



Atf için / For Citation: S. Akay, "Ultrasonik Ortamda Biyokömür Kullanarak Sulu Çözeltilerden 5-Florourasilin Giderilmesi: Yanıt Yüzey Modellemesi ve Optimizasyonu", *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 15(2), 264-286, 2020.

Ultrasonik Ortamda Biyokömür Kullanarak Sulu Çözeltilerden 5-Florourasilin Giderilmesi: Yanıt Yüzey Modellemesi ve Optimizasyonu

Sema AKAY*¹

¹Aksaray Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 68100, Aksaray, Türkiye

*yazışılan yazar e-posta: sema.akay7@gmail.com

(Alınış / Received: 25.09.2020, Kabul / Accepted: 10.11.2020, Yayınlanma / Published: 29.11.2020)

Özet: Kemoterapide en çok reçete edilen aktif maddelerden biri olan ve atık su arıtma tesisi sahasında yaygın olarak bulunan 5-Florourasilin (5-FLU) adsorpsiyonu, kağıt çamuru ile buğday kabuklarından üretilen biyokömürle ultrasonik ortamda gerçekleştirilmiştir. Adsorbent olarak kullanılan biyokömür, SEM, EDX, BET, FT-IR ve XRF analizleri ile karakterize edilmiştir. Yanıt yüzey modellemesi ve Box-Behnken tasarımı kullanılarak optimum koşullar ile 5-FLU konsantrasyonu, adsorpsiyon zamanı ve adsorbent miktarı parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Adsorbent miktarı en etkili parametre olarak belirtilirken, optimum adsorpsiyon koşulları: konsantrasyon = 5,48 mg/L, adsorbent miktarı = 1,61 g, zaman = 39,61 dakika olarak tahmin edilmiş ve bu şartlarda % 95,99 oranında adsorpsiyon gerçekleşeceği belirlenmiştir. Langmuir izoterm modeli deneysel veriler için daha iyi bir uyum ($R^2 = 0,999$) göstermiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}), Langmuir izotermiyle gösterildiği gibi 5,75 mg/g olarak bulunmuştur. Kinetik olarak adsorpsiyon işlemi, kemisorpsiyonun hız sınırlayıcı adım olduğunu gösteren pseudo birinci derece model olarak belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, 5-Florourasil, Biyokömür, Ultrasonik, Box-Behnken tasarımı

Removal of 5-Fluorouracil from Aqueous Solution Using Biochar in Ultrasonic Medium: Response Surface Modeling and Optimization

Abstract: The adsorption of 5-Fluorouracil (5-FLU), one of the most prescribed active substances in chemotherapy and commonly found in wastewater treatment plant area, was achieved in ultrasonic medium on biochar produced from paper sludge and wheat husks. Biochar used as adsorbent was characterized by SEM, EDX, BET, FT-IR and XRF analyses. By using response surface modeling and Box-Behnken design, the optimum conditions and effects of 5-FLU concentration, adsorption time and adsorbent dosage parameters were investigated. The adsorbent was stated the most influential factor whereas the optimum adsorption conditions were predicted as: concentration = 5.48 mg/L, adsorbent dosage = 1.61g, adsorption time = 39.61 min, and was determined that adsorption would occur at a rate of 95.99% at these conditions. The Langmuir isotherm model provided a better fit ($R^2=0.999$) for the experimental data and that maximum adsorption capacity (q_{max}) was found 5.75 mg/g as indicated by the Langmuir isotherm. Kinetically, the adsorption process determined a pseudo-first order model, indicating that chemisorption was the rate-limiting step.

Keywords: Adsorption, 5-Fluorouracil, Biochar, Ultrasonic, Box-Behnken design

1. Giriş

İlaçlar; ilaç endüstrisinden, hastanelerden ve belediye atık su arıtma tesislerinden gelen atık maddelerin deşarjı nedeniyle çeşitli su ortamlarında bulunan, düzenlemeye tabi olmayan eser miktardaki organik kirleticilerdir [1,2]. Bu kirleticiler arasında sitostatik ilaçlar, kanserojen, mutajenik ve teratojenik bileşikler olarak sınıflandırılmaları nedeniyle büyük ilgi gören ve çevre kirleticilerin yeni tanınan bir sınıfıdır. Kemoterapide yaygın olarak kullanılan bu ilaçlar, yüksek tüketim oranları, insanlara ve çevreye olan olumsuz etkileri ve atık su arıtma tesislerinde düşük oranlarda bertaraf edilmeleri nedeniyle çevresel kaygılara sebep olmaktadır [3,4].

Sitostatik, antikanser, sitotoksik ve antineoplastik terimleri eşanlamlı olup Anatomik Terapötik Kimyasal Sınıflandırma (ATC) şemasında sitostatik ilaçlar, etki tarzlarına göre alkilleyici ajanlar, antimetabolitler, bitki alkaloidleri ve diğer doğal ürünler, sitotoksik antibiyotikler ve diğer antineoplastik maddeler olmak üzere beş sınıfa ayrılmaktadır [5,6]. 5-Florourasil (5-FLU), pirimidin analogları olarak bilinen antimetabolit sınıfı bir ilaç olup kolon kanseri, rektum kanseri, mide kanseri, meme kanseri, yumurtalık kanseri, mesane kanseri, cilt kanseri, karaciğer kanseri gibi katı tümörlerin tedavisinde yaygın kullanılan bir antikanser ajandır [7]. 5-FLU, son zamanlarda farklı su bölmelerinde ve özellikle hastane ve belediye atık sularında ng/L ile µg/L arasında değişen konsantrasyonlarda tespit edilmiştir [8]. Biyolojik bozunmaya karşı 5-FLU'nun yüksek direnci, su matrislerinde bulunan askıda katı maddelere düşük adsorpsiyonu ve çok düşük buhar basıncı, bu ilacın sulu ortamda son derece kalıcı olacağını düşündürmüştür [9]. Bununla birlikte, atık su arıtma süreçleri sırasında bunların uzaklaştırma etkinliklerinin, hem bileşiklerin fizikokimyasal özelliklerine hem de uygulanan arıtma işlemine bağlı olarak önemli ölçüde değiştiği tespit edilmiştir. Zayıf biyolojik bozunma ve geleneksel atık su arıtma yöntemleriyle düşük giderim veriminden dolayı, bu ilaçların başarılı bir şekilde ortamdan uzaklaştırılması için alternatif yöntemler geliştirilmiştir. Bu anlamda, membran filtreleme, adsorpsiyon, ozonlama, biyomembran filtreleme ve Fenton reaksiyonu, fotodegradasyon ve elektrokimyasal oksidasyon gibi ileri oksidasyon süreçlerini içeren gelişmiş arıtma yöntemleri, sitostatik ilaçları içeren su ve atık suyun arıtılması için umut verici bir teknoloji oluşturmuştur [4]. Yukarıda belirtilen işlemlerin mevcudiyetine rağmen, adsorpsiyon hala evrensel doğası, ucuzluğu, kullanım kolaylığı, esnekliği, toksik kirletici maddelere karşı duyarsızlığı ve yüksek verimliliği ile etkinliği açısından en iyisidir ve suyun yeniden kullanımı için genellikle avantajlıdır. Ayrıca, adsorpsiyon, tehlikeli yan ürünler oluşturmadan çözünür ve çözünmez organik kirleticileri de ortadan kaldırmaktadır [10-12].

Karbonlu malzemeler, toprak ve sudaki organik ve inorganik kirleticilerin adsorpsiyonunda sorbent olarak uzun süredir kullanılmaktadır. Biyokömür, 200–900 °C arasındaki sıcaklıklarda oksijensiz veya çok az oksijen içeren ortamda, biyokütlenin termokimyasal ayrışması (piroliz) sırasında üretilen gözenekli, karbonlu bir malzemedir. En önemli avantajı, tarımsal ürün artıkları, kanalizasyon çamuru ve gübre gibi çeşitli biyokütle malzemesinden üretilmesi ve bu anlamda hammadde miktarının bol olmasıdır. Özelliklerini kontrol eden temel parametreler arasında piroliz sıcaklığı, işlem süresi, ısı transfer hızı ve hammadde türü bulunmaktadır. Biyokömürün kirletici madde yönetimindeki etkinliği yüzey alanına, gözenek boyutu dağılımına ve iyon değiştirme kapasitesine bağlıdır. Nispeten yüksek piroliz sıcaklıkları genellikle yüzey alanını, mikrogözenekliliği ve hidrofobikliği artırarak organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkili olan biyokömürler üretmektedir. Düşük sıcaklıklarda elde edilen biyokömürler de,

oksijen içeren fonksiyonel grupları, elektrostatik çekme ve çökeltme ile inorganik / polar organik kirleticileri uzaklaştırmak için daha uygun olmaktadır. Bu anlamda, geniş spesifik yüzey alanı, gözenekli yapısı ve bol fonksiyonel grupları gibi üstün özellikleri sayesinde, biyokömür, suların iyileştirilmesi için düşük maliyetli, etkili ve çevre dostu bir sorbent olarak görünmektedir [13-15].

Adsorpsiyon yönteminde, adsorbentlerin kirleticileri uzaklaştırma verimini arttırmak için proses değişkenlerinin ve bunların adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkilerinin değerlendirilmesi istenmektedir. Bunun için proses değişkenlerinin optimizasyonuna ihtiyaç vardır ve bu da geleneksel yaklaşımla çok pahalı ve zaman alıcı olan çok sayıda deneyin yapılmasını gerektirmektedir [16]. Son zamanlarda, çok değişkenli kimyasal proses optimizasyonunda birkaç deneysel tasarım yöntemi kullanılmıştır ve yanıt yüzey modellemesi (RSM) bu tasarım yöntemlerinden biridir. RSM, karmaşık etkileşimlerin varlığında bile yanıtları aynı anda değiştirerek ve sınırlı sayıda deney gerçekleştirerek etkileyen birkaç değişkenin etkisini değerlendirmede, prosesleri geliştirmede ve optimize etmede kullanılan matematiksel ve istatistiksel teknikler topluluğudur. Temel amacı, adsorpsiyon işleminin optimum koşullarını ve/veya çalışma koşullarını elde etmektir. Deneyleri tasarlamak için merkezi bileşik tasarım (CCD), Box-Behnken tasarımı (BBD), Plackett – Burman tasarımı (PB) veya faktöriyel tasarım kullanılmaktadır [12,17,18].

