

ARASTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Sevgi POLAT¹, Ayşe Eren PÜTÜN²

TÜTÜN TARLA ATIĞININ TGA-FTIR-MS İLE TERMAL DAVRANIŞININ BELİRLENMESİ

ÖZ

Bu çalışmada, tütün tarla atığı için termal bozundurma işlemi termogravimetrik analiz (TGA) cihazı ile 20 °C başlangıç sıcaklığından 1000 °C'ye kadar 5, 10, 15 ve 20 °C /dk ısıtma hızlarında ve azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. TGA'dan elde edilen eğriler ve veriler yardımıyla, tütün tarla atığı için Coats-Redfern yöntemi kullanılarak, aktivasyon enerjisi, reaksiyon mertebesi ve frekans faktörü belirlenmiştir. Yapılan çalışmada, termogravimetrik analiz cihazıyla birleştirilmiş Fourier Transform Infrared Spektroskopisi ve Kütle Spektroskopisi (TGA-FTIR-MS) kullanılarak, hammaddenin bozunması sırasında açığa çıkan gazlar tespit edilmiştir. Tütün tarla atığının pirolizi sırasında açığa çıkan başlıca ürünlerin, metan, amonyak, su, hidrojen siyanür, formaldehit, karbon dioksit ve propanal olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: TGA-FTIR, TGA-MS, Piroliz kinetiği, Tütün tarla atığı

INVESTIGATION OF THERMAL BEHAVIOUR OF TOBACCO FARM WASTE BY TGA-FTIR-MS

ABSTRACT

In the present study, thermal degradation process of tobacco farm waste was examined by means of a thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermogravimetric analysis (DTA) under nitrogen atmosphere at different heating rates of 5, 10, 15 and 20 °C /min from 20 °C to 1000 °C. Using TGA data, the kinetic parameters, such as activation energy, pre-exponential factor and reaction order were determined by applying the Coats-Redfern (CR) method. In this study, by means of Thermogravimetric Analyzer coupled with Fourier Transform Infrared Spectrometer and Mass Spectrometer (TGA-FTIR-MS), gases evolved during the degradation of the sample were analyzed sensitively and at real time. Furthermore, the main gas products released during the pyrolysis of tobacco farm waste were determined as methane, amonia, water, hydrogen cyanide and formaldehyde, carbondioxide and propanal.

Keywords: TGA-FTIR, TGA-MS, Pyrolysis kinetics, Tobacco farm waste

¹Marmara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 34722

E-posta:sevgi.polat@marmara.edu.tr

²Anadolu Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir 26470

E-posta:aeputun@anadolu.edu.tr

Geliş: 11 Eylül 2014 **Düzeltilme:** 22 Aralık 2014 **Düzeltilme:** 27 Ocak 2015 **Kabul:** 05 Şubat 2015

