

Dichlorvos Biyosorpsiyonunun Termodinamik ve Kinetiği

Hülya KAHYAOĞLU^{1,*}, Ayten ÖZTÜRK²

¹Niğde Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fen Bilgisi Eğitimi ABD, Niğde, hkahyaoglu@nigde.edu.tr

²Niğde Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Niğde, aozturk@nigde.edu.tr

Özet

Diklorvos Dünyanın pek çok ülkesinde olduğu gibi, Türkiye’de de oldukça yaygın olarak kullanılan bir pestisiddir. Dichlorvos’un sulu ortamdan uzaklaştırılmasında *Rhodopseudomonas palustris* NU51 suşunun kullanılmasıyla ilgili bir çalışmada adsorpsiyon izotermelerinden olan Langmuir ve Freundlich izotermelerine uygunluğu gösterilmiştir. Bu çalışmada termodinamik parametreleri (ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0) incelenmiştir. Buna göre biyosorpsiyonun ekzotermik olduğu, kinetik hesaplamalardan da tepkime hızının pseudo ikinci derece denkleminde uyduğu ve biyosorpsiyon için aktivasyon enerjisinin yaklaşık 160 kJ mol^{-1} olduğu tespit edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen termodinamik verilerden optimal adsorpsiyon sıcaklığının 35°C olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, pseudo ikinci derece, kinetik, dichlorvos

Thermodynamics and Kinetics of Dichlorvos the Biosorption

Abstract

Dichlorvos that is a pesticide, have been used in Turkey as widespread as in many developing countries. In a previously study, the results obtained from Dichlorvos removal from aqueous solution by *Rhodopseudomonas palustris* strain NU51, showed good fit to adsorption isotherms which are Langmuir and Freundlich isotherms. In this study, thermodynamic parameters (ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0) were examined. Accordingly, It has been shown that the biosorption was an exothermic reaction and its rate of reaction kinetic fit pseudo-second order equation. The activation energy for biosorption has been identified as about 160 kJmol^{-1} . The optimal temperature of adsorption has been determined as 35°C from calculated thermodynamic data at different temperatures.

Keywords: Adsorption, pseudo second order, kinetic, dichlorvos

* Hülya KAHYAOĞLU, hkahyaoglu@nigde.edu.tr, Tel: (388) 2112846

1.Giriş

Organik fosforlu pestisidler, zararlı oldukları bilinmelerine rağmen gelişmekte olan ülkelerde tarımda (ekin, sebze ve ağaçlar) yaygın olarak kullanılmaktadır [1-3]. Dichlorvos (2,2-diklorovinil dimetil fosfat) organik fosforlu pestisidlerdir ve zararlı böceklerin kontrolünde insektisid olarak kullanılmaktadır. Yapılan araştırmalardan elde edilen sonuçlar neticesinde bu pestisidin mutajenik ve kanserojenik özellikte olmasından dolayı, gelişmiş ülkelerde kullanımı yasaklanmıştır [3,4]. Zararlı etkileri bilinmesine rağmen gelişmemiş ülkelerde ve ülkemizde halen yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda, organik kirleticilerin degradasyonu ile ilgili çalışmalar yaygın bir şekilde yapılmaktadır. Toksik maddelerin uzaklaştırılmasında birçok teknikler kullanılmakta olup; sedimantasyon, iyon değiştirme, elektrokimyasal metotlar, buharlaştırma ve membran metotları gibi yöntemlerin maliyetinin yüksek olması, verimliliğin düşük olması nedeniyle sınırlı kalmaktadır [5]. Günümüzde biyoteknolojik metotlarla toksik maddelerin uzaklaştırılması; örneğin, bakteri, fungus, canlı ya da cansız biyokütlelerle biyosorpsiyonu daha ekonomik metot olarak kullanılmaktadır [1, 3, 6].

Yapılan çalışmalarda, *Rhodopseudomonas* türlerinin hidrojen gazı üretme ve azot fiksasyon özellikleri gibi ekolojik açıdan önemli özelliklerinin yanı sıra benzoat gibi aromatik halkalı bileşikleri substrat olarak kullandığı tespit edilmiştir [7,8]. Benzoatı kullanma özelliğinden dolayı bu tür bakteriler, aromatik halkalı bileşikler ve çeşitli azo bileşiklerin detoksifikasyonunda kullanılmıştır [9, 10]

Daha önceki bir çalışmada, Diklorvosun sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında *Rhodopseudomonas palustris* NU51 suşu adsorbant olarak kullanılmış ve Diklorvosun uzaklaştırılmasında iyi bir adsorbant olduğu bulunmuştur [2]. Bu çalışmada ise adsorpsiyon verilerinden faydalanılarak denge, termodinamik ve kinetik özellikleri incelenmiştir.