Literatürde adsorpsiyon süreci için deneysel tasarım ve optimizasyon yaklaşımını kullanan çalışmalar mevcuttur [16-20] ancak 5-FLU adsorpsiyonunun optimizasyonu ile ilgili literatürde hiçbir bilgi bulunmamaktadır. Buna ek olarak, 5-FLU ve diğer sitostatik ilaçların kemoterapide oldukça fazla kullanılmasına ve düşük konsantrasyonlarda bile kanserojen, mutajenik, teratojenik, genotoksik ve sitotoksik etkilere sahip olmasına rağmen diğer farmasötiklere göre daha az ilgi gördüğü tespit edilmiştir [21]. Bu nedenle literatürde 5-FLU'nun adsorpsiyonu ile ilgili çok az çalışma yayınlanmıştır. Literatürdeki bu çalışmalardan biri Kovalova ve arkadaşları tarafından [22], 5-FLU'nun ultra saf sudan ve bir atık su arıtma tesisi atığından uzaklaştırılması için yapılan çalışmadır. Burada 5-FLU'nun iki farklı toz aktif karbonla adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH'sı, iyonik kuvvet, sıcaklık ve atık organik maddenin 5-FLU adsorpsiyonu üzerindeki etkileri değerlendirilmiş ve düşük pH değerlerinde daha yüksek adsorpsiyon kapasiteleri gözlenmiştir. Genel olarak sonuçlar, karbon dozlarının apolar adsorbatların %90'dan fazlasını uzaklaştırmak için yeterli olduğu miktarda, polar adsorbat 5-FLU'nun %50'sinden fazlasını uzaklaştıramadığını ve temas süresinin kritik bir parametre olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon yöntemi dışında ileri oksidasyon prosesleri de, 5-FLU gibi yüksek kimyasal stabiliteye ve düşük biyobozunurluğa sahip kirleticileri uzaklaştırmak için sıklıkla kullanılmış ancak kirletici konsantrasyonlarının çok düşük olduğu durumlarda pahalı bir yaklaşım olarak bildirilmiştir [23]. Bu nedenle, bu çalışma, biyokömür ile 5-FLU'nun adsorpsiyonu için yeni bir strateji sunmaktadır. Biyokömür bazlı malzemelerin de zararlı ilaç etken maddelerinin uzaklaştırılmasında büyük avantaj sağladığı belirtilmektedir [24]. Biyokömürün çevre kirliliğine sebep olan atıkların ortadan kaldırılmasına ek olarak çürümeye terk edilen biyokütle atıklarının değerlendirilmesine ve katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesine de katkıda bulunduğu bildirilmektedir [25]. Bu anlamda sunulan bu çalışmada, kağıt çamuru ve buğday kabuklarından üretilen biyokömürle sulu çözeltiden 5-FLU adsorpsiyonu için basit bir yöntem geliştirilmiş ve maliyetli aktifleştirilmiş adsorbentler kullanılmamıştır. Buna ek olarak, deneysel tasarım ve optimizasyon için RSM kullanılarak BBD tasarım yöntemi ile deneylerin optimizasyon şartları belirlenmiş ve 5-FLU konsantrasyonu,

adsorpsiyon zamanı ve adsorbent miktarı parametrelerinin etkileri değerlendirilmiştir. Son olarak, bilinen izoterm ve kinetik modelleri kullanılarak adsorpsiyon mekanizması ile adsorpsiyon kinetiği incelenmiş ve denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Deneysel çalışmalarda kirletici olarak 5-FLU (Sigma/Aldrich) seçilmiş ve adsorpsiyon işlemi VWR (USC300TH) ultrasonik banyoda sabit 45 kHz frekansta gerçekleştirilmiştir.

5-FLU'nun adsorpsiyonu sonunda elde edilen örneklerin kantitatif analizleri, Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC, Agilent 1290 Infinity)'nde Zorbax-SB C18 (150 × 4,6 mm, 5 µm) kolonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hareketli faz bileşimi su (%1 asetik asit) (A) ve metanol (%1 asetik asit) (B) olarak belirlenmiş ve izokratik elüsyon programı, 95:5 (A:B) şeklinde ayarlanmıştır. Örnekler enjeksiyon hacmi 10 µL, akış hızı 0,50 mL/dk ve dedektörün dalga boyu 277 nm olacak şekilde 3 tekrar ile analiz edilmiştir.

Optimum koşullarda 5-FLU'nun adsorpsiyonunu ölçmek için adsorbent olarak biyokömür kullanılmıştır. Kağıt çamuru ile buğday kabuğundan hazırlanan biyokömür, Sonnenerde GmbH (Riedlingsdorf, Avusturya) firmasından temin edilmiş ve herhangi bir işleme/modifikasyon olmadan alındığı gibi kullanılmıştır. Biyokömür, 500 °C'de geleneksel piroliz yöntemiyle 20 dakikalık bir işlem süresinde PYREG 500 – III piroliz ünitesinde hazırlanmış ve pirolitik buharları uzaklaştırmak için yıkama gazı olarak hiçbir inert gaz kullanılmamıştır. Biyokömürden 5 dakika gaz çıkışına izin verilmiş ve biyokömür %30 su içeriğine kadar su ile söndürülmüştür. Birkaç gün ortam şartlarında sonrasında 40 °C'de kurutularak 5 °C'nin altında hava geçirmeyecek şekilde saklanmıştır.

Biyokömürün karakterizasyonu için Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM, Zeiss), Enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX, Bruker), Barrett–Brunauer–Emmett–Teller (BET, Micromeritics), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR, Perkin Elmer) ve X-Işınları Floresans Spektroskopisi (XRF, Pan Analytical) kullanılmıştır. Biyokömürün morfolojik yapısı SEM ile karakterize edilmiş ve yüzey iletkenliğini arttırmak için analizden önce yüzeyi vakum altında elektro biriktirme yoluyla platin/paladyum ile kaplanmıştır. Biyokömürün spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmi azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermine dayalı BET denklemi ile tahmin edilmiştir. Degaz portuna alınan biyokömür, 4 saat 90 °C'de 20 saat 150 °C'de degaz edilmiştir. Analiz -196 °C de gerçekleştirilmiştir. Her analiz 10 saat sürmüş ve p/p^0 0,01-1,0 arasında ölçüm gerçekleştirilmiş yüzey alanları BET izoterm formülü ile bilgisayar tarafından otomatik olarak hesaplanmıştır. Kimyasal bileşimi XRF kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyondan önce biyokömürün 4000–500 cm^{-1} bölgesinde zayıflatılmış toplam yansıma (ATR) tekniğiyle FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Adsorbentın yüzey kimyası, sıfır yük noktasının (pHpzc) pH'sı belirlenerek de incelenmiştir. Biyokömürün pHpzc'sini belirlemek için ilk olarak kullanılacak ultra saf suyun içerisinde çözünmüş karbondioksit ısıtılarak uzaklaştırılmıştır. Ardından oda sıcaklığına kadar soğutulan ultra saf su ile 50 mL'lik 6 farklı balon jodede 0,01 M NaCl çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerin başlangıç pH'ları, 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl ilave edilerek 2, 4, 6, 8, 10 ve 12'ye ayarlanmıştır. pH ayarlaması yapılan her çözeltiliye

0,15 g biyokömür eklenmiş ve oda sıcaklığında bir çalkalayıcıda 24 saat karıştırılmıştır. İşlemin ardından son pH değerleri ölçülmüştür [26].

2.1 5-FLU adsorpsiyon yöntemi

Deneysel tasarım ve optimizasyon için RSM kullanılmış olup BBD yöntemi (Design Expert 9.0.6, Stat-Ease Inc.) ile deneylerin optimizasyon şartları belirlenmiştir. Adsorbent miktarı, deney zamanı, konsantrasyon gibi parametreler deneysel faktör olarak seçilmiş ve 5-Florourasilin adsorpsiyon çalışmaları, geliştirilen deneysel tasarıma (Tablo 2) göre gerçekleştirilmiştir. Tüm deneylerde konsantrasyon 5-25 mg/L, deney süresi 15-60 dakika aralığında tutulmuş ve ultrasonik banyoda 0,5-2,0 g arasında değişen adsorbent miktarı ile 50 mL 5-Florourasil çözeltisi kullanılarak adsorpsiyon işlemleri tamamlanmıştır. Ardından alınan örnekler HPLC’de analiz edilmiş ve son konsantrasyonlar ile % adsorpsiyon verimi hesaplanmıştır (Denklem 1).

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Burada C_0 ve C_e , sırasıyla mg/L cinsinden 5-FLU'nun başlangıç ve denge konsantrasyonunu ifade etmektedir. Adsorpsiyonda ultrasonik ses dalgaları kullanmanın, adsorbent yüzeyinde bir dizi hızlandırılmış kimyasal reaksiyon ve kütle transferi ile adsorpsiyon verimliliğini artırdığı belirtilmiştir [19,27,28].

2.2 Deneysel tasarım ve optimizasyon

Adsorpsiyon süreci Box-Behnken tasarım yöntemi ile optimize edilmiş ve sonuçların istatistiksel analizi RSM ile yapılmıştır. Deneysel tasarımda kullanılan üç bağımsız değişken ve bunların aralık ve seviyeleri Tablo 1’de gösterilmiştir. Burada incelenmiş olan her bir parametre için en düşük, orta ve en yüksek değerler sırasıyla (-1, 0 ve +1) olarak kodlanmıştır.

Tablo 1. 5-Florourasil için Bağımsız Değişkenler ile Deneysel Aralık ve Seviyeleri

| Değişkenler | Faktör | Aralık ve Seviye | | |
|----------------------|--------|------------------|------|-----|
| | | -1 | 0 | +1 |
| Konsantrasyon (mg/L) | X_1 | 5 | 15 | 25 |
| Zaman (dk) | X_2 | 15 | 37,5 | 60 |
| Adsorbent (g/L) | X_3 | 0,5 | 1,25 | 2,0 |

5-Florourasilin biyokömür ile adsorpsiyonu için geliştirilen deneysel tasarım Tablo 2’de verilmiştir. Bu deneysel tasarım, Design Expert 9.0.6 modeli bilgisayar yazılımı ile oluşturulmuş ve toplamda 17 farklı deney seti elde edilmiştir.

Tablo 2. 5-Florourasil için Box-Behnken Deneysel Tasarım Modeli

| Deney No | Konsantrasyon (mg/L) | Zaman (dk) | Adsorbent (g) |
|----------|----------------------|------------|---------------|
| 1 | 5 | 15 | 1,25 |
| 2 | 25 | 15 | 1,25 |
| 3 | 5 | 60 | 1,25 |
| 4 | 25 | 60 | 1,25 |
| 5 | 5 | 37,5 | 0,5 |
| 6 | 25 | 37,5 | 0,5 |
| 7 | 5 | 37,5 | 2 |

Tablo 2. 5-Florourasil için Box-Behnken Deneysel Tasarım Modeli (Devamı)

| Deney No | Konsantrasyon (mg/L) | Zaman (dk) | Adsorbent (g) |
|----------|----------------------|------------|---------------|
| 8 | 25 | 37,5 | 2 |
| 9 | 15 | 15 | 0,5 |
| 10 | 15 | 60 | 0,5 |
| 11 | 15 | 15 | 2 |
| 12 | 15 | 60 | 2 |
| 13 | 15 | 37,5 | 1,25 |
| 14 | 15 | 37,5 | 1,25 |
| 15 | 15 | 37,5 | 1,25 |
| 16 | 15 | 37,5 | 1,25 |
| 17 | 15 | 37,5 | 1,25 |

Her bir deney 3 tekrarla çalışılmış ve sonuçların aritmetik ortalaması alınarak aşağıda verilen denkleme (Denklem 2) benzer bir lineer denklem oluşturulmuştur.

$$Y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{33}x_3^2 \quad (2)$$

Burada Y , öngörülen yanıtı; β_0 , sabit katsayıyı; β_1 , β_2 ve β_3 doğrusal katsayıları; β_{11} , β_{22} ve β_{33} ikinci dereceden katsayıları; β_{12} , β_{13} ve β_{23} etkileşim katsayılarını ve x_1 , x_2 ve x_3 bağımsız süreç değişkenlerini ifade etmektedir. Ayrıca, denklemdaki pozitif işaret, değişkenlerin sinerjistik etkisini gösterirken, negatif işaret değişkenlerin antagonistik etkisini temsil etmektedir [12].

