşıldığı bildirilmiştir (Berges et al., 2021; Moussavi et al., 2013).

### 3.2. 6. Rejenerasyon ve Yeniden Kullanılabilirlik

Sentezlenen aerojel adsorbanın döngüsel performansının belirlenmesi, süreç devamlılığı ve adsorbanın uzun süreli kullanımı açısından büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle pratik uygulamalar için, adsorbanın rejenerasyonu ve yeniden kullanılabilirliği döngüsel adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmasıyla araştırılmıştır. Amoksisilin yüklü silika aerojelin desorpsiyon işlemi, eluent olarak 0,2 M HCl kullanılarak gerçekleştirilmiş ve örneğin tutma kapasitesinde % 20'nin üzerinde azalma gözlenene kadar testler ardışık döngüler halinde yürütülmüştür.




**Şekil 10.** Çözelti pH'ının silika aerojelin amoksisilin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi

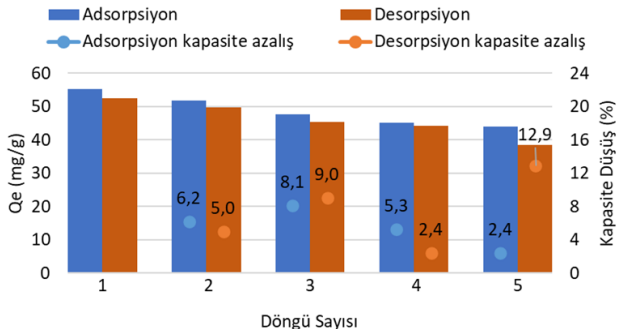



**Şekil 11.** Amin fonksiyonel aerojelin sıfır yük tayini grafiği

Kuvvetli asidik koşullarda zayıflayan elektrostatik etkileşimler sonucu yüksek desorpsiyon performansına erişilmiştir. Şekil 12' de özetlenen sonuçlar, amin fonksiyonel silika aerojelin 5 döngüye kadar adsorpsiyon kapasitesinin % 80'ini koruduğunu göstermiştir. Her döngüden sonra elde edilen kapasitede görülen hafif azalmalar, gözeneklerde tutulan kalıntı amoksisilin moleküllerinin varlığına ve/veya aktif bağlanma bölgelerinin kısmi tahribatına bağlanabilir. Bu çalışmada elde edilen bulgulara benzer olarak Pandey ve ark. amoksisilin adsorpsiyonuna yönelik olarak geliştirmiş oldukları silika adsorbanların rejenerasyon yeteneklerini test ettikleri çalışmada, 6 döngüden sonra modifiyesiz silika jellerin adsorpsiyon kapasitelerinin yalnızca %54'ünü, anilin modifiyeli silika adsorbanların ise 6 döngüden sonra kapasitelerinin %80'inden fazlasını koruduğunu bildirmişlerdir (Pandey et al., 2021).

Bir diğer çalışmada Elnazer ve ark. pirinç külünden üretmiş oldukları silika nanotanelerin amoksisilin adsorpsiyonundaki performanslarını inceledikleri çalışmalarında ürettikleri adsorbanların 6 döngü boyunca kapasitelerinde %7 azalmayla tekrarlı kullanıma uygun olduklarını raporlamışlardır (Elnazer et al., 2024). Dolayısıyla bu çalışmada elde edilen rekabetçi döngüsel performans çevresel ve ekonomik açılardan antibiyotik giderme uygulamalarında amin fonksiyonel silika

adsorbanların verimli kullanımına yönelik umut verici bir işarettir.