2.Deneysel Çalışmalar

2.1. Bakterinin hazırlanışı

R. palustris NU51 suşu sıvı MAT besiyerinde anaerobik ve ışıklı ortamı koşullarında yaklaşık 15 gün inkübe edilmiş ve santrifüj edilerek sulu ortamdan toplanmıştır [2].

2.2. Kesikli sistem biyosorpsiyon deneyleri

Bakteri elde edildikten sonra 4 gün 60°C'de inkübatörde kurutuldu. Biyosorpsiyon denemeleri için 250 ml'lik erlenmayerlerde bakteri derişimi 1.0 g/L olacak şekilde ve optimum pH, sıcaklık ve farklı Dichlorvos derişimlerinde, 100 ml'lik biyosorpsiyon ortamları hazırlanmıştır. Denemeler çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Dichlorvos'un spektrofotometrik ölçümleri belirli aralıklarla 290nm'de yapılmıştır [2].

3.Bulgular

3.1.Dichlorvos adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Termodinamik parametreler serbest enerji değişimi, entalpi ve entropiyi içermektedir. Bu parametreler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$K_c = \frac{C_{e,ad}}{C_e} \quad (1)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (2)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (4)$$

ΔG^0 serbest enerji değişimi, kJmol^{-1} ; ΔH^0 entalpi değişimi, kJmol^{-1} ; ΔS^0 entropi değişimi, $\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$; T: Mutlak sıcaklık, R: gaz sabiti = $8.314 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; K_c : denge sabiti [11-16].

Deney verilerinden her sıcaklık için K_c denge sabiti, K_c değerlerinden ise, her sıcaklık için ΔG^0 değerleri hesaplandı. $\ln K_c - 1/T$ grafiği çizilerek eğim ve kaymadan da, ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri belirlendi (Tablo 1).

Tablo 1. Dichlorvos'un biyosorpsiyonu için sıcaklık fonksiyonuna bağlı termodinamik parametreler

T (K)	K_c	ΔG^0 kJmol^{-1}	ΔH^0 kJmol^{-1}	ΔS^0 $\text{kJmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
298	2,073	-1,805	-12,3	-0,035
308	2,115	-1,918		
318	1,510	-1,090		

ΔG^0 ve ΔH^0 değerleri çalışılan bütün sıcaklıklarda negatif değerlerde bulunmuştur. Bu değerlerin negatif olması (sırasıyla -1,805,-1,918,-1,090 ve -12,3) biyosorpsiyon işleminin kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu göstermektedir. Hesaplamalarda olduğu gibi deneyler sırasında da reaksiyonların ekzotermik olduğu gözlenmiştir. Literatürde, elde edilen entalpi yada biyosorpsiyon ısısının $0.5 - 5 \text{ kcalmol}^{-1}$ ($2.1-20.9 \text{ kJmol}^{-1}$) aralığında ise fiziksel adsorpsiyon, $20.9- 418.4 \text{ kJmol}^{-1}$ aralığında ise kimyasal adsorpsiyon olduğunu belirtilmektedir [16-18]. Bu çalışmada ΔH^0 değeri $-12,3 \text{ kJmol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Hesaplanan entropi (ΔS^0) değerinin $-0,035 \text{ kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ olması biyosorpsiyon sırasında sıvı ve katı arayüzeyler arasındaki etkileşimde düzensizliğin azaldığını göstermektedir. Benzer sonuçlar Gao ve ark. tarafından da belirtilmiştir [19].

3.2. Kinetik çalışmalar

Adsorpsiyon hız sabitini hesaplamak için Lagergren hız eşitliği kullanılmıştır. Pseudo birinci derece hız eşitliği Lagergren modelinde aşağıdaki şekilde verilmektedir. Lagergren modeli Pseudo birinci derece hız bağıntısı:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (5)$$

q_e denge ve q_t (mgg^{-1}) t süresinde adsorblanan miktar, k_1 ($1/\text{dak}$) birinci derece adsorpsiyon hız sabiti. Eşitliğin integrali alındığında

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (6)$$

$\log(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiği çizildiğinde doğrunun eğimi ve kaymasından sırasıyla k_1 ve q_e bulunur.