Denklem 2’de yer alan her ikili ve ikinci dereceden terimin Y yanıtı üzerindeki etkisi, varyans analizi (ANOVA) ile belirlenmiştir. Model denklemden, bir değişken sabit tutularak üç boyutlu (3D) yüzey grafikleri çizilmiştir. Önerilen modeli doğrulamak için, deneysel giderim verimlilikleri karşılaştırılmıştır (Tablo 6). Son olarak, maksimum 5-FLU giderimi için optimum adsorpsiyon koşulları belirlenmiştir.

3. Bulgular

3.1 Biyokömürün karakterizasyonu

Biyokömürün üretim koşulları ile fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3’te listelenmiştir [20]. Biyokömürün tam karakterizasyonu Bachmann ve arkadaşları [29] tarafından gerçekleştirilen çalışmada da gösterilmiştir.

Tablo 3. Biyokömürün Karakterizasyonu ve 5-Florourasilin Fizikokimyasal Özellikleri

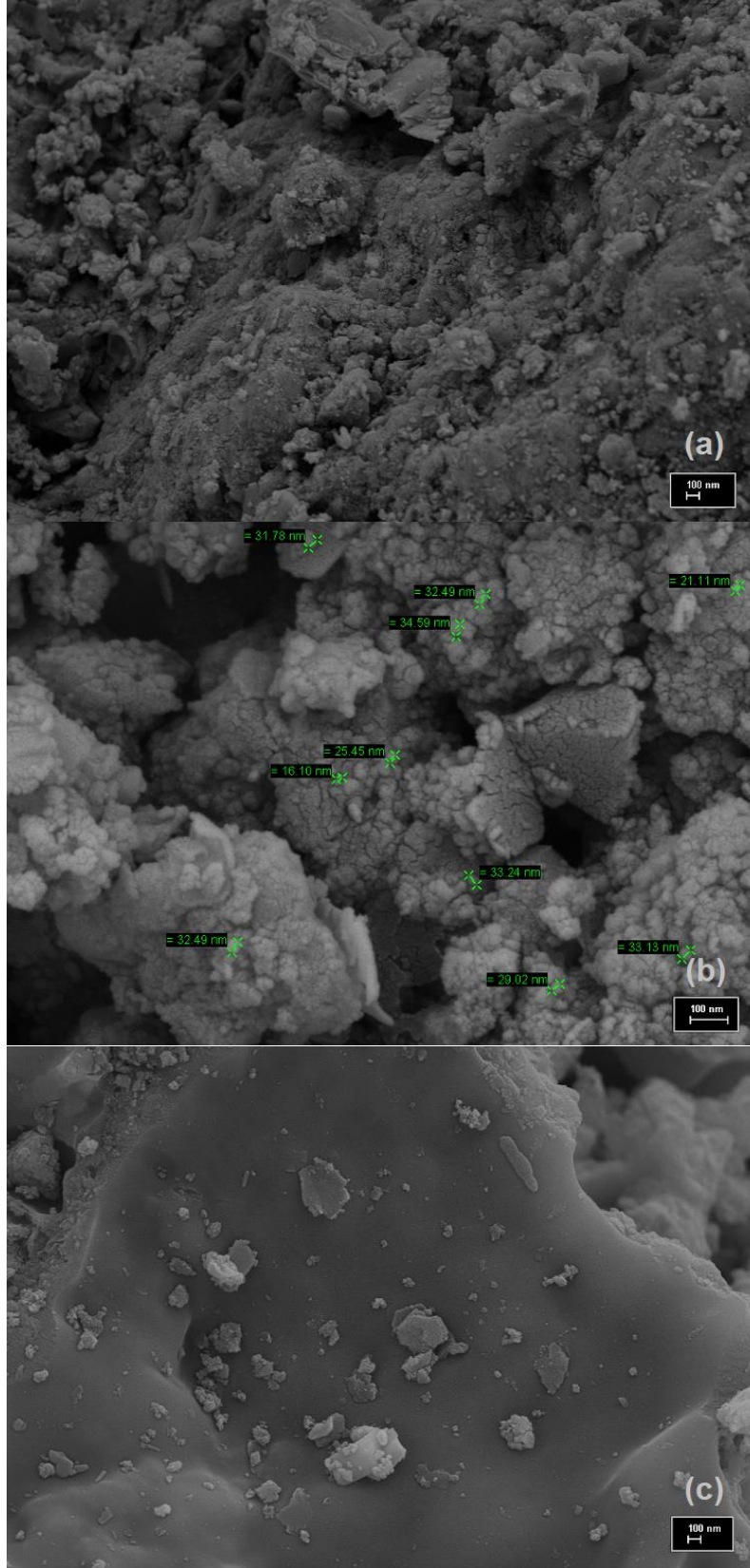
| | Biyokömür |
|----------------------|-----------|
| Piroliz sıcaklığı/°C | 500 |
| İşlem süresi/dk | 20 |
| Toplam C (%) | 50,5 |
| H (%) | 1,55 |
| N (%) | 1,29 |
| O (%) | 6,4 |
| O/C oranı | 0,126 |
| Kül içeriği (%) | 40,2 |
| P (mg/kg) | 6610 |
| K (mg/kg) | 16800 |
| Na (mg/kg) | 910 |
| Mg (mg/kg) | 4530 |

Tablo 3. Biyokömürün Karakterizasyonu ve 5-Florourasilin Fizikokimyasal Özellikleri (Devamı)

| Biyokömür | |
|--|---|
| Mn (mg/kg) | 127 |
| Ca (mg/kg) | 89200 |
| Fe (mg/kg) | 2780 |
| pH | 8,3 |
| İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | 759 |
| Yüzey alanı (m^2/g) | 63,8 |
| 5-FLU | |
| Kimyasal formül | $\text{C}_4\text{H}_3\text{FN}_2\text{O}_2$ |
| Molar kütle (g/mol) | 130,08 |
| LogK_{ow} | -0,89 |
| pK_a | 8,02 |
| Çözünürlük (g/L) | 11,1 |

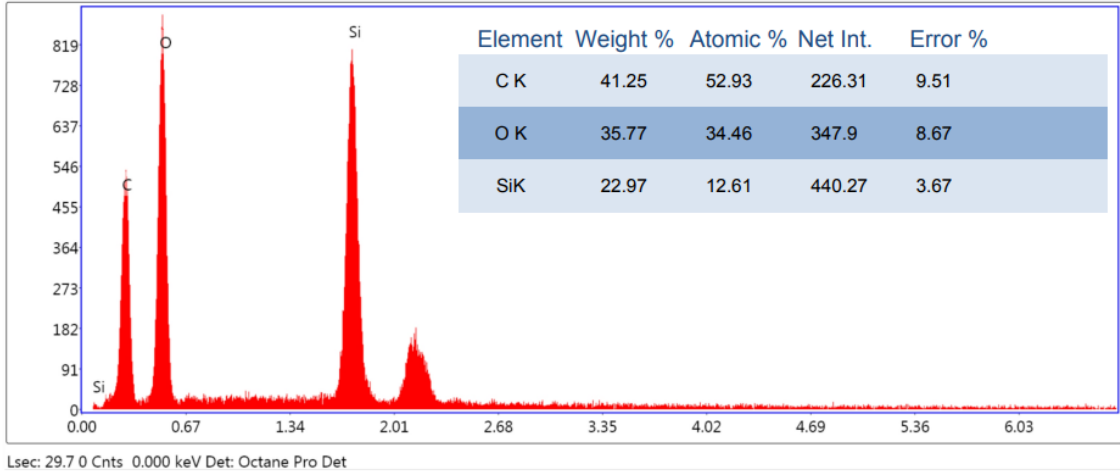
Tablo 3 incelendiğinde, biyokömürün yüksek konsantrasyonlarda Ca, K, P ve Mg içerdiği tespit edilmiştir. Benzer şekilde, kül içeriği de %40,2 olarak bulunmuştur. Bu durumun hammadde içeriğindeki inorganik bileşenlerin miktarının ve biyokömür veriminin bir göstergesi olduğu belirtilmiştir. Literatür verilerinde, yüksek piroliz sıcaklığının biyokömürün yüzey alanını ve hidrofobikliğini arttırdığı belirtilmiştir [10]. Aynı eğilim bu biyokömür üretiminde de gözlemlenmiş ve yüzey alanı $63,8 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Yüksek piroliz sıcaklığına ek olarak, O/C oranının da biyokömür yüzey hidrofobikliğini bir göstergesi olduğu bildirilmiştir. O/C oranı ne kadar düşükse, karbonlaşma derecesi o kadar yükselmekte ve biyokömür aromatik ve hidrofobik özellik kazanmaktadır [10,30]. Karakterizasyon sonuçlarında toplam C değerinin %50,5 olması da bu durumu desteklemiştir.

Biyokömürün morfolojik yapısını incelemek için yapılan SEM analizinin sonuçları Şekil 1'de verilmiştir. Adsorpsiyon öncesinde (a) yüzeyin pürüzlü ve partikül boyutunun ortalama 28-30 nm (b) olduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon sonrasında (c) yüzeyin daha düzgün ve homojen dağılım gösterdiği belirlenmiştir.



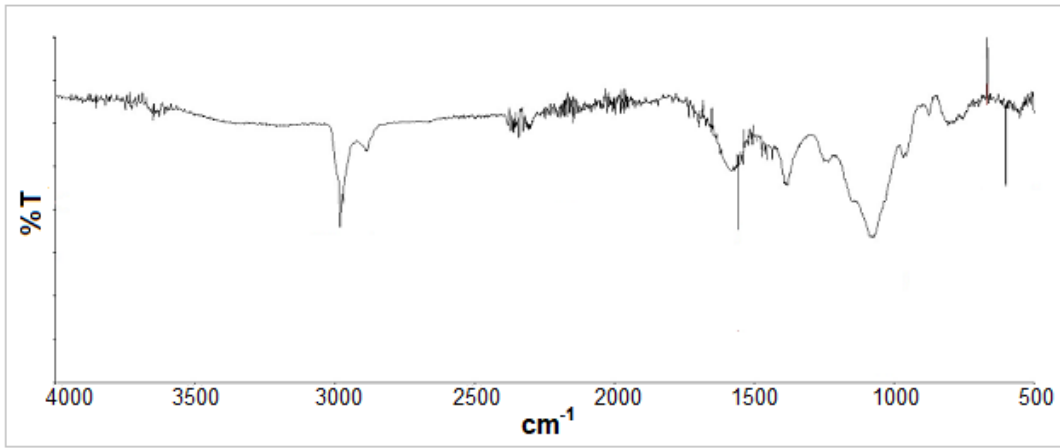
Şekil 1. Biyokömürün 100 nm ölçeğinde adsorpsiyon (a) - (b) öncesi ve sonrası (c) SEM görüntüleri

Biyokömürün EDX analiz sonuçları Şekil 2’de gösterilmiştir. Yapıda en fazla C elementinin bulunduğu doğrulanırken O ve Si elementlerinin de olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 2. Biyokömürün EDX spektrumu

Şekil 3'te biyokömürün FT-IR sonuçları gösterilmiştir. Burada, yaklaşık 3600 cm^{-1} 'de gözlenen geniş bantlar, biyokömürün hidroksil gruplarından uzanan serbest -OH gruplarını işaret etmiştir.



Şekil 3. Biyokömürün FT-IR spektrumu

3000 cm^{-1} civarındaki bant aromatik -C-H esneme titreşimini göstermiştir. 1559 cm^{-1} 'de aromatik halkaların C-C germe titreşimi gözlenirken 1600 cm^{-1} 'deki bantta C=C aromatik esneme ve halka deformasyon titreşimleri tespit edilmiştir. 1252 cm^{-1} 'deki bantlar fenoliklerin -OH gerilme titreşimini göstermiştir.

