

# METİLEN MAVİSİ ORGANİK BOYASININ GÜNEŞ IŞIĞINDA KATALİZÖRSÜZ YIKIMI

Sultan GÖKTAŞ

Şanlıurfa Ziyaeddin Akbulut Ortaokulu, Milli Eğitim, Türkiye

\*(sultangoktas63@gmail.com)

**Özet** – Dünya genelinde atık suların çoğunda yaklaşık olarak % 21 oranında bulunan çeşitli sentetik boyalar çevreye ve insan sağlığına zarar verebilmektedir. Suyu bu organik boyalardan arındırmak için mevcut olan en önemli tekniklerden birisi gelişmiş oksidasyon yöntemidir. Bu amaçla bilindiği gibi metilen mavisi de çevresel kirliliğe sebep olan sentetik boyalardan biridir. Metilen mavisi atık organik boyası fotokatalitik yöntem (gelişmiş oksidasyon yöntemi) ile yok edilebilmektedir. Bu çalışmanın amacı herhangi bir fotokatalizör kullanmadan çevreye zarar verebilen metilen mavisi organik boyasını güneş ışığı altında yok edebilmektir. Fotokatalitik uygulamalarda kullanılan ışık kaynağı, metilen mavisi organik boya çözeltisinin pH değeri ve çözeltisinin konsantrasyonu fotokatalitik verime ciddi bir şekilde etki etmektedir. Bu çalışmada pH=8 değeri alınarak güneş ışığı altında fotokatalitik reaksiyon gerçekleştirilmiştir. 30 dakika aralıklarla alınan soğrulma spektrumundaki metilen mavisi ana pikinin düşüşü hafifte olsa gözlemlenmesi fotokatalitik etkinin varlığının teyit etmektedir. Metilen mavisi 30 ve 180 dakika güneş ışığına maruz kalmasıyla beraber dolaylı maruz hesaplanan metilen mavisi fotokatalitik verimi yaklaşık olarak %5 ve %12 civarındadır.

**Anahtar Kelimeler** – pH, Metilen Mavisi, Güneş Işığı, Fotokatalitik Etki, Fotokatalitik Verim

## I. GİRİŞ

Metilen mavisi,  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  formülüne sahip bir organik klorür tuzu olup, metiltioninyum klorür veya İsviçre mavisi olarak da adlandırılır. Aynı zamanda bir toksik bileşik ve içme sularında belirli bir seviyede olduğunda cildi aşındırıcı (tahriş edici) insan sağlığı bozukluklarına ve organizmalarda hatta ölümlere bile neden olur. Yaygın yan etkiler arasında baş ağrısı, kusma, yüksek tansiyon, konfüzyon, alerjik reaksiyonlar, nefes darlığı, alyuvar yıkımı, serotonin sendromu yer alır [1]. Değişik endüstriyel sıvı atıklardaki ortalama konsantrasyonu yaklaşık olarak 25 ile 4000 mg/L arasında değişmektedir. İçme suyunda kabul edilebilen MM yoğunluğu 1 mg/L, petrol ve gaz atıklarında ise 2,0 mg/L'dir [2]. Uluslararası Çevre Koruma Kurumu nehir ve göl suyundaki fenol içeriği için 0,2-2 mg/L bir eşik belirlemiştir. Bu tür organik boya bileşiklerini içeren sıvı atıklar, atık olmadan bertaraf edilirse çevreyi

kirlilemeyecektir. Organik boya atıklarının işlenmesinde kullanılan yöntem çeşitli şekillerde yapılabilir, bunlardan biri adsorpsiyon veya foto degradasyon gibi uzaklaştırma yöntemleridir. Son zamanlarda oldukça etkili olan yöntem metilen mavisi bileşiklerinin işlenmesi fotokatalitik bozunma ile yapılır. Bu yöntem kolay ayırma gerektirir ve atık boya molekülleri ayrıca basit moleküllere parçalanabilir [3].