Pseudo ikinci derece kinetik model için Ho ve McKay eşitliği aşağıda verilmektedir:

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

k_2 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) ikinci derece adsorpsiyon için hız sabiti, q_e ve q_t sırasıyla denge ve t zamanında adsorplanan miktar ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$). 6 eşitliği yeniden düzenlenirse:

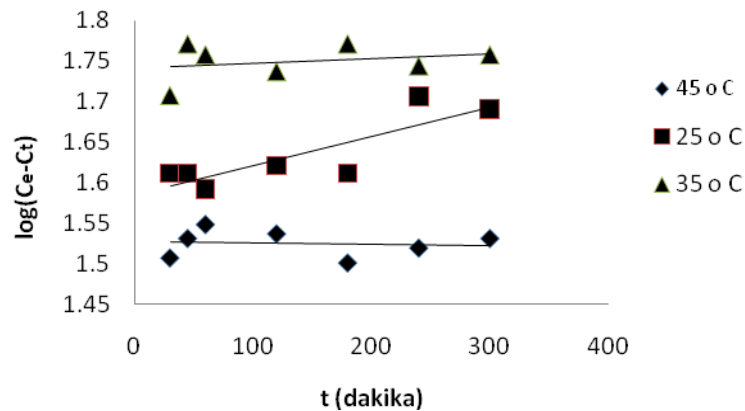
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

t/q_t 'ye karşı t grafiği çizilirse ikinci dereceden kinetik için q_e , k_2 ve R^2 değerleri, bulunan eğim ve kaymadan hesaplanır [3,4,12,13,20]. Tablo 2'de bu değerler gösterilmiştir.

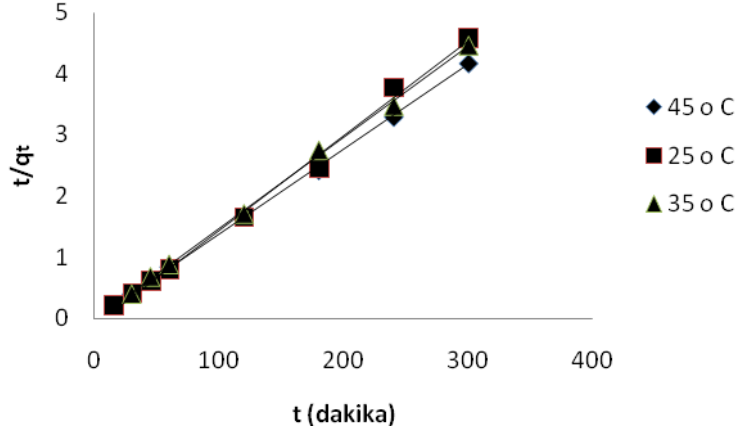
Tablo 2. Pseudo birinci derece ve pseudo ikinci derece için kinetik parametreler

Başlangıç konsantrasyon mgL^{-1}	T (K)	Pseudo-birinci derece			Pseudo-ikinci derece		
		q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	k_1 (dak^{-1})	R_1^2	q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{dak}^{-1}$)	R_2^2
114,5455	298	38,4	$9,2 \cdot 10^{-4}$	0,720	64,1	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,995
124,5455	308	52,5	$4,6 \cdot 10^{-4}$	0,230	67,6	$2,2 \cdot 10^{-2}$	0,999
105,9091	318	33,7	$4,6 \cdot 10^{-5}$	0,010	72,5	$1,0 \cdot 10^{-1}$	0,999

Pseudo birinci derece ve pseudo ikinci derece için sırasıyla Şekil 1 ve Şekil 2'de verilen grafikler çizildiğinde Pseudo ikinci derece kinetiği için çizilen grafikte lineer bir ilişki görülmektedir (Şekil 2). Pseudo ikinci derece hız kinetiği için korelasyon katsayısı 0.999 olarak bulunmuştur. Çizilen grafiğin eğim ve kaymasından k_2 ve q_e hesaplanmıştır.