**Şekil 12.** Amin fonksiyonel silika aerojelin rejenerasyon döngüleri

## 4. Sonuç

Bu çalışma, amin-işlevselliğine sahip silika aerojelin kolay, zaman ve enerji açısından verimli bir sol-jel stratejisi izlenerek ortam koşullarında sentezlenmesini ve üretilen malzemenin sulu ortamlardan amoksisilin antibiyotik giderimindeki adsorptif performansını ortaya çıkarmayı amaçlamıştır. Yürütülen fizikokimyasal ve morfolojik karakterizasyon çalışmaları sonucunda sentezlenen aerojel yüzeyinin amin fonksiyonel grubuyla başarılı bir şekilde işlevselleştirildiği FTIR analizi ile, düşük yoğunluk ve yüksek gözeneklilik ($\phi$=88%, $\rho_{bulk}$=0.17 g/cm$^3$) ile karakterize edilen gelişmiş mezogözenekli yapısı ($S_{BET}$= 223m$^2$/g, $v_{pore}$=0.13 cm$^3$/g) ise SEM, $N_2$ porozimetre analizleri ile kanıtlanmıştır. Çalışmanın devamında üretilen malzeme, yüksek amin işlevselliği ve çok gözenekli yapısının getirdiği avantajları göz önüne alınarak sulu çözeltilerden amoksisilin gideriminde adsorban olarak test edilmiştir. Bu kapsamda bir dizi kesikli adsorpsiyon deneyi tasarlanmış ve gerçekleştirilen denge ve kinetik sorpsiyon çalışmalarında en iyi işletme koşullarını ortaya çıkarmak için çözelti pH'ı, adsorban dozajı ve temas süresi gibi çeşitli işletme parametreleri test edilmiştir. Optimum koşullarda ($C_i$=100 ppm, $m_{ads}/V_{soln}$=1, pH=6) sentezlenen amin fonksiyonel aeojelin denge kapasitesi 55.7 mg/g olarak kaydedilmiştir. Denge ve kinetik çalışmalardan elde edilen deneysel veriler sırasıyla Langmuir izotermi ($R^2$ >0,996) ve sözde-ikinci mertebeden kinetik ($R^2$>0,992) modellerine uyumluluk göstermiş ve çoğunlukla kimyasal çekimlerle yönetilen tek tabakalı homojen bir adsorpsiyon sürecini işaret etmiştir. Denge kapasitesinin %90'ından fazlasına ilk 30 dk'lık temas süresinde ulaşması, hızlı sorpsiyon kinetiğini göstermekte ve sadece fiziksel etkileşimlerin (gözenek doldurma) değil, aynı zamanda elektrostatik etkileşimler ve hidrojen bağı gibi kimyasal etkileşimlerin de kısa temas süresinde yüksek sorpsiyon kapasitelerine ulaşılmasında önemli olduğunu vurgulamaktadır. Rejenerasyon çalışmaları da ayrıca sentezlenen adsorbanın en az 5 döngü boyunca elde edilen maksimum kapasitelerinin %80'ini koruduğunu ve tekrarlanabilir kullanım için uygun olduğunu doğrulamıştır.

Elde edilen sonuçlar, sulu ortamlardan yüksek riskli antibiyotik kirleticilerin giderim uygulamalarında silika aerojel tabanlı fonksiyonel adsorbanların kullanımına yönelik önemli bir referans değeri taşımaktadır ve çevresel ıslah uygulamalarında ileriye dönük çalışmalara ışık tutacak niteliktedir. Öte yandan geliştirilen adsorpsiyon sürecinin termodinamik incelemesinin yapılacağı gelecekteki çalışmalar, adsorpsiyon sürecinin bütüncül olarak ele alınmasına katkılar sunabilir. Bu çalışmalardan elde edilecek kinetik ve termodinamik veriler ışığında geliştirilecek adsorpsiyon prosesi, kesikli sistemlerin yanı sıra seyreltik akımlardan amoksisilin gideriminin test edilmesine olanak sağlayabilir. Son olarak üretilen adsorbanın gerçek farmasötik atık sularında ve eş kirleticiler varlığında seçimli amoksisilin adsorpsiyon performansının açığa çıkarılması da gelecekteki çalışmaların önemli bir konusudur ve geliştirilen teknolojinin sürekliliği açısından önem taşımaktadır.

**Etik Standartlar Bildirgesi**
Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

**Çıkar Çatışması Beyanı**
Yazarın bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edeceği hiçbir çıkar çatışması yoktur.

**Verilerin Kullanılabilirliği**
Yazar, bu çalışmanın bulgularını destekleyen ana verilerin makale içerisinde mevcut olduğunu beyan eder.

## Teşekkür

Bu çalışma Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri koordinatörlüğü tarafından finansal olarak desteklenmiştir. Proje No: 23943.