Fotokatalitik bozunma, organik boya atıklarının güneş/UV ışığı yardımıyla parçalamak için kullanılabilen bir yöntemdir. Bu yöntem aynı zamanda Gelişmiş Oksidasyon Prosesi (AOP) olarak da bilinip, atık su arıtımı için yenilikçi otomasyon olarak ve nispeten yenidir. Böylece, verimli bir atık su arıtımı için artan talebi karşılamak üzere geliştirildiler. AOP esas olarak büyük ölçüde tepki veren oksitleyici radikallerin yani, ortamda geçici olarak yaratılmasına dayanır.  $OH^*$ ,  $O_2^*$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_3$ . Bu ürünler aracılığı ile organik

komplekslerin fosilleşmesine, suya bağlı hastalıklara ve antiseptiklere neden olurlar [4]. Organik MB boyasının ışık aydınlatması altında olası redoks reaksiyonları aşağıda verilmiştir.

$MM + hv$  (etkiyen foton enerjisi) elektron –  
hole çifti ( $e_{CB^-}$  ve  $h_{VB^+}$ ) (1)

$O_2 + e_{CB^-} \rightarrow \cdot O_2^-$  (2)

$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$  (3)

$OH^- + h_{VB^+} \rightarrow \cdot OH$  (4)

$MM + \cdot OH + \cdot O_2^- \rightarrow CO_2 + H_2O + \dots$  (5)

Temel olarak, fotokataliz bölümlere ayrılabilir. Bölümlerden biri heterojen kataliz, ikincisi ise homojen katalizdir. İlki, toksik bileşiklerin farklı gruplarının bozunumu için karlı bir şekilde kullanılmıştır. Biyolojik tedavi, kimyasal ayrıştırma ve aktif karbon emilimi gibi yöntemlerin atık su kullanımına kıyasla foto yıkımın birçok üstünlüğü vardır [4]. Bu bakımdan fotokataliz, çok düşük atık su konsantrasyonlarında bile tehlikeli atıkları ortadan kaldıracak birçok etkinliğe sahiptir. Kirleticilerin yıkımı için UV/güneş radyasyonu kullandığı, atık su kullanımı için en uygun proses olarak da kabul edilebilir. Ayrıca, fotokataliz işleminde, organik kirleticilerin tüm oksidasyonu, muhtemelen ev yapımı reaktör organizasyonunda kullanılan son derece etkili ve ekonomik katalizörler kullanılarak, ikincil derecede güvenli olmayan madde oluşturmanın ötesinde, çok küçük konsantrasyon derecesinde bile birkaç saat veya bazen bir saatten daha kısa sürede gerçekleşir. Hepsinden öte, atık sudan zehirli atıkları ortadan kaldırmak için üstün bir süreç olabilir ve son yirmi yılda büyük ilgi görmektedir [5].

Son zamanlarda organik boya için bir sürü ZnO, TiO<sub>2</sub>, ZnS, CuO, v.b. değişik birçok fotokatalizörler kullanılmaktadır [6-12]. Fakat bunların arasından en iyisinin TiO<sub>2</sub> olduğu düşünülmektedir. Fakat onun fotokatalitik verimi yine de yetersiz kalmaktadır. Bunun bilim insanları birçok değişik yöntem ve maddeler üzerinde çalışarak daha fazla verimli fotokatalizörler elde etme çabasında dırlar. Bununla beraber bu fotokatalizörlerin yapımı ve hazırlanması hem maliyetli hem de çok zahmet istemektedir. Bu

amaçla bu çalışmada fotokatalizör olmadan MM'nin fotokatalizör olmadan yok edilmesi amaçlanmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

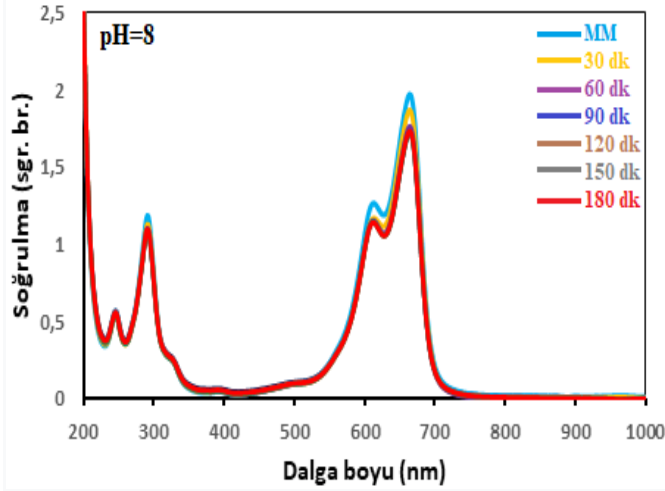
Deney sırasında kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıktadır ve Merck Alman firmasından temin edilmiştir. Tüm deneyde ultra saf su metilen mavisi çözücüsü olarak kullanıldı. Emilim denemelerinde emici olarak kullanılan metilen mavisi bazik bir katyonik boyadır. Bu bazik boyanın bilinen diğer isimleri C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S ve 319.85 g/mol, metiltioninyum klorür, CI 52015 ve bazik mavi 9'dur. Bu yapıya ait moleküler yapı, Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Metilen mavisi ve moleküler yapısı