Şekil 1. Farklı sıcaklıklar için Pseudo birinci derece grafiği



Şekil 2. Farklı sıcaklıklar için Pseudo ikinci derece grafiği

3.3. Aktivasyon enerjisi

Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi lineer Arrhenius eşitliğinden hesaplanmıştır.

$$\ln k_2 = \ln A - E_a/RT \quad (9)$$

k_2 adsorpsiyon ikinci derece için hız sabiti ($\text{g mol}^{-1} \text{h}^{-1}$), A Arrhenius sabiti ($\text{g mol}^{-1} \text{h}^{-1}$), E_a adsorpsiyon aktivasyon enerjisi (J mol^{-1}), R gaz sabiti ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) ve T ise çözelti sıcaklığıdır. k_2 'ye karşı $1/T$ grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır. k_2 hız sabiti kullanılarak hesaplanan E_a aktivasyon enerjisi 160 kJ mol^{-1} dir.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada elde edilen kinetik hesaplamaya sonuçlarına göre; korelasyon katsayısı R_1^2 'nin düşük değerleri adsorpsiyon kinetiğinin pseudo birinci dereceye uygun olmadığını göstermektedir. Korelasyon katsayısı R_2^2 'nin yüksek değerde bulunması, adsorpsiyon verilerinin pseudo-ikinci derece kinetiğine uyduğunu göstermektedir. Pseudo birinci derece modeli adsorpsiyon kapasitesinin hızını tanımlar, pseudo ikinci derece modeli, adsorpsiyon işleminin kemisorpsiyon kontrollü olduğunu çözelti ile sorbent arasında elektron değişimi veya paylaşımı olduğunu ifade etmektedir [21,22]. Adsorpsiyon kinetiğine sıcaklığın etkisi incelendiğinde (Tablo 2) pseudo ikinci derece için uygun olduğu görülmektedir. Sıcaklık arttıkça (298 K'den 318 K'e) k_2 değeri $1,7 \cdot 10^{-3}$ 'ten $1,0 \cdot 10^{-1} \text{g mg}^{-1} \text{dak}^{-1}$ değerine ulaşmaktadır. Adsorpsiyon kinetiğinde sıcaklık artışı Akar ve Uysal'ın çalışmasında olduğu gibi benzer etki göstermiştir [23].

Aktivasyon enerjisi, adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal olduğunu belirlediği için önemlidir. Fiziksel adsorpsiyonda genellikle enerji $5-40 \text{ kJmol}^{-1}$ aralığındadır. Yüksek aktivasyon enerjisi ($40-800 \text{ kJ mol}^{-1}$) kimyasal adsorpsiyon olduğunu gösterir [24-26]. Hesaplanan aktivasyon enerjisine göre adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyon eğilimindedir.

Sonuç olarak, *R. palustris* NU51 suşunun Dichlorvos biyosorpsiyonu ile ilgili yapılan daha önceki çalışmada [2] Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygun olduğu ve Dichlorvosun biyosorpsiyonunda etkili bir adsorplayıcı olduğu belirlenmiştir. Kinetik ile ilgili yapılan bu çalışmada reaksiyon hız sabitinin pseudo ikinci derece

adsorpsiyon modeline uygun olduğu, termodinamik parametrelerden biyosorpsiyonun ekzotermik ve kendiliğinden olduğu görülmektedir. Sıcaklık arttıkça hesaplanan pseudo ikinci derece hız sabiti de artmaktadır. Pseudo ikinci derece kinetik modelinde bulunan q_e değerleri de sıcaklık değerlerine bağlı olarak değişmektedir. Hesaplanan aktivasyon enerjisi adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon eğiliminde olduğunu göstermektedir.