1. GİRİŞ

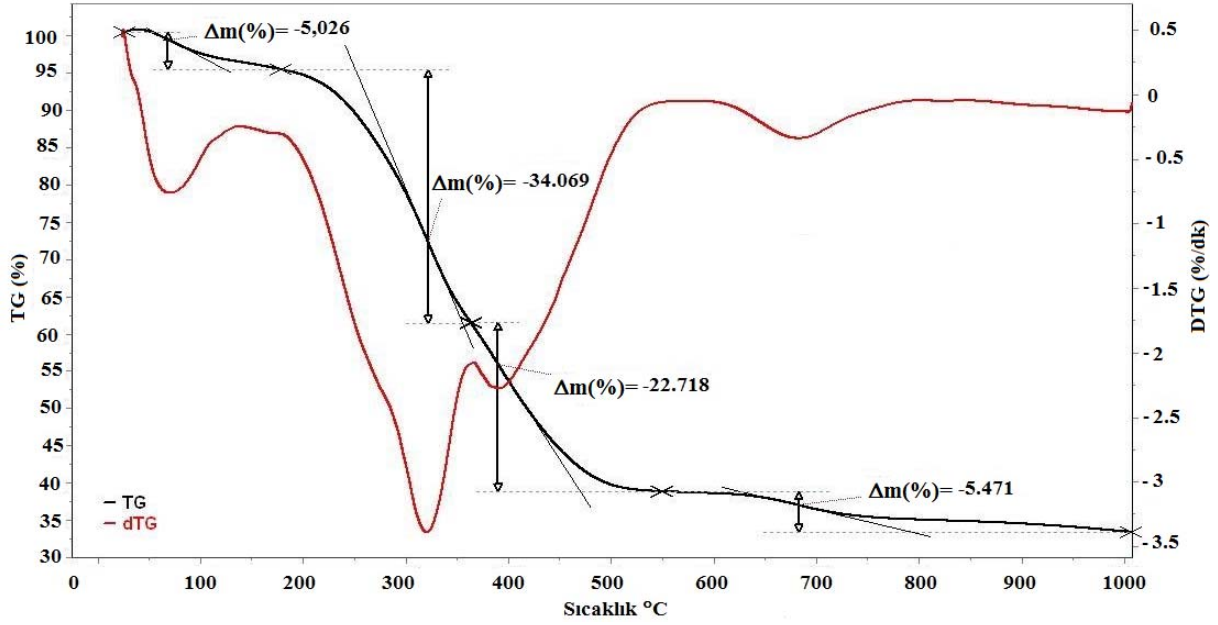
Alternatif enerji kaynaklarından biri olan biyokütle; tükenmez bir kaynak olması, her yerde yetiştirilebilmesi, özellikle kırsal alanlar için sosyoekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeni ile uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Biyokütle kaynağı olarak tütün, üretim açısından dünyada önemli bir yere sahiptir. Türkiye’de her yıl binlerce ton tütün üretilmekte ve bu bitkinin hasadı sırasında tütün tarla atıkları oluşmaktadır. Bu potansiyel kaynak doğrudan yakılarak değerlendirmek yerine modern teknolojilerden biri olan piroliz yöntemiyle değerli kimyasallar ve yüksek kalitede yakıtlara dönüştürülebilir. Bu nedenle, tütün tarla atıkları, hem enerji sorunu çözümüne katkı ve ulusal ekonomiye yeni kazanç olanağı sağlanması açısından hem de çevre kirliliğini engellemesi açısından termokimyasal yöntemler kullanılarak değerlendirilmelidir. Piroliz işleminin oldukça karmaşık bir süreç olması ve bu sürecin daha iyi anlaşılabilmesi için termal bozunma kinetiğinin incelenmesi ve termal bozunma sürecinde açığa çıkan gazların da hassas ve eş zamanlı analiz ile belirlenmesi gerekir. Bu çalışmada, tütün tarla atığının termal bozundurma işlemi termogravimetrik analiz cihazıyla birleştirilmiş Fourier Transform Infrared Spektroskopisi ve Kütle Spektroskopisi (TGA-FTIR-MS) cihazıyla gerçekleştirilmiştir. TGA’dan elde edilen veriler yardımıyla aktivasyon enerjisi, tepkime mertebesi ve frekans faktörü hesaplanmıştır. Ayrıca, TGA-FTIR-MS sistemi kullanılarak, hammaddenin bozundurulması sırasında açığa çıkan gazlar tespit edilmiştir.

2. MATERYAL – YÖNTEM

Setaram Labsys Evo marka termogravimetrik analiz (TGA) cihazı Thermoscientific Nicolet markalı FTIR ve Omni Star markalı MS cihazıyla birleştirilmiştir. Hassas terazi ile tartımı alınan örnek ($10 \pm 0,5$ mg), cihaz krozesine yerleştirilmiş, 20°C başlangıç sıcaklığından 1000°C sıcaklığına kadar 20 ml/dk azot akış hızında, dört farklı ısıtma hızında (5 , 10 , 15 ve 20°C/dk) ısıtılmıştır. Örneğin ısıtılmasıyla açığa çıkan gaz ürünler fırından doğrudan 225°C sıcaklığındaki transfer hattı ile FTIR cihazına ve 190°C ’ye ısıtılmış transfer hattı ile de MS cihazına iletilmiştir. FTIR cihazında $4000-700\text{ cm}^{-1}$ spektral aralığında, MS cihazında ise $m/z=1-300$ tarama aralığında çalışılmıştır.

