

***Pyrus communis* ATIĞININ ÜZERİNE SULU ÇÖZELTİLERDEKİ METİLEN MAVİSİNİN ADSORPSİYON İZOTERM VE TERMODİNAMİK ÇALIŞMALARI**  
**ADSORPTION ISOTHERM AND THERMODYNAMIC STUDIES OF THE METHYLENE BLUE ON THE WASTE OF *Pyrus communis***

Ali Rıza KUL<sup>1</sup>, Veysel BENEK<sup>1</sup>, Sema KAPTANOĞLU<sup>2</sup>, Salih ALKAN<sup>3</sup>, Vedat AVCI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Van, Türkiye.

<sup>2</sup>Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Van, Türkiye

<sup>3</sup>Ordu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Van, Türkiye.

<sup>4</sup>Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Biyokimya AD, Van, Türkiye.

Geliş Tarihi: 29.11.2018, Kabul Tarihi: 28.12.2018

### ÖZET

Fabrikalarının çevreye atık suları yoluyla bıraktığı boyarmaddeler hem çevreyi kirletmekte hem de göller, dereler ya da yer altı sularına karışan bu kirleticiler canlılara geçerek organizmaya zarar vermektedir. Metilen mavisi birçok alanda kullanılan bir boyar maddedir. Akvaryumculukta dezenfekte olarak ya da hastalıkların teşhis ve tedavisinde ilaç olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada *Pyrus communis* atıkları kullanılarak sulu ortamda bulunan metilen mavisi boyar maddenin uzaklaştırılması incelenmiş, veriler Freundlich ve Langmuir izotermine uygulanmıştır. Ayrıca termodinamik parametreler de araştırılmıştır. Verilere bakıldığında *Pyrus communis* atığının metilen mavisi üzerindeki Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri için yapılan hesaplamalarda Freundlich izoterm modelinde 298 K sıcaklıkta en iyi sonucu gösterdiği görülmüştür. Termodinamik hesaplamalar sonucunda adsorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden olduğu hesaplanmıştır. Bu çalışmada temel amaç sağlık açısından risk teşkil edebilecek olan boyar maddenin ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Ortamdan uzaklaştırılan boyar maddenin adsorpsiyon mekanizması incelenerek bu maddenin ortamdan kolayca uzaklaştırılıp uzaklaştırılmayacağı incelenmiştir. Deneysel verilerden elde edilen sonuçlara göre *Pyrus communis* atığının iyi bir adsorbent olduğu kanısına varılmıştır.

#### Anahtar Kelimeler:

Adsorpsiyon, İzoterm, Boyar madde, Sağlık, *Pyrus communis*, Termodinamik

### ABSTRACT

The dyestuffs that their plants leave through the wastewater to the environment both pollute the environment and these pollutants, which are involved in lakes, streams or groundwaters, are harmful to the organism. Methylene blue is a dyestuff used in many areas. It is used as disinfection in aquarium or as a medicine for the diagnosis and treatment of diseases. In this study, the removal of methylene blue dyestuff in the aqueous medium was investigated by using *Pyrus communis* wastes and the data were applied to Freundlich and Langmuir isotherms. Thermodynamic parameters were also investigated. According to the data, the Freundlich isotherm model in the Freundlich and Langmuir isotherm models on the methylene blue of *Pyrus communis* waste showed the best results at 298 K. As a result of thermodynamic calculations, adsorption is calculated as endothermic and spontaneous. The main purpose of this study is to remove the dyestuff, which may pose a risk to health. The adsorption mechanism of the dyed material is investigated and it is investigated whether this material is easily removed from the environment. According to the results obtained from experimental data, *Pyrus communis* waste is a good adsorbent.