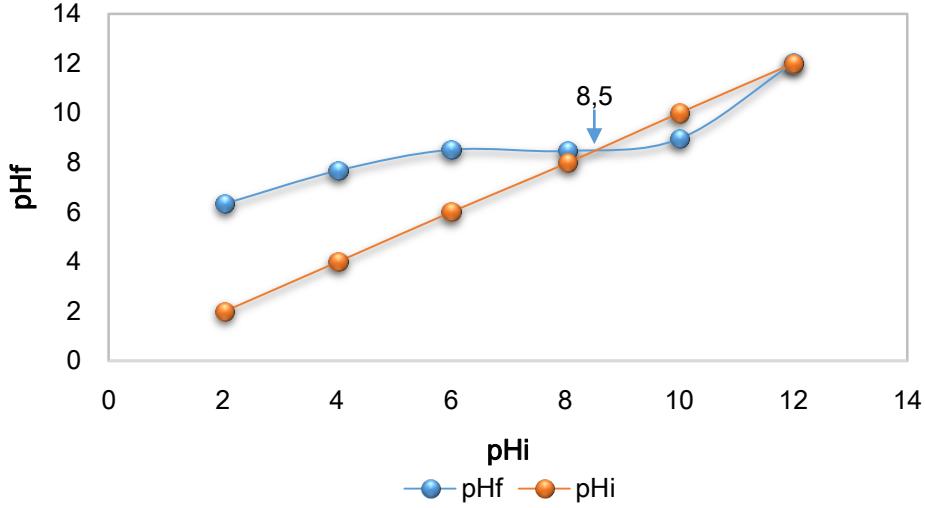
Biyokömürün kimyasal bileşimini incelemek için yapılan XRF sonuçları Tablo 4'te verilmiştir. Tablo incelendiğinde, biyokömürün MgO, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ gibi farklı yüzdelerde bileşiklere sahip olduğu görülmüş ve yapısında en fazla %24,266 SiO₂ ile %8,568 CaO bileşiklerinin bulunduğu belirlenmiştir.

Tablo 4. Biyokömürün XRF Sonuçları

| Element | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | K ₂ O | CaO | MnO | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ |
|-----------|-------------------|-------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|-------|-------|--------------------------------|------------------|
| | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % |
| Biyokömür | 2,450 | 0,802 | 1,093 | 24,266 | 2,380 | 4,835 | 8,568 | 0,113 | 1,051 | 0,091 |

Sıfır yük noktası (pH_{pzc}), adsorbentlerin yüzey yükünü gösterir ve yüzeyin net yükünün sıfır olduğu pH değeridir. Sıfır yük noktasının üzerindeki pH değerlerinde, adsorbentin yüzeyi net bir negatif veya anyonik yüke sahiptir ve bu kation çekiciliğini ve kation

değişim reaksiyonlarını teşvik etmektedir. Sıfır yük noktasının altındaki pH değerlerinde de, yüzey net bir pozitif yüke sahiptir ve anyonları çekerek anyon değişim reaksiyonlarına katılmaktadır [26]. Sonuç olarak, adsorbent yüzeyi ve kirletici molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşim adsorbentın pH_{pzc} değerine bağlıdır. Burada pH_f değişimi, pH_i'nin bir fonksiyonu olarak çizilmiş ve iki eğrinin kesişme noktası pH_{pzc} olup 8,5 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4).



Şekil 4. Biyokömürün pH_{pzc} ölçümü

5-Florourasilin pK_a değeri 8,02'dir ve 5-FLU zayıf asit grubundadır (Tablo 1). Bu değer aynı zamanda izoelektrik noktasına karşılık gelmektedir. Dolayısıyla 5-FLU molekülü 8'in üzerindeki pH değerlerinde negatif yükle yüklenirken pH=6 veya altında pratik olarak nötrdür [31]. Bu çalışmada pH parametresi ilgili bir ayarlama yapılmamıştır ancak biyokömürün pH_{pzc} değeri 8,5 olduğu için yüzeyi daha yüksek pH değerlerinde negatif yükle yüklenecektir. Bu durumda, yüzeyin anyonik 5-FLU'yu iterek adsorpsiyonu azaltması beklenmektedir.

Literatür verilerinde, biyokömür yüzeyinin normalde negatif yüklü olduğu ve negatif yüklü anyonik organik bileşikler ile biyokömür arasındaki elektrostatik itmenin hidrojen bağımlı teşvik edebileceği belirtilmiştir [13,32-35]. Bu çalışmada da biyokömür yüzeyi ve 5-FLU molekülleri arasındaki etkileşimin H-bağı ile gerçekleşmesi daha olasıdır. Biyokömür yüzeyindeki polar gruplar ile 5-FLU üzerindeki elektronegatif atomlar arasında H-bağının oluşması, 5-FLU ile su arasındaki H-bağının kopması sonucu gerçekleşir. Bu da, 5-FLU'nun suda daha az çözünür olmasına ve biyokömür yüzeyi için daha büyük bir afinite göstermesine neden olur.

3.2 5-FLU'nun adsorpsiyon sonuçları

Box-Behnken deneysel tasarım yöntemine göre gerçekleştirilen 5-FLU'nun deneysel % adsorpsiyon sonuçları Tablo 5'te gösterilmiştir. BBD ile sağlanan koşullarda, % adsorpsiyonun 33,7 ile 93,4 arasında değiştiği tespit edilmiştir. En düşük adsorpsiyon yüzdesi, 15 dakikalık işlem süresinde, 15 mg/L 5-FLU konsantrasyonu için 0,5 g adsorbent kullanıldığında elde edilirken; en yüksek adsorpsiyon 37,5 dakikalık işlem süresinde, 5 mg/L 5-FLU konsantrasyonu için 2,0 g adsorbent kullanıldığında gerçekleşmiştir.

Tablo 5. 5-Florourasilin Box-Behnken Deneysel Tasarımından Elde Edilen Adsorpsiyon Sonuçları

| | x_1 | x_2 | x_3 | Yanıt |
|----------|----------------------|------------|---------------|-----------------|
| Deney No | Konsantrasyon (mg/L) | Zaman (dk) | Adsorbent (g) | Adsorpsiyon (%) |
| 1 | 5 | 15 | 1,25 | 87,4 |
| 2 | 25 | 15 | 1,25 | 69,6 |
| 3 | 5 | 60 | 1,25 | 91,9 |
| 4 | 25 | 60 | 1,25 | 74,8 |
| 5 | 5 | 37,5 | 0,5 | 47,2 |
| 6 | 25 | 37,5 | 0,5 | 34,8 |
| 7 | 5 | 37,5 | 2 | 93,4 |
| 8 | 25 | 37,5 | 2 | 66,3 |
| 9 | 15 | 15 | 0,5 | 33,7 |
| 10 | 15 | 60 | 0,5 | 44,4 |
| 11 | 15 | 15 | 2 | 65,9 |
| 12 | 15 | 60 | 2 | 83,1 |
| 13 | 15 | 37,5 | 1,25 | 78,5 |
| 14 | 15 | 37,5 | 1,25 | 77,3 |
| 15 | 15 | 37,5 | 1,25 | 77,9 |
| 16 | 15 | 37,5 | 1,25 | 76,8 |
| 17 | 15 | 37,5 | 1,25 | 78 |

Tablo 5 incelendiğinde, 5-Florourasilin konsantrasyonu arttıkça % adsorpsiyonun azaldığı gözlenmiştir. Bununla birlikte, zaman ve adsorbent miktarı arttıkça % adsorpsiyon da artış göstermiştir.

Deneysel tasarım çalışmalarında elde edilen verilere göre deneysel sonuçlara etki eden parametrelerin etki değerlerinin hesaplanması ve hipotez testlerinin kontrol edilmesi için varyans analizi (ANOVA) kullanılmıştır. Modelin uyumu, R^2 ve düzeltilmiş R^2 katsayılarıyla değerlendirilirken, modelin anlamlılığı ve yeterliliği Fisher varyasyon oranı (F) ve olasılık değerinden ($p < 0,05$) belirlenmiştir [12,18]. Adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen verilerin varyans analiz sonuçları Tablo 6'da gösterilmiştir.

Tablo 6. 5-Florourasil için Adsorpsiyon Varyans Regresyon Modelinin Analizi

| | Kareler Toplamı | df | Ortalama Kareler | F-Değeri | p-Değeri |
|-----------------|-----------------|----|------------------|----------|----------|
| Model | 5529,03 | 9 | 614,34 | 83,39 | < 0,0001 |
| A-Konsantrasyon | 691,92 | 1 | 691,92 | 93,92 | < 0,0001 |
| B-Zaman | 176,72 | 1 | 176,72 | 23,99 | 0,0018 |
| C-Adsorbent | 2760,24 | 1 | 2760,24 | 374,67 | < 0,0001 |
| AB | 0,12 | 1 | 0,12 | 0,02 | 0,9010 |
| AC | 54,02 | 1 | 54,02 | 7,33 | 0,0303 |
| BC | 10,56 | 1 | 10,56 | 1,43 | 0,2701 |
| A ² | 49,75 | 1 | 49,75 | 6,75 | 0,0355 |
| B ² | 0,19 | 1 | 0,19 | 0,03 | 0,8769 |
| C ² | 1806,35 | 1 | 1806,35 | 245,19 | < 0,0001 |
| Artık | 51,57 | 7 | 7,37 | | |
| Uyum Eksikliği | 49,83 | 3 | 16,61 | 38,18 | 0,0021 |
| Teorik Hata | 1,74 | 4 | 0,44 | | |
| Toplam | 5580,60 | 16 | | | |

ANOVA verilerine göre 5-FLU için elde edilen korelasyon, $R^2=0,9908$ olarak hesaplanmıştır. R^2 değerinin 1'e yakın olması iyi bir korelasyon sağlandığını ve modelin güvenilirliğini göstermiştir. Benzer şekilde, düzeltilmiş $R^2=0,9789$ de modelin her bir bağımsız değişkenin etkisini karşılaştırmadaki başarısını göstermiştir. Varyans katsayısı (CV) 3,91 olarak belirlenmiştir. Bu durum yine yüksek hassasiyet ile güvenilir verileri işaret etmiştir.

F değerinin 83,39'dan büyük olması modelin önemli olduğunu göstermiş ve gürültü nedeniyle bu kadar büyük bir F değerinin oluşma olasılığının yalnızca % 0,01 olduğu belirlenmiştir. P değerinin de 0,05'den küçük olması, model terimlerinin anlamlı olduğunu göstermiş ve bu durumda A, B, C, AC, A^2 , C^2 'nin önemli model terimleri olduğu tespit edilmiştir. 0,10'den büyük değerler model terimlerinin önemli olmadığını ifade etmiştir.

ANOVA'da yeterli kesinlik değeri sinyal-gürültü oranını ölçmekte ve bu değer 4'ten büyük olması istenmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda yeterli kesinlik değeri 5-FLU için 28,6420 olarak hesaplanmıştır.