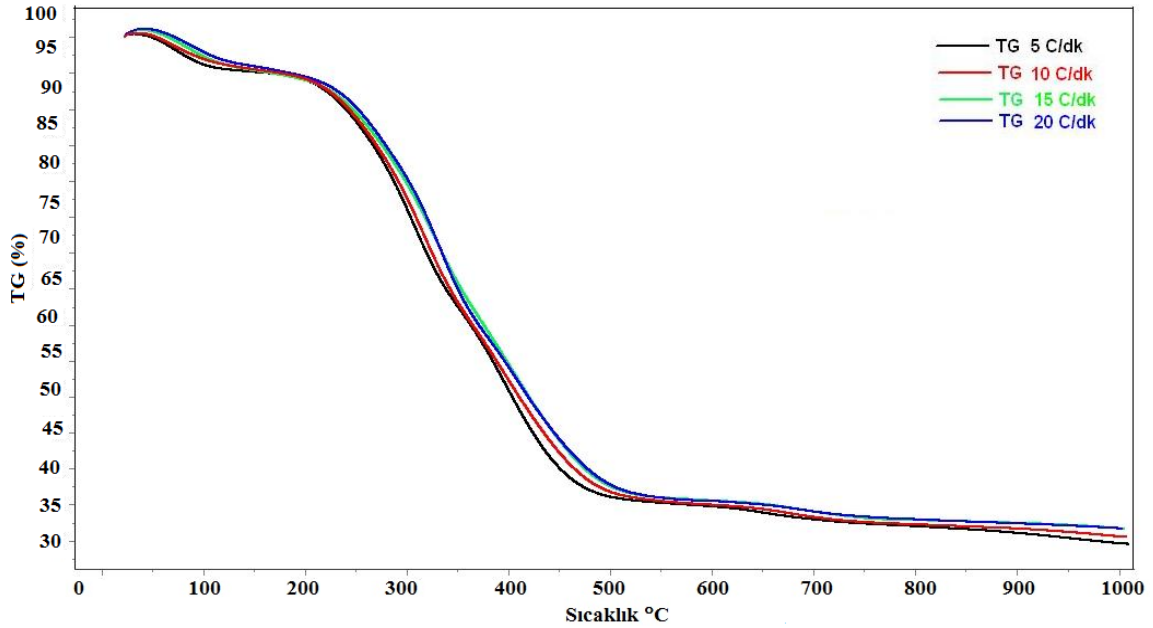
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Şekil 1 tütün tarla atığının 10°C/dk ısıtma hızındaki TGA ve DTG eğrilerini göstermektedir. Bu eğriler göz önüne alındığında, termal bozunma süreci üç aşamada incelenebilir: a) nemin uzaklaşması, b)aktif piroliz c)pasif piroliz bölgesi. Birinci aşamadaki ağırlık kaybı, yaklaşık olarak 100°C civarında tütünün yapısında bulunan nemin uzaklaşmasından kaynaklanmakta olup $\%4,7-5,7$ civarındadır. Bu DTG eğrisinde nem piki olarak ortaya çıkmaktadır. İkinci aşama yani aktif piroliz bölgesi, kütle kaybının en fazla olduğu yerdir ve $165-570^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Bu bölge, iki ayrı pikten oluşmaktadır. İlk pik, biyokütlenin yapısını oluşturan ana bileşenlerden daha düşük molekül ağırlığına sahip selüloz ve hemiselülozun bozunmasından dolayı oluşmuştur. Aktif piroliz bölgesindeki ikinci pik ise, daha yüksek molekül ağırlığına sahip lignin ve tütünün yapısında bulunan daha karmaşık yapıların bozunmasından kaynaklanmaktadır (Cordoso vd. 2011; Gao vd. 2013; Ounas vd. 2011; Zhou vd. 2009). Üçüncü yani pasif piroliz bölgesindeki kütle kaybının nedeni sadece bozunmaya aktif piroliz bölgesinde başlayıp bozunma hızının yavaş olmasından dolayı pasif piroliz bölgesinde de bozunmaya devam eden lignin değil tütün tarla atıklarının yapısında bulunan oksalat, karbonat, potasyum, magnezyum ve özellikle kalsiyum tuzlarının bozunmasından kaynaklanmaktadır Oksalat tuzları $350-420^\circ\text{C}$ aralığında bozularak karbonat formuna dönüşmektedir. Ortamda yer alan diğer karbonat tuzlarıyla birlikte $680-860^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında bozunmakta ve CO_2 çıkışıyla birlikte kalsiyum ve potasyum oksite dönüşmektedir. Bu sıcaklık aralığında verilen TGA-MS sonuçları da CO_2 açısından değerlendirildiğinde ortaya konulan düşünceleri destekler niteliktedir. Ayrıca, tütünün yapısında bulunan ve N içeren organik bileşiklerden aminoasitlerin ve aminlerin bozunmasıyla NH_3 açığa çıkmaktadır. Bu durum, $250-350^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında TGA-MS sonucunda görülen pik ile desteklenmektedir.