#### Key words:

Adsorption, Isotherms, Dyestuff, Health, *Pyrus communis*, Thermodynamic

## GİRİŞ

İnsanlar, daha kaliteli ve konforlu yaşam sürme adına birçok yeniliklere imza atmışlardır. Bunların insanların yaşam konforunu arttırdığı doğrudur fakat bu uğurda yapılan çalışmaların çoğu bilinçsizce yapıldığı için insan başta olmak üzere bizimle bu dünyayı paylaşan diğer canlılara ve özellikle çevreye fazla zarar vermiştir. Canlılar çevrelerinden bağımsız değildir; onun bir parçasıdır. Bu nedenle çevrelerinde meydana gelecek her değişiklik canlıyı doğrudan ya da dolaylı olarak etkileyecektir. Çevrelerinde oluşan olumlu değişiklikler canlıda olumlu etki gösterirken, olumsuz değişimler de olumsuz sonuç doğuracaktır. Kirleticiler farklı ve geniş bir yelpazeye sahiptir örneğin atık suları ile çevreye bırakılan kirleticiler bu yelpazenin sadece küçük bir kısmını oluşturmasına rağmen canlıların sağlığı üzerinde ciddi bir etkiye sahiptir. Su olmadan canlılık olmaz ve temiz su tüm canlıların hakkıdır. Fabrika atık sularının doğrudan ve arıtılmadan doğaya bırakılması ve yeraltı sularına karışması suyun kirlenmesine neden olmaktadır. Ardından besin zinciri ile bir canlıdan diğerine geçen kirleticiler sağlık üzerinde çok ciddi problemler oluşturmaktadır. Bu kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemlerin biri de adsorpsiyondur. Adsorpsiyon ile çözelti ortamından iyon ya da molekül uzaklaştırılır. Adsorpsiyon işleminde kullanılacak malzemenin gözenekli yapıda olması önemlidir. Bu amaçla sıklıkla kullanılan adsorbanlar pomza, aktif kömür ve kildir. Metilen mavisi ( $C_{16}H_{18}ClN_3S_3H_2O$ ) (3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür), koyu renge sahip ve etanol ya da suda kolay çözünme yeteneğine sahip bir boyadır (Yaşar ve Özcan, 2004). Akvaryumlarda kuluçkalaşma sırasında veya larva oluşumunda mantarlaşmayı önlemek adına dezenfektan olarak kullanılmaktadır. Fakat bazı çalışmalarda metilen mavisinin Gökkuşluğu alabalığı yumurtalarında ve yavrularında ölüme neden olduğu rapor edilmiş özellikle metilen mavisinin yüksek konsantrasyonunda (>20 mg/L) yumurta evresinde ölümlerin arttığı görülmüştür (Ural ve ark., 2011). Ayrıca Glukoz-6-fosfat dehidrogenaz (G6PD) enzim eksikliği üzerinde yapılan bir çalışmada metilen mavisinin yaşlı eritrositlerin yıkımına neden olduğu ve bu durumun anemi, hemoglobinemi, hemoglobüri, sırt ağrısı, sarılık ve retikülositoz gelişmesine neden olduğu rapor edilmiştir (Konak ve Polat, 2015). Bunların dışında Elmas ve arkadaşları,

“İntravenöz Askorbik Asid İle Birlikte Oral Metilen Mavisi Kullanılan, Prilokaine Bağlı Methemoglobinemi: Vaka Takdimi” isimli çalışmalarında İntravenöz askorbik asid ile birlikte oral metilen mavisinin hastaya uygulanmasıyla klinik düzeyde iyileşmelerin gözlemlendiğini bildirmişler, benzer durumu Aydın ve arkadaşları da rapor etmişlerdir. Bu çalışmada *Pyrus communis* atıkları kullanılarak sulu ortamda bulunan metilen mavisi boyar maddenin uzaklaştırılması olanaklarının araştırılması hedeflenmektedir.

## MATERYAL ve METOT

Yıkama işlemi; 230 mesh'lik elekten geçirilmeden önce *Pyrus communis* atığı değirmende öğütüldü ardından kurutma işlemi için 12 saat etüvde bekletildi. 100 gram *Pyrus communis* atığı 1 litre saf su ile karıştırıcıda 3 saat karıştırıldı. Karıştırma işlemi bittikten sonra 12 saat bekletildi. Sulu faz ile katı faz birbirinden ayrıldığı gözlemlendi. Katı faz süzülerek ayrıldı. Katı fazı kuruması için 120 saat oda sıcaklığında bekletilmek suretiyle kuruması sağlandı. Kuruyan *Pyrus communis* atığı saklama kaplarına konularak, deneyde kullanılmak üzere desikatöre konuldu.