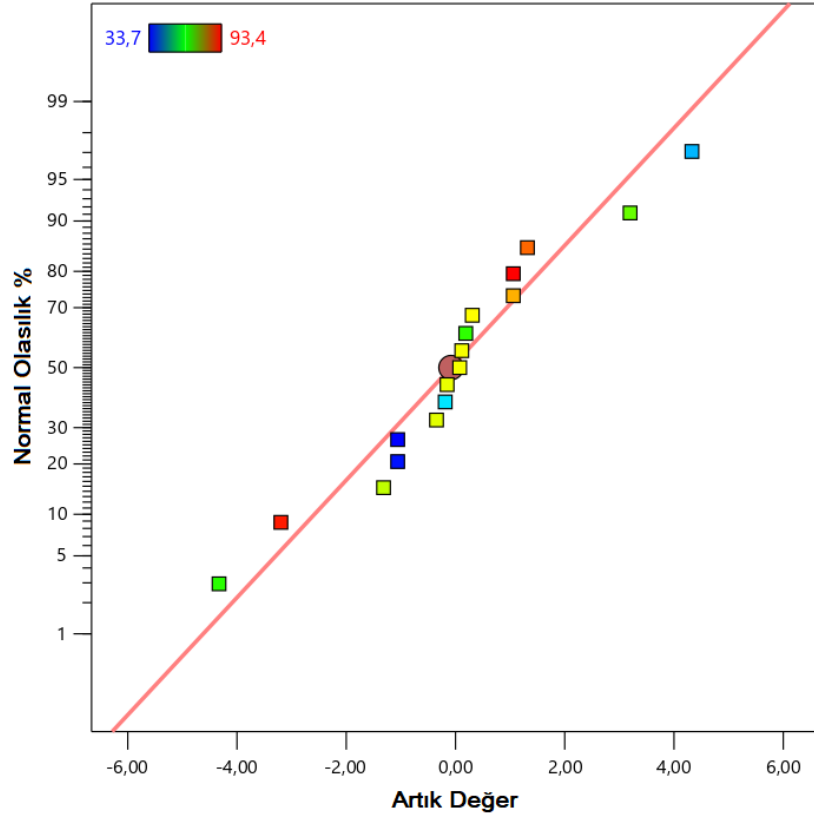
Maksimum adsorpsiyon kapasitesi için elde edilen optimum koşullar 5-FLU konsantrasyonu için 5,48 mg/L, zaman için 39,61 dk ve adsorbent miktarı için 1,61 g/L olarak belirlenmiş ve burada %95,99 giderim sağlanmıştır.

Box-Behnken tasarım çalışmalarına göre ortaya çıkan model denklemi (Denklem 3) aşağıda verilmiştir:

$$Y (\% Ads) = 77,70 - 9,30 x_1 + 4,70x_2 + 18,58 x_3 + 0,1750 x_1x_2 - 3,68 x_1x_3 + 1,62 x_2x_3 + 3,44x_1^2 - 0,2125x_2^2 - 20,71x_3^2 \quad (3)$$

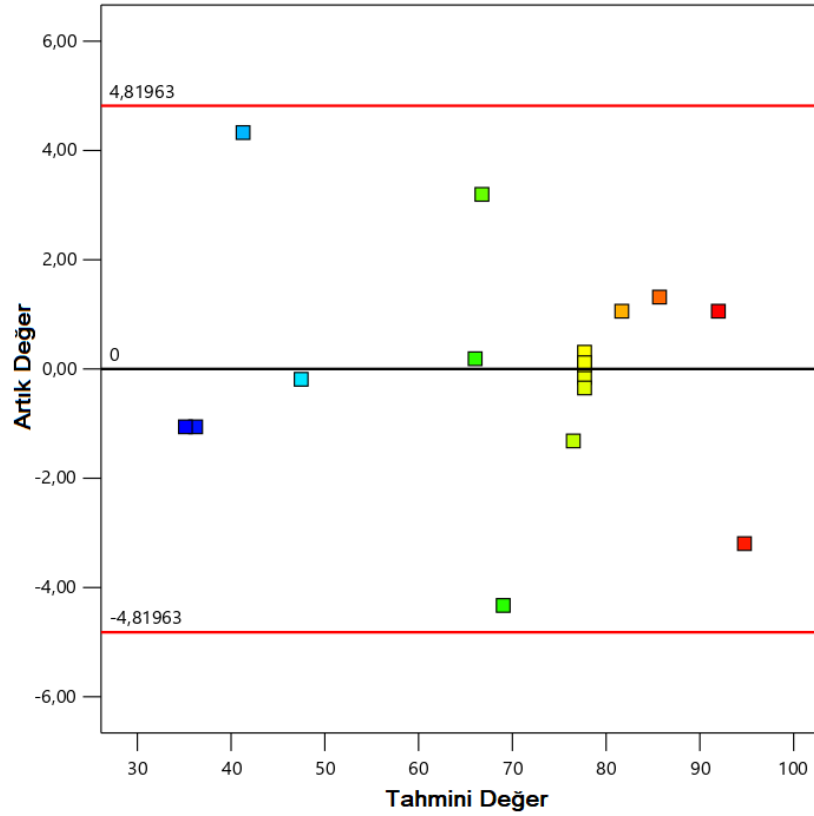
Denklem 3 incelendiğinde, konsantrasyon (x_1) katsayısının negatif olduğu belirlenmiş ve bu durumda konsantrasyon arttıkça adsorpsiyonun azaldığı ifade edilmiştir. Bununla birlikte, zaman (x_2) ve adsorbent (x_3) katsayılarının pozitif olduğu belirlenmiş ve burada da zaman ve adsorbent miktarı arttıkça adsorpsiyonun arttığı tespit edilmiştir. Sonuçta, denklemde yer alan parametrelerin başındaki katsayı ne kadar büyükse o oranda adsorpsiyonu etkilediği ($x_3 > x_2 > x_1$) ve burada en fazla etki eden parametrenin 18,58 katsayısı ile adsorbent olduğu belirlenmiştir.

Box-Behnken deneysel tasarım yönteminin adsorpsiyon deneyleriyle uyumlu olduğu aşağıda verilen Şekil 5, Şekil 6 ve Şekil 7'deki grafikler ile doğrulanmıştır.



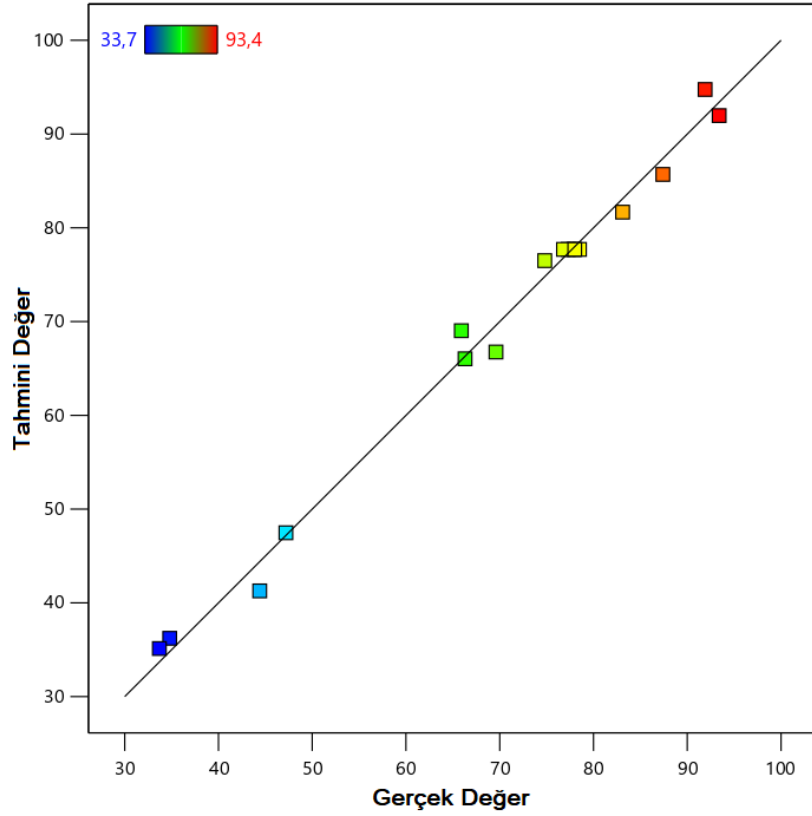
Şekil 5. 5-Flourourasil için artık değerlerin normal olasılık grafiği

Şekil 5'teki artık değerlerin normal olasılık grafiği incelendiğinde, değerlerin kalibrasyon çizgisine yakın ve çizginin üzerinde olduğu gözlemlenmiş ve bu sayede gerçek değerlerin normal dağılım izlediği belirlenmiştir.



Şekil 6. 5-Flourourasil için artık değerlerin - tahmini değer grafiği

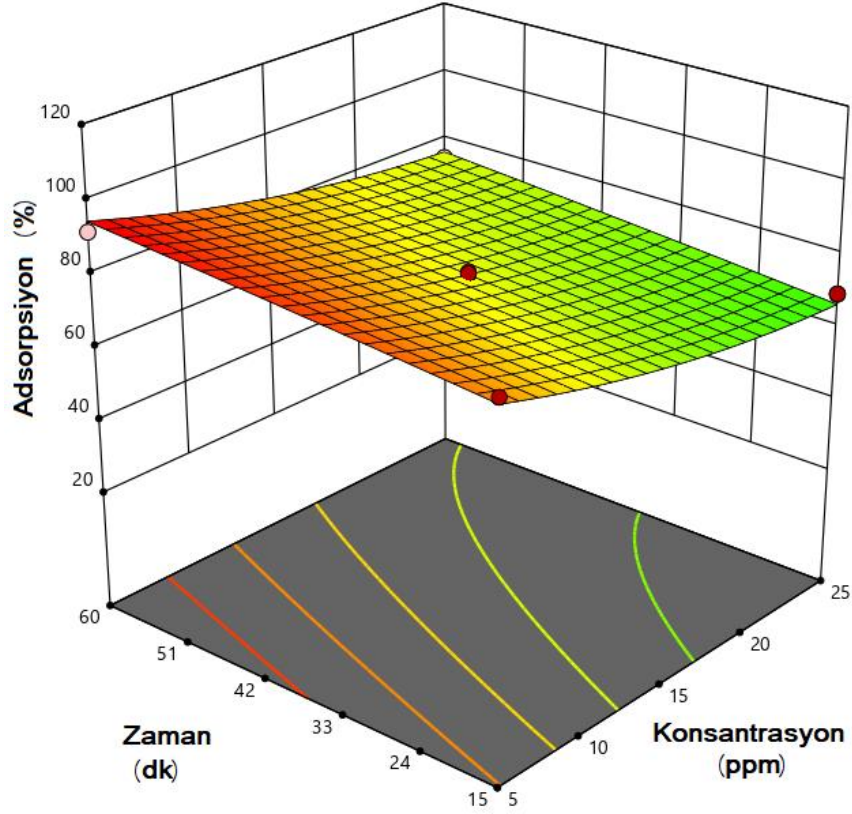
Şekil 6'daki artık değer – tahmini değer grafiğinde, değerlerin sıfır çizgisine yaklaştıkça sapmaları azalttığı ifade edilmiştir.