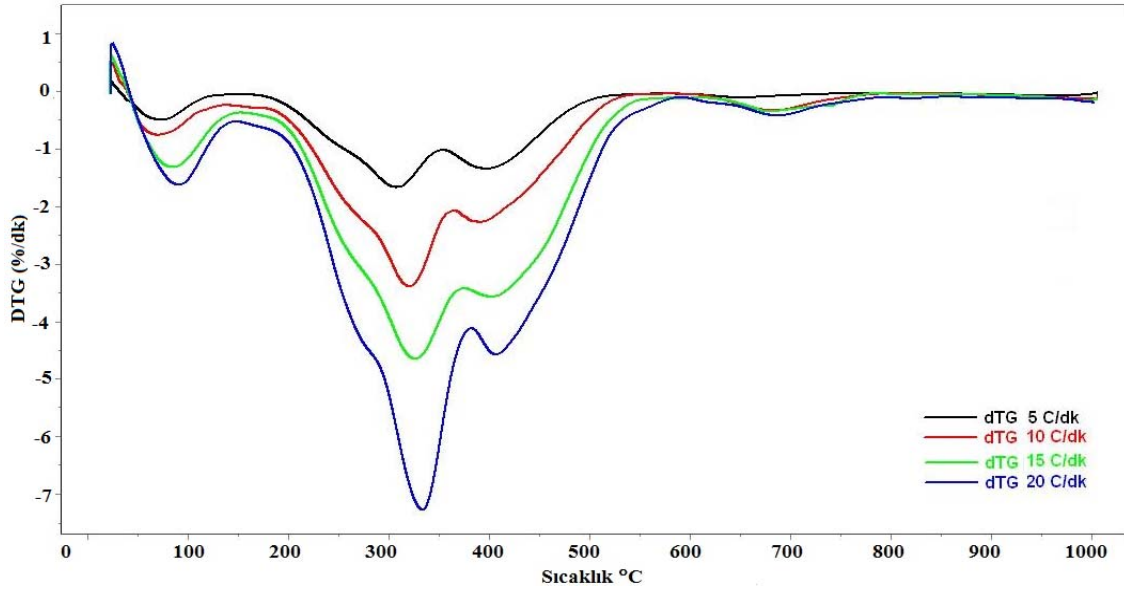


Şekil 1. Tütün tarla atığının 10 °C/dk ısıtma hızındaki TGA ve DTG eğrileri

Şekil 2 ve 3 sırasıyla tütün tarla atıklarının farklı ısıtma hızlarındaki TGA ve DTG eğrilerini göstermektedir. Isıtma hızının bozunma sıcaklığına olan etkisinin incelenmesi amacıyla bu çalışmada dört farklı ısıtma hızında çalışılmıştır. Isıtma hızının artmasıyla birlikte hem TGA eğrisi hem de maksimum pik sıcaklığı (T_m) yüksek sıcaklıklara doğru kaymıştır. T_m 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızları için sırasıyla 307, 320, 326 ve 333 °C'dir. Bunun nedeni, ısıtma hızının artmasıyla birlikte bozunma sıcaklığına daha kısa sürede ulaşılması ve termal bozunma sürecindeki gecikmedir (Damartzis vd. 2011).