## II. BULGULAR

Metilen mavisi çözeltilisinin UV-Vis spektrumunda 664 nm dalga boyuna karşılık gelen maksimum tepe noktasının şiddeti C<sub>0</sub> konsantrasyonu olarak kabul edildi. Öte yandan, ışık altında bu dalga boyuna karşılık gelen tepe C<sub>0</sub> konsantrasyonunun zaman içinde azaldığı ve bu azalış C gözlemlendi. C<sub>0</sub> oranının zaman içindeki değişiminin grafiği Şekil-2'de verilmiştir. Işık altında zamanla (0, 30 dk, 60 dk, 90 dk, 120 dk, 150dk ve 180 dk) bozunma arttı ve MM organik boyasının soğrulması zaman içerisinde 180 dakikada az da olsa fotokatalitik etki gözlemlendi (Şekil-2).



Şekil 2. Metilen mavisinin soğrulmasının güneş ışığı altında zamanla değişimi.

## TARTIŞMA

Bulgular metilen mavisi boyasının bant yapısının güneş ışığına spektrumuna uygun olduğunu ve belirli pH değerinde az da olsa metilen mavisi boyasının yok edildiğini göstermektedir. Yapılan foto katalitik yıkım verim hesaplarına ((C-Co/Co) x100) göre metilen mavisi çözeltisinin 30. ve 180. dakikadaki bozunma yüzdeleri yaklaşık sırasıyla %5,10 ve %12,20 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar literatürle uyumludur [13-15], ancak bu çalışmada kullanılan fotokatalitik yıkım verim miktarının diğer çalışmalara göre oldukça az olduğu belirtilmelidir. Bunun sebebi metilen mavisi çözelti koşullarının farkından kaynaklanmaktadır. Çünkü literatürde en yüksek verim pH=11’de ve diğer tüm faktörlere bağlı olarak yüksek verimler elde edilmiştir [15-18]. Eğer bu şekilde katalizörsün yüksek fotokatalitik verim alınabilirse bilimde çığır açabilecek nitelikte bir çalışma olabileceği potansiyeline sahiptir.

## SONUÇLAR

Bu çalışmada atık sularda yaygın olarak bulunma yüksek potansiyeline sahip metilen mavisinin güneş ışığı ile foto katalizörsüz yıkımı ilk kez denendi. Metilen mavisi çözeltisinin konsantrasyonu ve pH değerleri sırasıyla 10 mgr/L ve 8 olarak alındı. Metilen mavisinin saf sudaki konsantrasyonu gün ışığında kalma süresine bağlı olarak az olsa azaldı. Bu azalmaya bağlı olarak metilen mavisi ’nin gün ışığı altındaki yıkım verimi 30 ve 180 dk için yaklaşık olarak %5,10 ve %12,20 olarak hesaplandı.