Adsorpsiyon denge çalışmalarında *Pyrus communis* atığı 1 gramı 500 ml metilen mavisi çözeltileri ile muamele edildi. Hazırlanan metilen mavisi çözeltileri 298 K, 308 K, 318 K sıcaklıklarda *Pyrus communis* atığı farklı zaman (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 140, 180, 240, 300, 320, 360 dakika) periyotlarında çalkalandı.

*Pyrus communis* atığı örneğinin içinde boyarmadde adsorpsiyonu derişim, sıcaklık ve zamana bağlı olarak incelendi. Ölçümler T80+ UV/VIS model spektrofotometre ile yapıldı.

## BULGULAR

### a) Termodinamik çalışmalar

Sorpsiyon işlemi gerekli olan değişimler denge sabiti yardımıyla belirlenebilir. Termodinamik parametreler aşağıda belirtilmiştir.

$$\Delta G = -RT \ln K_c$$

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

Eşitlikteki,  $\Delta S$  standart entropi,  $\Delta G$  standart Gibbs serbest enerjisi ve  $\Delta H$  standart entalpidir.  $\ln K_c$ 'nin  $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen eğim ve kesim

noktaları yardımıyla  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  hesaplanır. Adsorpsiyon denge sabiti,  $K_c = C_{ads} / C_e$  şeklinde ifade edilir. Burada,  $C_{ads}$  denge anında adsorplanan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L),  $C_e$  ise denge anında çözültide kalan boyar maddenin konsantrasyonudur (mg/L). Yukarıdaki denklemler kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler aşağıda verilmiştir.

**Tablo 1.** Metilen mavisinin *Pyrus communis* atığı üzerinde hesaplanan termodinamik veriler (50 mg/L)

T (K)	K <sub>c</sub>	$\Delta G^\circ$ , J/mol	$\Delta H^\circ$ , J/mol	$\Delta S^\circ$ , J/mol.K
298	4,4484	-3,6979	187,7704	0,7519
308	5,2367	-4,2398		
318	7,1780	-5,2111		

### b) İzoterm çalışmaları

Adsorpsiyon çalışması Langmuir ve Freundlich izoterm modeli üzerinde yapıldı.

#### Freundlich izoterm modeli

Freundlich izoterm modeli adsorbanın heterojen yüzeyini açıklamada kullanılır (Köylü ve ark. 2015). Freundlich izoterm modelinin lineer şekli aşağıdaki gibidir (Khan ve ark., 2011):

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

#### Langmuir izoterm modeli

Langmuir izotermde yüzeyde adsorplanan moleküllerin tek tabaka halinde tutunduğu ve yüzeyin her tarafında örtünmenin olmadığı fakat yüzeyin her yerinde tutunma enerjisinin aynı olduğu gibi kabullere dayanır. Langmuir izoterm modeli aşağıda verildiği gibi gösterilir.

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e}$$

Burada  $q_m$  adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesini (mg/g),  $K_L$  Langmuir adsorpsiyon sabiti ve  $C_e$  ise çözültide adsorplanmadan kalan madde miktarını (mg/L) göstermektedir.

**Tablo 2.** Metilen mavisinin *Pyrus communis* atığı üzerinde hesaplanan Langmuir ve Freundlich verileri (50 mg/L)

T (K)	Langmuir			Freundlich		
	K <sub>L</sub> (L/mg)	q <sub>m</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	n	K <sub>F</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
298	0,0123	93,8718	0,3753	1,2711	1,7398	0,9347
308	0,0188	74,6691	0,4744	1,3661	2,2475	0,9230
318	0,0346	53,6099	0,6932	1,6395	3,4466	0,9256

Adsorpsiyon prosesleri iki ya da daha fazla kademede gerçekleşmektedir. Birinci kademe yüzey adsorpsiyonunun gerçekleştiği en hızlı basamaktır. İkinci kademe ise hızı belirleyen, partikül içi difüzyonun gerçekleştiği basamaktır. Üçüncü kademe ise son basamak olup partikül içi difüzyon hızının oldukça düştüğü basamaktır.