Şekil 7. 5-Florourasil için tahmini değerlerin – gerçek değer grafiği

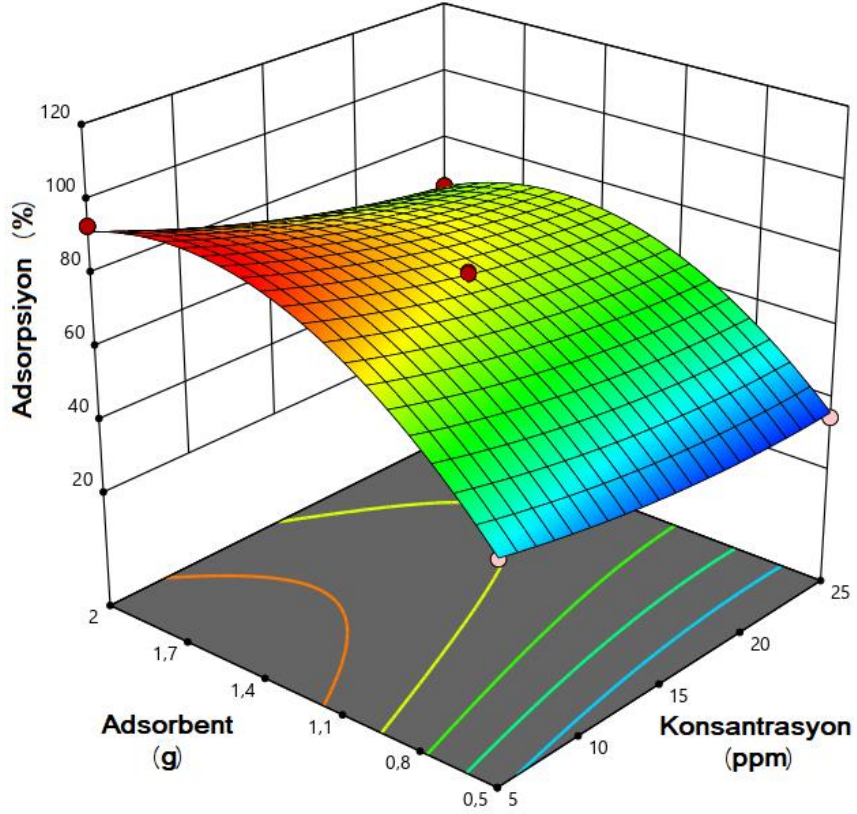
Şekil 7'deki grafikte de gerçek ve tahmini değerlerin çok fazla dağılmadığı görülmüş ve bu değerlerin yaklaşık tutarlı olduğu belirlenmiştir.

Denklem 3'te yer alan deneysel faktörlerin 5-Florourasilin ultrasonik ortamdaki adsorpsiyonu üzerine etkilerini göstermek için deneylerden elde edilen verilerin üç boyutlu grafikleri çizilmiş ve Şekil 8, Şekil 9 ve Şekil 10'da gösterilmiştir.



Şekil 8. Zaman ve konsantrasyon faktörlerinin 5-Florourasilin adsorpsiyon sürecine etkisi

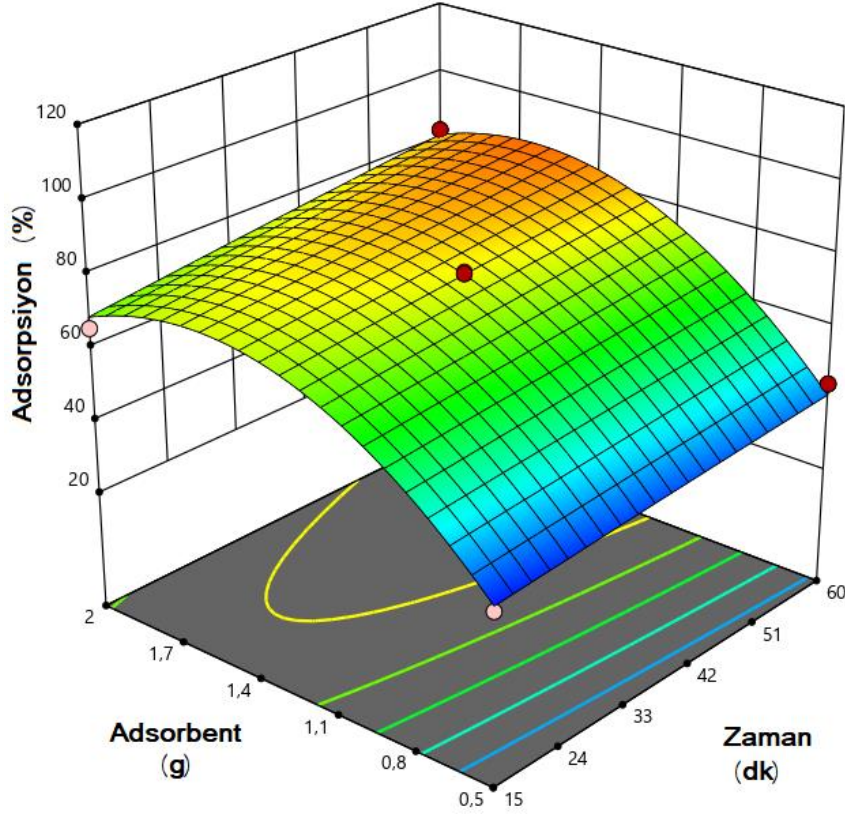
Şekil 8'deki grafikte zaman ve konsantrasyonun % adsorpsiyon verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Grafiğe göre, adsorbent miktarı ve zaman sabit tutulup konsantrasyon 5 ppm'den 25 ppm'e arttırıldığında adsorpsiyonun %91,90'den %74,80'e düştüğü tespit edilmiştir. Adsorbent miktarı ve konsantrasyon sabit tutulup zaman 15 dakikadan 60 dakikaya arttırıldığında adsorpsiyonun %87,40'den %91,90'a yükseldiği gözlemlenmiştir. Burada, konsantrasyonun artması ile adsorbent yüzeyine tutunacak 5-FLU molekül sayısının artmasından dolayı % adsorpsiyonu azalttığı belirlenmiştir. Zamanın artması ile adsorpsiyonun artması da, muhtemelen, adsorbentin yüzeyinde kütle transferini teşvik eden ve aynı zamanda çözünen moleküllerin dağılımını artıran ultrasonik dalgaların kullanımından kaynaklanmıştır. Sonuç olarak, zaman faktörünün pozitif etki gösterdiği ve % adsorpsiyonu arttırdığı tespit edilmiştir.



Şekil 9. Adsorbent ve konsantrasyon faktörlerinin 5-Florourasilin adsorpsiyon sürecine etkisi

Şekil 9’da verilen grafikte adsorbent ve konsantrasyon faktörlerinin % adsorpsiyon üzerine etkileri incelenmiştir. Konsantrasyon ve zaman sabit tutulup adsorbent miktarı 0,5 g/L’den 2,0 g/L’ye arttırıldığında adsorpsiyonun %47,20’den %93,40’a arttığı tespit edilirken zaman ve adsorbent miktarı sabit tutulup konsantrasyon 5 ppm’den 25 ppm’e arttırıldığında adsorpsiyonun %47,20’den %34,80’e düştüğü belirlenmiştir. Burada adsorbent miktarının artması ile % adsorpsiyon önemli derecede artarken, konsantrasyonun artması ile % adsorpsiyon azalmıştır.

Literatürde, organik bileşiklerin adsorpsiyonunun nispeten düşük çözünen konsantrasyonlarında veya düşük uçucu madde içeriğine sahip biyokömürlerde gerçekleştirilmesinde gözenek doldurma mekanizmalarının etkin olduğu bildirilmiştir [30,34]. Burada, adsorbent miktarı ile % adsorpsiyonun artmasının sebebi, adsorbentin 5-Florourasil ile etkileşime girecek yüzey alanının artması sonucu aynı miktardaki 5-Florourasil molekülünün daha fazla adsorbent yüzeyine dağılmasıdır. Bununla birlikte, adsorbent miktarının artması ile adsorpsiyon belli bir noktaya kadar artmakta ve bu noktadan sonra adsorpsiyon sabitlenmektedir. Konsantrasyon arttıkça % adsorpsiyonun azalması da, adsorbent yüzeyine tutunacak 5-Florourasil molekül sayısının artmasından ve belirli bir süre sonra adsorbent yüzeyindeki mevcut gözeneklerin doygunluğundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 10. Adsorbent ve zaman faktörlerinin 5-Florourasilin adsorpsiyon sürecine etkisi

Şekil 10'da verilen grafikte hem zamanın hem de adsorbent miktarının % adsorpsiyon verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Konsantrasyon ve adsorbent miktarı sabit tutulup zaman 15 dakikadan 60 dakikaya arttırıldığında adsorpsiyonun %33,70'den %44,40'a yükseldiği gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, konsantrasyon ve zaman sabit tutulup adsorbent miktarı 0,5 g'dan 2,0 g'a arttırıldığında adsorpsiyonun %44,40'dan %83,10'a arttığı tespit edilmiştir. Burada zaman faktörünün adsorbent faktörü yanında pozitif etki göstermesine rağmen daha az etkin olduğu ve adsorbent miktarının % adsorpsiyonu daha fazla arttırdığı belirlenmiştir.

Literatür verilerinde, yüksek Ca, K ve Mg konsantrasyonlarının adsorbent ile adsorbat arasındaki spesifik katyon- π etkileşimlerini teşvik ettiği ve aromatik bileşiklerin adsorpsiyonunu artırabildiği belirtilmiştir [20,36]. Benzer şekilde, anyonik organik bileşiklerin mineral açısından zengin biyokömürlerin pozitif yüklü yüzeylerine bağlanarak adsorplanabileceği ifade edilmiştir [13]. Kullanılan biyokömürdeki yüksek Ca ve K içeriğinin 5-FLU'nun adsorpsiyonunda pozitif etki gösterdiği düşünülmüştür. Ek olarak burada, biyokömür yüzeyi ve 5-FLU molekülleri arasındaki etkileşimin hidrojen bağı ile gerçekleşmesi daha olasıdır. Biyokömürlerde bol miktarda bulunan polar grupların, su emilimini kolaylaştırdığı ve biyokömür ile elektronegatif elementler içeren organik bileşikler arasında H-bağ oluşumunu desteklediği bildirilmiştir [32,34]. Sonuçta, polar 5-FLU'nun adsorpsiyonu literatürde bildirilen aktif karbonlara kıyasla işlem görmemiş biyokömür ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

3.2 Adsorpsiyon izotermi

Denge durumundaki 5-FLU - adsorbent ilişkisi, deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uydurularak araştırılmıştır. Langmuir izotermi, belirli

sayıda adsorpsiyon bölgesi içeren bir yüzeye tek tabakalı adsorpsiyonu varsaymakta ve aşağıdaki Denklem 4 ile açıklanmaktadır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (4)$$

q_e , dengede adsorbent miktarı başına adsorbe edilen madde miktarını temsil etmektedir (mg/g). b ve q_{max} terimleri sırasıyla adsorpsiyon bağlama sabiti ve maksimum adsorpsiyon kapasitesidir ve değerleri grafiğin eğiminden ve kesişmesinden elde edilmektedir.

Freundlich izotermi, yüzeylerin farklı afinitelere (heterojen) sahip adsorpsiyon alanlarından oluşması temelinde adsorpsiyonu tanımlayan deneysel bir modeldir. Deneysel veriler, aşağıda gösterilen Freundlich denkleminin logaritmik formuna uygulanmıştır (Denklem 5).

$$\ln q_e = \ln K_f - \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

Burada K_f , adsorbent için adsorbatın afinitesini yansıtan bir parametredir ve $1/n$, heterojenliği yansıtan boyutsuz bir parametredir. n değeri ne kadar yüksekse, adsorbentin heterojenliği o kadar büyüktür.