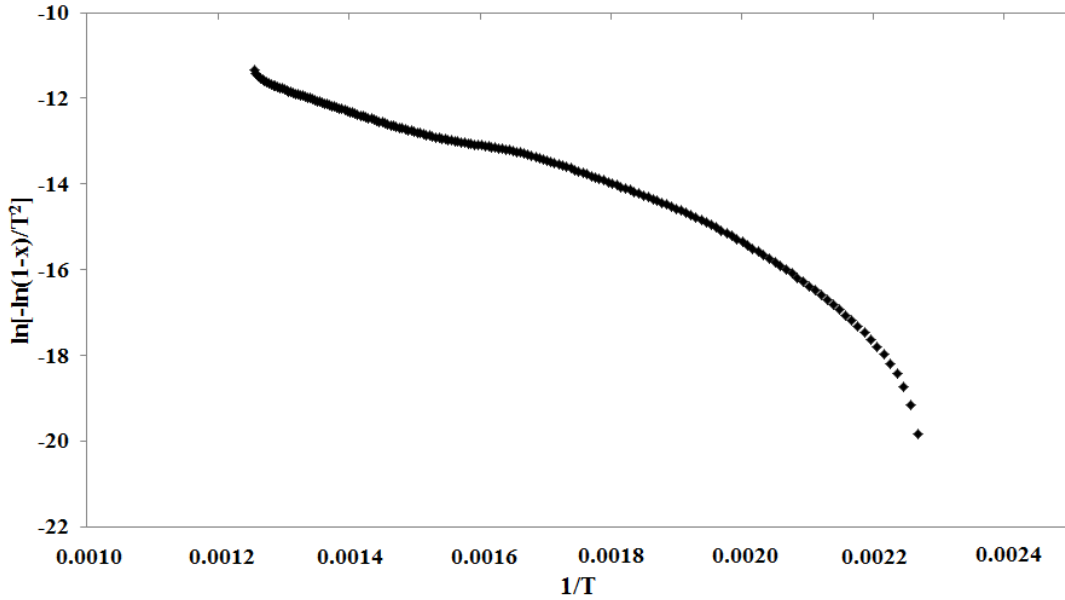


Şekil 2. Tütün tarla atığının farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri

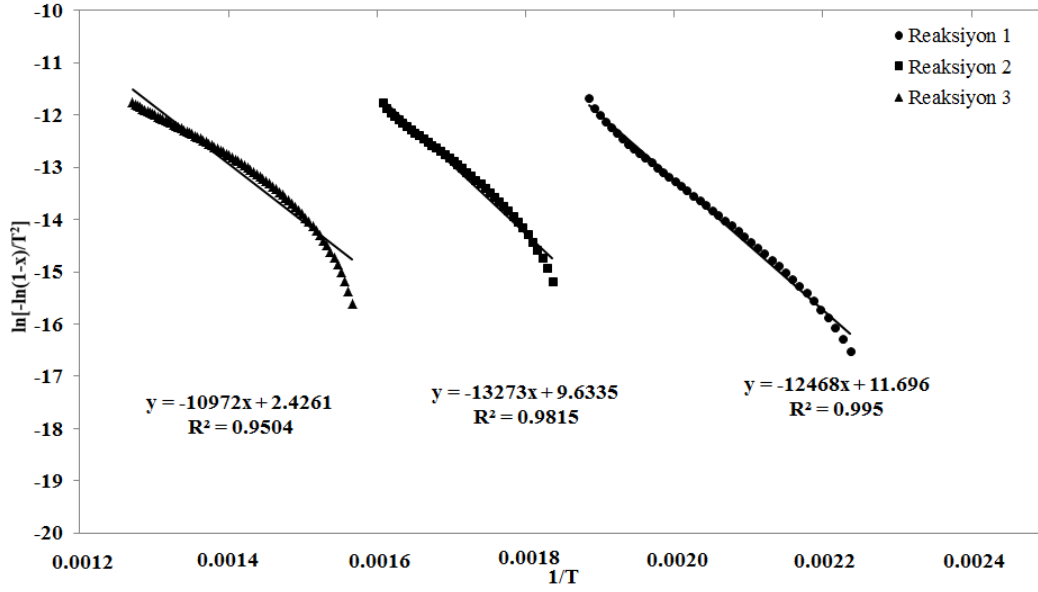


Şekil 3. Tütün tarla atığının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrileri

Tütün tarla atığının bozunma sürecinin üç aşamadan oluştuğunun belirlenmesinden sonra (Şekil 4 ve 5) Coats-Redfern modeli bu tepkimelerin mertebesinin birinci dereceden olduğunu doğrulamak, değilse mertebesini belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Bunun için, farklı n değerleri kullanılmıştır. $1/T$ 'ye karşılık $\ln[(1-(1-x)^{1-n})/(1-n)T^2]$ ($n \neq 1$) ve $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$ ($n=1$) değerleri üç tepkime için de grafiğe geçirilmiştir. Farklı n değerleri için elde edilen lineer doğruların korelasyon katsayıları (R^2) incelenmiştir. En yüksek R^2 değerine karşılık gelen n değeri tepkime mertebesi olarak belirlenmiştir ve sonuçlar Çizelge 1'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 5 °C/dk ısıtma hızı için $1/T$ 'ye karşılık $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$ grafiği

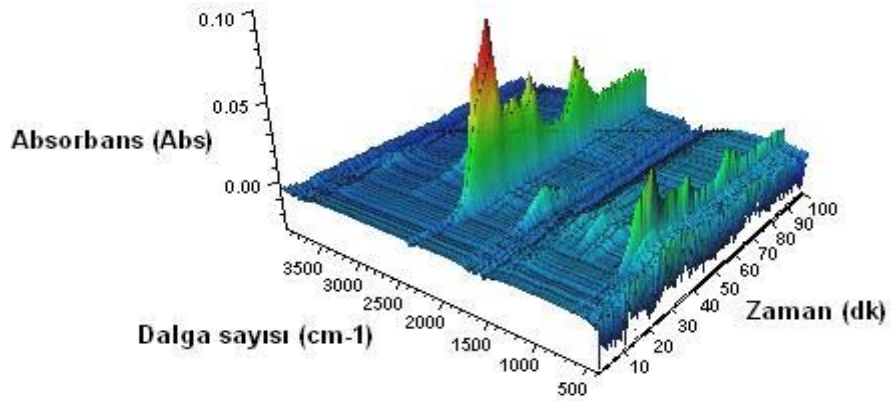


Şekil 5. Tütün tarla atığının bozunması sırasında oluşan reaksiyonlar (5 °C/dk)

Çizelge 1. Tütün tarla atığının farklı ısıtma hızlarında hesaplanan kinetik parametreleri (n=1)

Tepkime	Sıcaklık (°C)	E (kJ/mol)	A (1/dk)
5 °C/dk			
I	165,7-261,3	103,66	8,30×10 ⁹
II	261,3-355,0	110,35	1,12×10 ⁹
III	355,0-525,8	91,22	6,98×10 ⁵
10 °C/dk			
I	180,9-284,3	90,77	3,23×10 ⁸
II	284,3-365,6	131,21	9,04×10 ¹⁰
III	365,6-540,9	87,50	5,67×10 ⁵
15 °C/dk			
I	182,1-284,1	93,67	9,59×10 ⁸
II	284,1-373,9	119,33	9,01×10 ⁹
III	373,9-551,1	89,06	8,81×10 ⁵
20 °C/dk			
I	183,9-285,7	94,95	1,60×10 ⁹
II	285,7-379,3	123,32	2,32×10 ¹⁰
III	379,3-570,6	81,33	2,43×10 ⁵