## Kaynakça

Abedpour H, Moghaddas JS, Borhani MN, Borhani TN (2023) Separation of toxic contaminants from water by silica aerogel-based adsorbents: A comprehensive review. Journal of Water Process Engineering 53:103676. https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2023.103676

Abu Rumman G, Al-Musawi TJ, Sillanpaa M, Balarak D (2021) Adsorption performance of an amine-functionalized MCM–41 mesoporous silica nanoparticle system for ciprofloxacin removal. Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management 16: 100536. https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100536

Barczak M (2019) Amine-modified mesoporous silicas: Morphology-controlled synthesis toward efficient removal of pharmaceuticals. Microporous and Mesoporous Materials 278:354–365. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.01.012

Biswal BK, Balasubramanian R (2022) Adsorptive removal of sulfonamides, tetracyclines and quinolones from wastewater and water using carbon-based materials: Recent developments and future directions. Journal of Cleaner Production 349:131421. https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2022.131421

de Franco MAE, de Carvalho CB, Bonetto MM, et al (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

El Azzouzi L, El Aggadi S, Ennouhi M, et al (2022) Removal of the Amoxicillin antibiotic from aqueous matrices by means of an adsorption process using Kaolinite clay. Scientific African 18:e01390. https://doi.org/10.1016/J.SCIAF.2022.E01390

Elnazer WY, Farrag TE, Beheary MS, Mansour RA (2024) Efficient adsorption of amoxicillin onto silica nanoparticles synthesized from rice husks. Desalination and Water Treatment 317:100086. https://doi.org/10.1016/J.DWT.2024.100086

Ganesamoorthy R, Vadivel VK, Kumar R, et al (2021) Aerogels for water treatment: A review. Journal of Cleaner Production 329:129713. https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.129713

Guzel Kaya G, Aznar E, Deveci H, Martínez-Máñez R (2021) Low-cost silica xerogels as potential adsorbents for ciprofloxacin removal. Sustainable Chemistry and Pharmacy 22: 100483. https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100483

Kovalakova P, Cizmas L, McDonald TJ, et al (2020) Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review. Chemosphere 251:126351. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.126351

Lu D, Xu S, Qiu W, et al (2020) Adsorption and desorption behaviors of antibiotic ciprofloxacin on functionalized spherical MCM-41 for water treatment. Journal of Cleaner Production 264:121644. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121644

Moussavi G, Alahabadi A, Yaghmaeian K, Eskandari M (2013) Preparation, characterization and adsorption potential of the NH4Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. Chemical Engineering Journal 217:119–128. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.069

Mohseni-Bandpei A, Eslami A, Kazemian H, et al (2023) Enhanced adsorption and recyclability of surface modified hydrophobic silica aerogel with triethoxysilane: removal of cefixime by batch and column mode techniques. Environmental Science and Pollution Research 30:1562–1578. https://doi.org/10.1007/s11356-022-22277-5

Mohseni-Bandpei A, Eslami A, Kazemian H, et al (2020) A high density 3-aminopropyltriethoxysilane grafted pumice-derived silica aerogel as an efficient adsorbent for ibuprofen: Characterization and optimization of the adsorption data using response surface methodology. Environmental Technology and Innovation 18:100642. https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100642

Nassar MY, Ahmed IS, Raya MA (2019) A facile and tunable approach for synthesis of pure silica nanostructures from rice husk for the removal of ciprofloxacin drug from polluted aqueous solutions. Journal of Molecular Liquids 282:251–263. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.017

Órfão JJM, Silva AIM, Pereira JCV, et al (2006) Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons - Influence of pH. Journal of Colloid and Interface Science 296:480–489. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.09.063

Sert Çok S, Koç F, Dudás Z, Gizli N (2023) The Methyl Functionality of Monolithic Silica Xerogels Synthesized via the Co-Gelation Approach Combined with Surface Silylation. Gels *9*(1), 33. https://doi.org/10.3390/gels9010033

Yu F, Yang Z, Zhang X, et al (2021) Lanthanum modification κ-carrageenan/sodium alginate dual-network aerogels for efficient adsorption of ciprofloxacin hydrochloride. Environmental Technology and Innovation 24:1–13. https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102052

Zhang Z, Zhao S, Li K, et al (2023) Resilient silica-based aerogels with organic and inorganic molecular hybrid structure prepared by a novel self-catalyzed gelling strategy for efficient heat insulation and CO2 adsorption. Chemical Engineering Journal 459:141579. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2023.141579