Denge durumundaki 5-FLU ve biyokömür ilişkisi, deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine benzetilmesiyle daha ayrıntılı incelenmiştir. Bu modellerin dayandığı temeller ve ilgili denklemleri literatürde kapsamlı olarak açıklanmıştır [37-39]. İzoterm sabitleri ve deneysel verilerle korelasyon katsayıları Tablo 7'de listelenmiştir. Langmuir izotermi ve Freundlich izotermi birbirine oldukça benzer uyum göstermiştir (korelasyon katsayıları sırasıyla $R^2=0,999$ ve $R^2=0,992$). Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 5,75 mg/g olarak bulunmuştur. $1/n$, heterojenliği yansıtan boyutsuz bir parametre olup 0,89 değeriyle uygun adsorpsiyonu göstermiştir.

Tablo 7. Adsorpsiyon İzotermi Parametreleri

| | q_{max} (mg/g) | b (L/mg) | R^2 | K_f | n |
|------------|------------------|------------|-------|-------|-------|
| Langmuir | 5,75 | 2,93 | 0,999 | - | 1,11 |
| Freundlich | - | 0,802 | 0,992 | 4,30 | 2,380 |

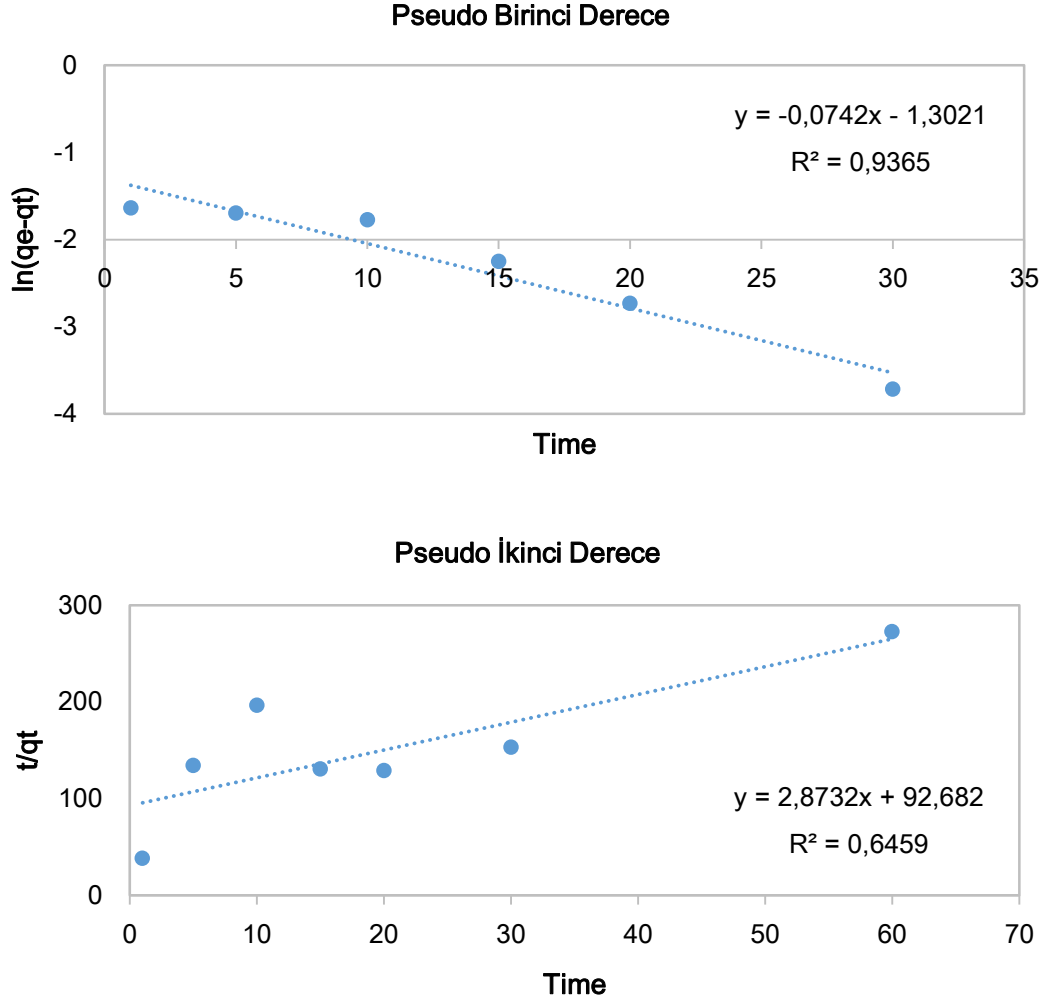
3.3 Adsorpsiyon kinetiği

Biyokömür ile 5-FLU'nun sulu çözeltilerden adsorpsiyonu, dinamik olarak kinetik modeller kullanılarak ve kimyasal emilim, difüzyon kontrolü ve kütle transferi gibi adsorpsiyon işleminin hız kontrol mekanizması incelenerek çalışılmıştır. 5-FLU'nun adsorpsiyon kinetiğini açıklamak için uygulanan matematiksel modeller pseudo birinci dereceden (Lagergren modeli), pseudo ikinci dereceden kinetik modelleridir. 5-FLU'nun adsorpsiyon mekanizmasını incelemek için, bu kinetik modellerin doğrusallaştırılmış denklemleri uygulanmış ve sonuçlar Şekil 11'de gösterilmiştir.

Pseudo birinci dereceden kinetik model, adsorbatın basit bir yüzey fiziksel adsorpsiyonunu varsaymakta ve aşağıdaki denklemle (Denklem 6) açıklanmaktadır.

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

q_e ve q_t , sırasıyla dengede ve t zamanında biyokömür (mg (5-FLU) / g (biyokömür) cinsinden) üzerine adsorbe edilen 5-FLU miktarıdır ve k_A , adsorpsiyon için pseudo birinci dereceden modelin hız sabitidir [40]. q_e ve k_A değerleri, $\ln(q_e - q_t)$ 'nin zamana karşı çizilen doğrusal grafiğinin kesişiminden ve eğiminden elde edilebilmektedir (Şekil 11).



Şekil 11. Pseudo birinci derece ve Pseudo ikinci derece modelin doğrusallaştırılmış grafiği

Adsorpsiyon mekanizması pseudo ikinci dereceden bir kinetiği takip ederse, hız sınırlama adımı, adsorban ve adsorbat arasında elektronların paylaşımı veya değişimi yoluyla valans kuvvetlerini içeren kimyasal adsorpsiyon olacaktır. Pseudo ikinci dereceden kinetik matematiksel olarak aşağıdaki denklemle (Denklem 7) tanımlanmaktadır.

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

Burada q_t ve q_e yukarıdaki gibi tanımlanır ve k_B hız sabitidir (g/mg dk). t/q 'nun t 'ye karşı çizilen doğrusal grafiğinin eğimi ve kesişimi, sırasıyla q_e ve k_B değerlerini

belirlemiştir (Şekil 11). Her modele karşılık gelen özellikler ve sabitler Tablo 8'de gösterilmiştir.

Tablo 8. Pseudo-Birinci Derece ve Pseudo-İkinci Dereceden Modellerin Parametreleri

| Kinetik model | Parametre | Değer |
|-----------------------|---------------------------|--------|
| Pseudo-birinci derece | q_e , deneysel (mg/g) | 0,220 |
| | q_e , hesaplanan (mg/g) | 0,231 |
| | k_A (dk ⁻¹) | 0,074 |
| | R^2 | 0,9364 |
| Pseudo-ikinci derece | q_e , deneysel (mg/g) | 0,220 |
| | q_e , hesaplanan (mg/g) | 0,34 |
| | k_B (g/mg dk) | 0,046 |
| | R^2 | 0,6487 |

Pseudo birinci dereceden kinetik modelin korelasyon katsayısı ($R^2=0,9364$), pseudo ikinci dereceye ($R^2=0,6487$) kıyasla veriler için daha iyi uyum sağlamıştır. Ek olarak, hesaplanan q değerinin deneysel değere yakın olduğu ve iyi eşleştiği gözlenmiştir. Bu da adsorpsiyon sürecinin pseudo birinci derece modeli izlediğini ve kemisorpsiyonun hız kontrol süreci olduğunu göstermiştir.

4. Sonuç ve Yorum

Son zamanlarda sularda tespit edilen ilaç kalıntıları diğer kirleticilere oranla çok düşük konsantrasyonlarda bulunsalar da biyolojik olarak parçalanması zor veya mümkün olmadığından çevre ve insan sağlığı üzerinde tehdit oluşturmuştur. Bu anlamda, zayıf biyolojik bozunma ve geleneksel atık su arıtma yöntemleriyle düşük giderim veriminden dolayı, bu kalıntıların başarılı bir şekilde ortamdaki uzaklaştırılması için alternatif yöntemler geliştirilmiştir. Bununla birlikte, kalıntı konsantrasyonlarının çok düşük olduğu durumlarda bu yöntemlerin pahalı olduğu belirtilmiştir. Dolayısıyla daha etkili ve düşük maliyetli yöntemlere ihtiyaç duyulmuştur. Bu anlamda bu çalışmada, kemoterapide yaygın kullanılmasından ve çevrede toksik etkilere neden olmasından dolayı dikkat çeken 5-FLU'nun adsorpsiyonu için basit bir yöntem geliştirilmiştir.

5-Florourasilin ultrasonik ortamdaki adsorpsiyonu için kağıt çamuru ile buğday kabuğundan elde edilen biyokömürün kullanımı incelenmiştir. Box-Behnken tasarımıyla sağlanan koşullarda, % adsorpsiyonun 33,7 ile 93,4 arasında değiştiği tespit edilmiştir. En düşük adsorpsiyon yüzdesi, 15 dakikalık işlem süresinde, 15 mg/L 5-FLU konsantrasyonu için 0,5 g adsorbent kullanıldığında elde edilirken; en yüksek adsorpsiyon 37,5 dakikalık işlem süresinde, 5 mg/L 5-FLU konsantrasyonu için 2,0 g adsorbent kullanıldığında gerçekleşmiştir. 5-FLU'nun konsantrasyonu arttıkça % adsorpsiyonun azaldığı gözlenirken, zaman ve adsorbent miktarı arttıkça % adsorpsiyonun arttığı belirlenmiştir.

Deneysel tasarım çalışmalarında elde edilen modelin yeterliliğini ve katsayıların önemini vurgulamak için ANOVA kullanılmıştır. ANOVA sonuçları, çok düşük p değeri ($p<0,0001$) ve F-testinden ($F=83,39$) de anlaşıldığı üzere modelin oldukça anlamlı olduğunu göstermiştir. $R^2=0,9908$ değeri, deneysel veriler arasındaki uyumu gösterirken; düzeltilmiş $R^2=0,9789$ oldukça yüksek bir değerle model için yüksek güvenilirlik göstermiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi için elde edilen optimum koşullar 5-FLU konsantrasyonu için 5,48 mg/L, zaman için 39,61 dk ve adsorbent miktarı için 1,61 g/L olarak belirlenmiş ve burada %95,99 giderim sağlanmıştır.

Denge çalışmaları izoterm modelleri kullanılarak yapılmış ve Langmuir modelinin deneysel verilere daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. Langmuir izoterm modelinden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 5,75 mg/g olarak bulunmuştur. Sürecin kinetiği pseudo birinci dereceden olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak, adsorpsiyon sürecinde 5-FLU'nun sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında en etkili parametrenin adsorbent olduğu belirlenmiştir. Biyokömürün yüksek maliyetli aktif karbonlara kıyasla herhangi bir işlem görmeden ve aktifleştirilmeden de etkili sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Adsorbent olarak biyokömürün kullanılması, düşük maliyet ve yüksek verim gibi üstün özelliklere sahip olması yanında çevre kirliliğine sebep olan biyokütle atıklarının ortadan kaldırılması açısından da avantaj sağlamıştır. Bu yönüyle biyokömür gelecekteki çalışmalar için umut verici bir performans sergilemiş ve endüstriyel ölçeklerde de organik kirleticilerin düşük maliyetli adsorbentlerle giderilmesi için bir alternatif olmuştur.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyanı

Sema AKAY: Araştırma, Orijinal Taslak Yazımı, İnceleme ve Düzenleme.