Alınan bu sonuç yapılacak bir sonraki çalışmalar için umut vermektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] Amerikan halk sağlığı dergisi, 2017.
- [2] S. Goktas, and A. Goktas, “A comparative study on recent progress in efficient ZnO based nanocomposite and heterojunction photocatalysts: A review,” J. Alloys Compd., vol. 863, 158734, 2021.
- [3] Gündoğdu, “Adsorption Of Methylene Blue from Aqueous Solution with Sulfuric Acid Activated Corn Cobs: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics Assessment, Hitt. J. Sci. Eng., vol. 7 (3), pp. 239-256, 2020.
- [4] A. Millis, “Water purification by semiconductor photocatalysis”. Chem. Soc. Rev., vol. 22(6), 417-423, 1993.
- [5] H. Jia, “Aqueous sol-gel synthesis and growth mechanism of single crystalline TiO<sub>2</sub> nanorods with high photocatalytic activity,” Mater. Res. Bull., vol. 44(6), pp. 1312-1316, 2009.
- [6] A. Goktas, “High-quality solution-based Co and Cu co-doped ZnO nanocrystalline thin films: Comparison of the effects of air and argon annealing environments,” J. Alloys Compd., vol. 735, pp. 2038-2045, 2018.
- [7] A. Goktas, “Role of simultaneous substitution of Cu<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> in ZnS thin films: Defects-induced enhanced room temperature ferromagnetism and photoluminescence,” Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct., vol. 117, 113828, 2020.
- [8] A. Goktas, I.H. Mutlu, Y. Yamada, and E. Çelik, “Influence of pH on the structural optical and magnetic properties of Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O thin films grown by sol-gel method,” J. Alloys Compd., vol. 553, pp. 259-266, 2013.
- [9] A. Goktas, and I.H. Mutlu, “Structural, Optical, and Magnetic Properties of Solution-Processed Co-Doped ZnS Thin Films,” J. Electron. Mater. Vol. 45, pp. 5709-5720, 2016.
- [10] A. Goktas, I.H. Mutlu, and A. Kawashi, “Growth and characterization of La<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (A = Ag and K, x = 0.33) epitaxial and polycrystalline manganite thin films derived by sol-gel dip-coating technique,” Thin Solid Films, vol. 520(19), pp. 6138-6144, 2012.
- [11] A. Goktas, “Sol-gel derived Zn<sub>1-x</sub>FexS diluted magnetic semiconductor thin films: Compositional dependent room or above room temperature ferromagnetism,” Applied Surface Science, vol. 340, pp.151-159, 2015.
- [12] H. Gencer, A. Goktas, M. Gunes, H. I. Mutlu, and S. Atalay, “Electrical Transport and Magnetoresistance Properties of La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> Film Coated on Prex Glass Substrate,” Int. J. Mod. Phys. B, vol. 22(05), pp. 497-506, 2008.
- [13] J.S. Eensalu, K. Tönsuaadu, I.O. Acik, and M. Krunks, “Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films by ultrasonic spray pyrolysis of antimony ethyl xanthate”, Mater. Sci. Semicond. Proc., vol. 137, 106209, (2022).
- [14] R. Almalki, E.M. Mkawi, and Y. Al-Hadeethi, “Fabricating antimony sulfide Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> microbars using solvothermal synthesis: effect of the solvents used on the

- optical structural and morphological properties,” *J. Mater. Sci: Mater. Electron*, 31, pp. 9203–9211, (2020).
- [15] Mikailzade, F., Önal, F., Maksutoglu, M. Zarbali, and A. Göktaş, “Structure and Magnetization of Polycrystalline  $\text{La}_{0.66}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{0.66}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$  Films Prepared Using Sol-Gel Technique,” *J. Supercond. Nov. Magn.* vol. 31, pp. 4141–4145, 2018.
- [16] H. Wang, X. Yuan, H. Wang, X. Chen, Z. Wu, L. Jiang, W. Xiong, and G. Zeng, “Facile synthesis of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /ultrathin  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  sheets heterostructures embedded with  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  quantum dots with enhanced NIR-light photocatalytic performance,” *Appl. Catal. B: Environ.*, vol.193 pp. 36-46, 2016.
- [17] M. Zarbali, A. Göktaş, I.H. Mutlu, S. Kazan, A.G. Şale, and F. Mikailzade, “Structure and Magnetic Properties of  $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  Thin Films Derived Using Sol-Gel Technique,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 25, pp. 2767-2770, 2012.
- [18] A.N. Kulkarni, M.B.R. Prasad, R.V. Ingle, H.M. Pathan, G.E. Eldesoky, M. Naushad, and R.S. Patil, “Structural and optical properties of nanocrystalline  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  films deposited by chemical solution deposition,” *Opt. Mater.*, vol. 46, pp.536-541, (2015).