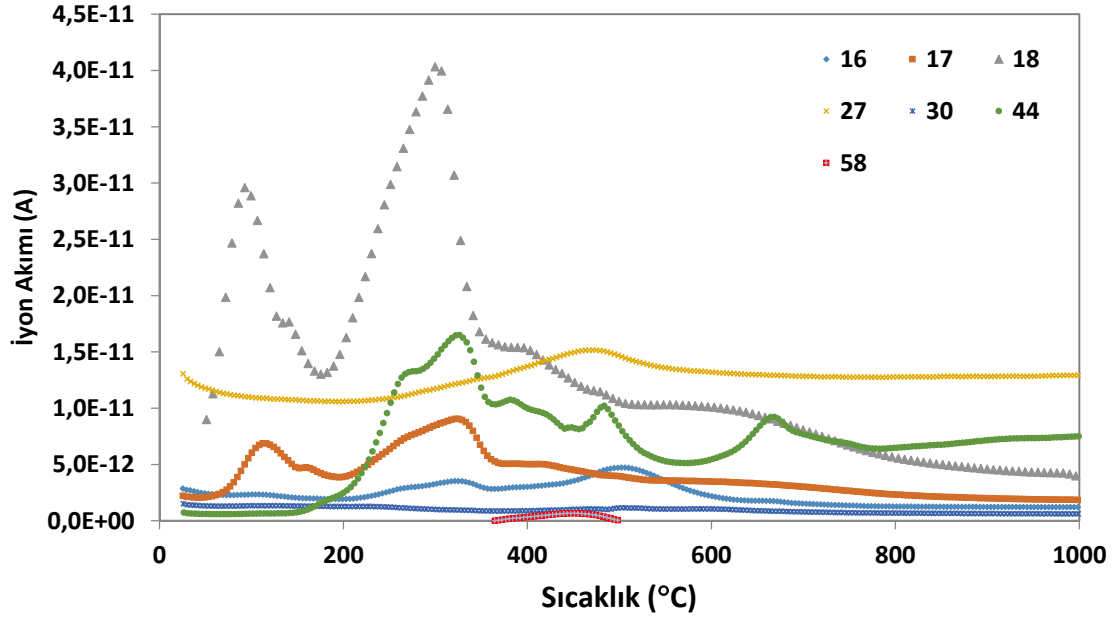
Tütün tarla atığının termal olarak bozundurulması sırasında açığa çıkan gazların 3 boyutlu spektrumu Şekil 6'da verilmiştir ve en yoğun görülen absorpsiyon bantları, 3725, 35967, 3634, 2358, 2317, 1799 ve 669^{cm}⁻¹dir. 3400-4000 ^{cm}⁻¹ dalga sayısı aralığında bulunan (O-H) gerilim titreşim bandı, tütün tarla atığının yapısında bulunan ve nemden kaynaklanan suyun varlığını göstermektedir. 2260-2400 ^{cm}⁻¹ dalga sayısı aralığında bulunan (C=O) titreşim bandı karbondioksitin varlığına işaret etmektedir ve 2358, 2317, 669 ^{cm}⁻¹ dalga sayısında görülen piklerle desteklenmektedir. 1650-1850 ^{cm}⁻¹ civarında görülen esnek (C=O) titreşim bantları, daha çok selüloz ve hemiselüloz pirolizi sırasında oluşan, aldehit ve ketonların varlığından dolayı oluşmaktadır. Ayrıca, 2000-2250 ^{cm}⁻¹ dalga sayısı arasında bulunan (C-O) titreşim bandı karbonmonoksitin varlığına işaret etmektedir. 3450-3325 ^{cm}⁻¹ ve 1360-1130 ^{cm}⁻¹ dalga sayısında görülen pikler sırasıyla N-H ve C-N gerilmelerini göstermektedir. 961 ^{cm}⁻¹ ve 715 ^{cm}⁻¹ dalga sayısında görülen pikler ise, tütün tarla atığının yapısında NH₃ ve HCN varlığını göstermektedir. Elde edilen ölçümler literatürde verilen sonuçları desteklemektedir (Singh vd. 2012; Yang vd. 2011; Zhao vd. 2009).