Destek ve Teşekkür Beyanı

Bu çalışmanın yazarı olarak, desteklerinden dolayı Prof. Dr. Berkant Kayan'a çok teşekkür ederim.

Çatışma Beyanı

Bu çalışmanın yazarı olarak herhangi biriyle bir çatışma beyanım bulunmadığını bildiririm.

Etik Kurul Onayı ve/veya Aydınlatılmış Onam Bilgileri

Bu çalışmanın yazarı olarak herhangi bir etik kurul onayı ve aydınlatılmış onam bilgileri beyanım bulunmadığını bildiririm.

Kaynakça

- [1] M. Feng, R. Qu, X. Zhang, P. Sun, Y. Sui, L. Wang, and Z. Wang, "Degradation of flumequine in aqueous solution by persulfate activated with common methods and polyhydroquinone-coated magnetite/multi-walled carbon nanotubes catalysts," *Water Res.*, 85, 1–10, 2015.
- [2] B. Petrie, R. Barden, and B. Kasprzyk-Hordern, "A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring," *Water Res.*, 72, 3–27, 2015.
- [3] M. Governo, M. S. F. Santos, A. Alves, and L. M. Madeira, "Degradation of the cytostatic 5-Fluorouracil in water by Fenton and photo-assisted oxidation processes," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 24, 844–854, 2017.
- [4] E. M. Siedlecka, "Removal of cytostatic drugs from water and wastewater: Progress in the development of advanced treatment methods," in *Fate and Effects of Anticancer Drugs in the Environment*, E. Heath, M. Isidori, T. Kosjek, and M. Filipič, Eds. Switzerland: Springer, Cham, 2020, pp. 197-219.
- [5] S. Ndaw, F. Denis, P. Marsan, A. d'Almeida, and A. Robert, "Biological monitoring of occupational exposure to 5-fluorouracil: urinary α -fluoro- β -alanine assay by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry in health care personnel," *J. Chromatogr. B Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.*, 878 (27), 2630–2634, 2010.
- [6] T. Kosjek, S. Perko, D. Zigon, and E. Heath, "Fluorouracil in the environment: Analysis, occurrence, degradation and transformation," *J. Chromatogr. A*, 1290, 62–72, 2013.
- [7] S. Zhan, Q. Zhao, S. Chen, J. Wang, Z. Liu, and C. Chen, "Solubility and partition coefficients of 5-Fluorouracil in ScCO₂ and ScCO₂/Poly(l-lactic acid)," *J. Chem. Eng. Data*, 59 (4), 1158–1164, 2014.
- [8] A. Koltsakidou, M. Antonopoulou, E. Evgenidou, I. Konstantinou, A. E. Giannakas, M. Papadaki, D. Bikiaris, and D. A Lambropoulou, "Photocatalytical removal of fluorouracil using TiO₂-P25 and N/S doped TiO₂ catalysts: A kinetic and mechanistic study," *Sci. Total Environ.*, 578, 257–267, 2017.
- [9] J. Zhang, V. W. C. Chang, A. Giannis, and J-Y. Wang, "Removal of cytostatic drugs from aquatic environment: a review," *Sci. Total Environ.*, 445–446, 281–298, 2013.

- [10] I. Ali, M. Asim, and T.A. Khan, "Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater," *J. Environ. Manag.*, 113, 170–183, 2012.
- [11] N. Sivarajasekar, and R. Baskar, "Agriculture waste biomass valorisation for cationic dyes sequestration: a concise review," *J. Chem. Pharm. Res.*, 7 (9), 737–748, 2015.
- [12] Y. Zhou, L. Zhang and Z. Cheng, "Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review," *J. Mol. Liq.*, 212, 739–762, 2015.
- [13] M. Ahmad, A. U. Rajapaksha, J. E. Lim, M. Zhang, N. Bolan, D. Mohan, M. Vithanage, S. S. Lee, and Y. S. Ok, "Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review," *Chemosphere*, 99, 19–33, 2014.
- [14] C. Wang, and H. Wang, "Pb(II) sorption from aqueous solution by novel biochar loaded with nanoparticles," *Chemosphere*, 192, 1–4, 2018.
- [15] W. Xiang, X. Zhang, J. Chen, W. Zou, F. He, X. Hu, D. C. W. Tsang, Y. S. Ok, and B. Gao, "Biochar technology in wastewater treatment: A critical review," *Chemosphere*, 252, 126539, 2020.
- [16] J.N. Sahu, J. Acharya, and B.C. Meikap, "Response surface modeling and optimization of chromium(VI) removal from aqueous solution using tamarind wood activated carbon in batch process," *J. Hazard. Mater.*, 172 (2-3), 818–825, 2009.
- [17] Z. Alam, S.A. Muyibi, and J. Toramae, "Statistical optimization of adsorption processes for removal of 2,4-dichlorophenol by activated carbon derived from oil palm empty fruit bunches," *J. Environ. Sci.*, 19 (6), 674–677, 2007.
- [18] K. P. Singh, S. Gupta, A. K. Singh, and S. Sinha, "Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach," *J. Hazard. Mater.*, 186 (2-3), 1462–1473, 2011.
- [19] F. N. Çatlıoğlu, S. Akay, B. Gözmen, E. Turunc, I. Anastopoulos, B. Kayan, and D. Kalderis, "Fe- modified hydrochar from orange peel as adsorbent of food colorant Brilliant Black: process optimization and kinetic studies," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 17, 1975–1990, 2020.
- [20] D. Kalderis, B. Kayan, S. Akay, Esra Kulaksız, and B. Gözmen, "Adsorption of 2,4-dichlorophenol on paper sludge/wheat husk biochar: Process optimization and comparison with biochars prepared from wood chips, sewage sludge and hog fuel/demolition waste," *J. Environ. Chem. Eng.*, 5 (3), 2222–2231, 2017.
- [21] L. Ioannou-Tfofa, and D. Fatta-Kassinos, "Cytostatic drug residues in wastewater treatment plants: Sources, removal efficiencies and current challenges," in *Fate and Effects of Anticancer Drugs in the Environment*, E. Heath, M. Isidori, T. Kosjek, and M. Filipič, Eds. Switzerland: Springer, Cham, 2020, pp. 103–138.
- [22] L. Kovalova, D. R. U. Knappe, K. Lehnberg, C. Kazner, and J. Hollender, "Removal of highly polar micropollutants from wastewater by powdered activated carbon" *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20, 3607–3615, 2013.
- [23] M. Klavarioti, D. Mantzavinos and D. Kassinos, "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes," *Environ. Int.*, 35 (2), 402–417, 2009.
- [24] S. Zhu, X. Huang, F. Ma, L. Wang, X. Duan, and S. Wang, "Catalytic removal of aqueous contaminants on N-doped graphitic biochars: inherent roles of adsorption and nonradical mechanisms," *Environ. Sci. Technol.*, 52 (15), 8649–8658, 2018.
- [25] S. Meyer, B. Glaser, and P. Quicker, "Technical, economical and climate related aspects of biochar production technologies: a literature review," *Environ. Sci. Technol.*, 45 (22), 9473–9483, 2011.
- [26] G. Newcombe, R. Hayes, and M. Drikas, "Granular activated carbon: importance of surface properties in the adsorption of naturally occurring organics," *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 78, 65–71, 1993.
- [27] A. Khataee, B. Kayan, D. Kalderis, A. Karimi, S. Akay, and M. Konsolakis, "Ultrasound-assisted removal of Acid Red 17 using nanosized Fe₃O₄-loaded coffee waste hydrochar," *Ultrason. Sonochem.*, 35, 72–80, 2017.
- [28] A. R. Bagheri, M. Ghaedi, A. Asfaram, A. A. Bazrafshan, and R. Jannesar, "Comparative study on ultrasonic assisted adsorption of dyes from single system onto Fe₃O₄ magnetite nanoparticles loaded on activated carbon: experimental design methodology," *Ultrason. Sonochem.*, 34, 294–304, 2017.
- [29] H. J. Bachmann, T. D. Bucheli, A. Dieguez-Alonso, D. Fabbri, H. Knicker, H. P. Schmidt, et al., "Toward the standardization of biochar analysis: The COST action TD1107 interlaboratory comparison," *J. Agric. Food Chem.*, 64 (2), 513–527, 2016.
- [30] G. N. Kasozi, A. R. Zimmerman, P. Nkedi-Kizza, and B. Gao, "Catechol and humic acid sorption onto a range of laboratory-produced black carbons (biochars)," *Environ. Sci. Technol.*, 44 (16), 6189–6195, 2010.
- [31] V. Merino, A. López, Y. Kalia, and R. Guy, "Electrorepulsion versus electroosmosis: effect of pH on the iontophoretic flux of 5-Fluorouracil," *Pharm. Res.*, 16 (5), 758–761, 1999.

- [32] K. Sun, M. Keiluweit, M. Kleber, Z. Pan, and B. Xing, "Sorption of fluorinated herbicides to plant biomass-derived biochars as a function of molecular structure," *Bioresour. Technol.*, 102 (21), 9897–9903, 2011.
- [33] M. Teixido, J. J. Pignatello, J. L. Beltran, M. Granados, and J. Peccia, "Speciation of the ionizable antibiotic sulfamethazine on black carbon (biochar)," *Environ. Sci. Technol.*, 45 (23), 10020–10027, 2011.
- [34] M. Inyang, and E. Dickenson, "The potential role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: a review," *Chemosphere*, 134, 232–240, 2015.
- [35] X. Tan, Y. Liu, G. Zeng, X. Wang, X. Hu, Y. Gu, and Z. Yang, "Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions," *Chemosphere*, 125, 70–85, 2015.
- [36] S. Y. Oh, J. G. Son, and P. C. Chiu, "Biochar-mediated reductive transformation of nitro herbicides and explosives," *Environ. Toxicol. Chem.*, 32 (3), 501–508, 2013.
- [37] M. Şener, B. Kayan, S. Akay, B. Gözmen, and D. Kalderis, "Fe-modified sporopollenin as a composite biosorbent for the removal of Pb²⁺ from aqueous solutions," *Desal. Wat. Treat.*, 3994, 1–19, 2016.
- [38] M. Dastkhon, M. Ghaedi, A. Asfaram, A. Goudarzi, S. M. Langroodi, I. Tyagi, S. Agarwal, and V. K. Gupta, "Ultrasound assisted adsorption of malachite green dye onto ZnS:Cu- NP-AC: equilibrium isotherms and kinetic studies – response surface optimization," *Sep. Purif. Technol.*, 156 (2), 780–788, 2015.
- [39] I. Šafařík, Z. Maděrova, K. Pospišková, H.-P. Schmidt, E. Baldiková, J. Filip, M. Křížek, O. Malina, and M. Šafaříková, "Magnetically modified biochar for organic xenobiotics removal," *Water Sci. Technol.*, 74 (7), 1706–1715, 2016.
- [40] A. A. Farghali, M. Bahgat, A. Enaiet Allah, and M. H. Khedr, "Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solutions using copper oxide nanostructures," *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.*, 2 (2), 61–71, 2013.