Kaynaklar

- [1] Aksu Z, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A Review. **Process Biochemistry**, 40: 997-1026, (2005).
- [2] Selimoğlu, H., Öztürk, A., Arısoy, M., Abdullah M.I. ,Biosorption of Dichlorvos by the anaerobic photosynthetic bacterium *Rhodospseudomonas palustris* NU51, **Fresenius Bulletin**, 20, 5, 1183-1189, (2011).
- [3] Gan Q, Singh RM , Wu T, Jans U., Kinetics and Mechanism of Degradation of Dichlorvos in Aqueous Solutions Containing Reduced Sulfur Species, **Environ. Sci. Technology**, 40, 5717-5723, (2006).
- [4] U.S.EPA.,Dichlorvos (DDVP, Vapona) Revocation of food additive tolerance: Final rule, Notice OPP-300237A.; FRL-4188-7,**Fed.Regist.** 58, 59663, (1993).
- [5] Karahan,A.G.,Gürbüz,F. ve Tunçmen,H., Mikroalglerin Cu ve Cd Sorpsiyonu ve Desorpsiyonu, **Su Ürünleri Dergisi** 18/1 Özel sayı,173-182, (2001).
- [6] Bell J P, Tsezos M., Removal of hazardous organic pollutant by adsorption on microbial biomass, **Water Sci. Technology** 19: 409–416, (1987).
- [7] Gibson, J., and Harwood, C.S.,Metabolic diversity in aromatic compound utilization by anaerobic microbes, **Annu. Rev. Microbiol.** 56: 345–369, (2002).
- [8] Lahme, S. Eberlein,C., Jarling,R., Kube,M., Boll,M., Wilkes, H.,Reinhardt, R. and Rabus, R., Anaerobic degradation of 4-methylbenzoate via a specific 4-methylbenzoyl-CoA pathw, **Environmental Microbiology** 14(5), 1118–1132, (2012).
- [9] Wang X, Cheng X, Sun D, Qi H., Biodecolorization and partial mineralization of reactive black 5 by a strain of *Rhodospseudomonas palustris.*, **J. Environ. Science.**, 20: 1218-1225, (2008).
- [10]. Çelik, L., Öztürk, A. and Abdullah, M.I., Biodegradation of reactive red 195 azo dye by the bacterium *Rhodospseudomonas palustris* 51ATA, **African Journal of Microbiology Research** Vol. 6(1), 9,120-126, (2012).
- [11] Erentürk, S., Malkoç,E., Removal of lead(II) by adsorption onto *Viscum album* L.:Effect of temperature and equilibrium isotherm analyses, **Applied Surface Science** 253, 4727–4733, (2007).
- [12] Kalyani, G., Babu Rao, G., Vijaya Saradhi B.and Prasanna Kumar, Y., Equilibrium and Kinetic Studies on Biosorption of Zinc onto *Gallus Domesticus* Shell Powder, **ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences**, 4, 1, 39-49, (2009).
- [13] Zhao, D., Zhang, J., Duan, E., Wang, J., Adsorption equilibrium and kinetics of dibenzothiophene from n-octane on bamboo charcoal, **Applied Surface Science** 254, 3242–3247, (2008).
- [14] Yu, L.,and Ya-Juan. L.,Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics, **Separation and Purification Technology**, 61, 229-242, (2008).
- [15] Munir, K., Yusuf, M., Noreen, Z., Hameed, A., Hafeez F. Y., And Faryal, R., Isotherm Studies for Determination of Removal Capacity of Bi-Metal (Ni And Cr) Ions By *Aspergillus Niger* Pak., **J. Bot.**, 42(1): 593-604, (2010).

- [16] Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed B.H., Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon, **J. of Hazardous Materials**, 164, 473–482, (2009).
- [17] Sari, A., Tuzen, M., Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, **J. of Hazardous Materials**, 160, 349–355, (2008).
- [18] Sari, A., Mendil, D., Tuzen, M., Soylak, M., Biosorption of palladium(II) from aqueous solution by moss (*Racomitrium lanuginosum*) biomass: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, **J. of Hazardous Materials**, 162, 874–879, (2009).
- [19] Gao, J., Zhang, Q., Su, K., Chen, R., Peng, Y., Biosorption of Acid Yellow 17 from aqueous solution by non-living aerobic granular sludge, **J. of Hazardous Materials**, 174, 215–225, (2010).
- [20] Ho, Y.S., McKay, G., The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat, **Can. J. Chem. Eng.**, 76, 822–827, (1998).
- [21] A.M.M. Vargas, A. L. Cazetta, M. H. Kunita, T. L. Silva, V. C. Almeida, Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models, **Chemical Engineering Journal**, 168, 722–730, (2011).
- [22] M.A. Al-Ghoutia, M.A.M. Khraisheh, M.N.M. Ahmad, S., Allen, Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study, **Journal of Hazardous Materials**, 165, 589–598, (2009).
- [23] Akar, S., T., Uysal, R., Untreated clay with high adsorption capacity for effective removal of C.I. Acid Red 88 from aqueous solutions: Batch and dynamic flow mode studies, **Chemical Engineering Journal**, 162, 591–598, (2010).
- [24] Hameed, B.H., Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay, **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 307, 45–52, (2007).
- [25] Bekçi, Z., Yoldaş, S., Yurdakoç, M. K., Equilibrium studies for trimethoprim adsorption on montmorillonite KSF, **Journal of Hazardous Materials B133**, 233–242, (2006).
- [26] Özcan, A. S., Özcan, A., Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, **Journal of Colloid and Interface Science** 276, 39–46, (2004).