Şekil 6. Tütün tarla atığının 3 boyutlu FTIR spektrumu

TGA-FTIR cihazında gerçekleştirilen piroliz işlemi esnasında açığa çıkan gazların analizi yapılarak oluşan ürünlerin fonksiyonel grupları belirlenmiştir. TGA-MS cihazı kullanılarak m/z oranları esas alınarak termal bozunma sırasında açığa çıkan gazlar saptanmıştır. (Şekil 7) m/z oranı 16, 17, 18, 27, 30, 44 ve 58 olan ürünler sırasıyla metan, amonyak, su, hidrojen siyanür, formaldehit, karbon dioksit ve propanaldır. Elde edilen TGA-FTIR ve TGA-MS sonuçları birbirini desteklemektedir.

Şekil 7'de tütün tarla atığının bozunması sırasında açığa çıkan gaz ürünler m/z oranlarına bağlı olarak incelendiğinde; 210-360°C ve 430-550°C sıcaklık aralığında görülen piklerin CH₄ (m/z 16), 250-350 sıcaklık aralığında görülen pik tütünün yapısında bulunan, N içeren organik bileşiklerden aminoasitlerin ve aminlerin bozunması sonucunda açığa çıkan NH₃ (m/z 17)'dan kaynaklandığını göstermektedir. 80-140°C sıcaklık aralığında görülen pik dehidrasyon reaksiyonları sonucunda oluşan suyun (m/z 18) varlığını; 160-340°C arasında görülen pik ise hemiselüloz ve selülozun bozunması sırasında açığa çıkan suyun varlığını göstermektedir. 380-530°C sıcaklık aralığında görülen pik tütünün yapısında yer alan eser miktardaki siyanür bileşiklerinin bozunarak hidrojen siyanür (m/z 27) oluşturduğunu, 370-600°C sıcaklık aralığında görülen pik ise formaldehitin (m/z 30) varlığını göstermektedir. 275-350°C aralığında oksalat tuzlarının bozunarak karbonat formuna ve 590-800°C sıcaklık aralığında ise karbonat tuzlarının CO₂'e (m/z 44) dönüştüğünü göstermektedir.



Şekil 7. Tütün tarla atığı için m/z değerleri

KAYNAKLAR

- Cordoso, C.R., Miranda, M.R., Santos, K.G. and Ataide, C.H. (2011). Determination of Kinetic Parameters and Analytical Pyrolysis of Tobacco Waste and Sorghum Bagasse, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 92(2), 392-400.
- Damartzis, Th., Vamvuka, D., Sfakiotakis, S. and Zabaniotou, A. (2011). Thermal Degradation Studies and Kinetic Modeling of Cardoon (*Cynara cardunculus*) Pyrolysis using Thermogravimetric Analysis (TGA), *Bioresource Technology* 102(10), 6230- 6238.
- Gao, W., Chen, K., Xiang, Z., Yang, F., Zeng, J., Li, J., Yang, R., Rao and G., Tao, H.(2013). Kinetic Study on Pyrolysis of Tobacco Residues from The Cigarette Industry, *Industrial Crops and Products* 44, 152-157.
- Ounas, A., Aboulkas, A., Bacaoui, A. and Yaacoubi, A. (2011). Pyrolysis of Olive Residue and Sugar Cane Bagasse: Non-İsothermal Thermogravimetric Kinetic Analysis, *Bioresource Technology* 102(24), 11234-11238.
- Singh, S., Wu, C. and Williams, P.T. (2012). Pyrolysis of Waste Materials using TGA-MS and TGA-FTIR as Complementary Characterisation Techniques, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 94, 99-107.
- Yang, Y., Li, T., Jin, S., Lin, Y. and Yang, H. (2011). Catalytic Pyrolysis of Tobacco Rob: Kinetic Study and Fuel Gas Produceed, *Bioresource Technology* 102, 11027-11033.
- Zhao, G.B., Qian, J. and Qin, Y. (2010). TG-FTIR Characterization of Pyrolysis of Waste Mixtures of Paint and Tar Slag, *Journal of Hazardous Materials* 175(1-3), 754–761.
- Zhou, L., Luo, T. and Huang, Q. (2009). Co-Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Coal and Plastic Blends, *Energy Conversion and Managements* 50(3), 705-710.