### TARTIŞMA

Metilen mavisinin *Pyrus communis* atığı üzerinde hesaplanan izoterm verileri incelendiğinde, adsorpsiyonun Freundlich izotermine daha iyi uyduğu ve en iyi sonucun  $R^2 = 0,9347$  ile 298 K'da olduğu görülmüştür. Freundlich izoterm modeli için hesaplanan n değerinin 1 ile 10 arasında olması *Pyrus communis* atığının Metilen mavisi adsorpsiyonu için uygun olduğunu göstermektedir. Hesaplanan termodinamik verilere bakıldığında  $\Delta S$ 'nin pozitif değeri entropinin arttığını böylece prosesin kendiliğinden olduğunu gösterir.  $\Delta G$  değeri tüm sıcaklık değerleri için negatiftir ve sıcaklık arttıkça azalma eğilimindedir buda işlemin kendiliğinden meydana geldiğini gösteren başka bir bulgudur. Adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu  $\Delta H$ 'in pozitif değerine bakarak görebiliriz. Adsorpsiyon izotermi ve termodinamik veriler adsorpsiyon olayının nasıl olduğunu bize açıklamaktadır. Adsorpsiyon mekanizması açıklanan deneysel çalışmalar adsorban madde olarak kullandığımız malzemelerin iyi bir adsorban olup olmadığı hakkında bize bilgi verir. Yaptığımız deneysel çalışmalarda sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun arttığı görülmektedir 50 ppm 298 K'de %81, 308 K'de %83 ve 318 K'de %87'lik bir giderim sağlanmıştır. Bu durum sıcaklık arttıkça adsorpsiyon oranının arttığını göstermektedir. Ortamdaki konsantrasyonu fazla olan metilen mavisi sağlık üzerinde olumsuz etkiler gösterdiği bilinmektedir. *Pyrus communis* atığı iyi bir adsorban olduğu deneysel verilerden bulunmuştur.

Bu atık (*Pyrus communis*) aynı zamanda diğer toksik özellik gösterebilen boyar maddeler için de denenmelidir. Doğada bulunan diğer (*Corylus avellana*, *Citrus limoni*, *Citrus sinensis*, *Citrus aurantifolia*, *Malus domestica*, *Cydenia vulgaris* vb.) organik malzemelerin atıkları doğal filtre aracı olarak kullanılıp kullanılmayacağı araştırılmalıdır.

## KAYNAKLAR

- Elmas B, Koçer GB, Özdemir Ö. İntravenöz Askorbik Asid İle Birlikte Oral Metilen Mavisi Kullanılan, Prilokaine Bağlı Methemoglobinemi: Vaka Takdimi. Sakarya Tıp Derg. 2016;6(4):245-48.
- Khan TA, Sangeeta S, Ali I. Adsorption of Rhodamine B dye from aqueous solution onto acid activated mango (*Magnifera Indica*) leaf powder: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. J Toxicol Environ Health Sci, 2011;3:286-97.
- Konak Ş, Polat M. Glukoz 6 Fosfat Dehidrogenaz enzim eksikliği; tanı ve tedavi. Mehmet Akif Ersoy Üniv Sağlık Bil Enst Derg.2015;3(2):77-83.
- Köylü E, Gonen F, Nalan F. Asidik boyarmadde içeren tekstil endüstrisi atıksularından adsorpsiyon yöntemiyle renk giderilmesi. Anadolu Univ. J. Sci Tech-A Appl Sci Eng. 2015;16(2):145.
- Aydın U, Yazıcı P, Yeniay L, Özsoy M, Çoker A. Karaciğer travmasına yaklaşımda intraoperatif doppler ultrasonografi ile metilen mavisinin kombine kullanımı. Ege Tıp Derg. 2008;47(2):123-26.
- Ural MŞ, Çalta M, Celayir Y, Aydın R. Gökkuşluğu Alabalığı (*Oncorhynchus mykiss Walbaum, 1972*) Yumurtalarının dezenfeksiyonunda kullanılan bazı kimyasal maddelerin kuluçka parametrelerine etkileri. Biyol Bil Araş Derg. 2011;1:37-41.
- Yaşar SB, Özcan M. Metilen mavisinin çözücü ekstraksiyonu ile sulu çözeltilerden geri kazanımı. Balıkesir Üniv Fen Bil Enst Derg. 2004;6(2):50