



Araştırma Makalesi

Nar Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbon ile Meyve Suyundan Pestisit Adsorpsiyonu

Aziz ŞENCAN^{*1}, Merve Zehra ÇİFTÇİ YAVUZARSLAN²

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 32100, Isparta, Türkiye

²Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 32100, Isparta

*yazışılan yazar e-posta: azizenscan@sdu.edu.tr

(Alınış / Received: 23.09.2022, Kabul / Accepted: 15.11.2022, Yayınlanma / Published: 25.11.2022)

Öz: Son zamanlarda, çevre durumları ve kirlilik giderici ajanlara ilgi, kaynağı fosil olmayan aktif karbon üretimi ile ilgili araştırmalara gereksinime ivme kazandırdı. Bu nedenle, tarımsal organik lignoselülozik atık malzemeler oldukça dikkat çekmektedir. Çalışmamızda aktif karbon üretiminde nar kabuğu kullanıldı. Nar kabuğundan yüzey alanı yüksek, adsorpsiyon özelliklerine uygun ve gözenek çapı büyük aktif karbon hem fiziksel hem de kimyasal aktivasyon teknikleri kullanılarak elde edilmesi amaçlandı. Kimyasal aktivasyon çalışmalarında $ZnCl_2$ ve $AlCl_3$ 'ün yüzey alanına etkisi incelendi ve denemeler farklı sıcaklık, süre ve konsantrasyonlar denenerek gerçekleştirildi. Uygun aktif karbon prosesi belirlendi. Sulu çözelti olarak kullanılan meyve suyuna belli derişimde pestisit ve piroliz edilen aktif karbon eklenerek analize alındı. Aktif karbonun, elma suyundaki eklenen pestisiti absorblama kapasitesi ölçüldü. Analiz sonuçlarına göre bu aktif karbonun elma suyuna eklenen pestisitlerin giderimi üzerindeki etkisi incelendi. Meyve suyuna eklenen farklı miktarlardaki pestisitten sonra değişik konsantrasyonlarda aktif karbon ilave edildi. Meyve suyu-pestisit karışımı değişen sürelerde karıştırıldıktan sonra meyve suyu ekstraktı AOAC 2007 Pestisit Analiz Yöntemi ile Quetchers kit kullanılarak analiz edildi. Yapılan deneyler sonucunda aktif karbon üretiminde nar kabuğunun yüksek verimli hammadde olabileceği sonucuna varıldı. Aynı zamanda çalışma koşulları uygun hale getirildiğinde, nar suyu üretiminde atık malzeme olan nar kabuğundan üretilen aktif karbonların meyve suyundan karbendazim pestisitinin uzaklaştırılmasında kullanılabilirliği tespit edildi.

Anahtar kelimeler: Aktif karbon, Nar kabuğu, Pestisit, Adsorpsiyon

Pesticide Adsorption from Fruit Juice with Activated Carbon Obtained from Pomegranate Peel

Abstract: Interest in environmental conditions and decontamination agents has given impetus to research on the production of non-fossil source activated carbon. Therefore, agricultural organic lignocellulosic waste materials draw an attention. In our study, pomegranate peel was used in the production of activated carbon. It is aimed to obtain activated carbon with high surface area, suitable for adsorption properties and large pore diameter from pomegranate peel using both physical and chemical activation techniques. In chemical activation studies, the effect of $ZnCl_2$ and $AlCl_3$ on the surface area is investigated and experiments are carried out by trying different temperatures, durations and concentrations. The appropriate activated carbon process is determined. A certain concentration of pesticide and pyrolyzed activated carbon are added to the

fruit juice used as an aqueous solution and then they are analyzed. The capacity of activated carbon to absorb the added pesticide in apple juice was measured. According to the results of the analysis, the effect of this activated carbon on the removal of pesticides added to apple juice is examined. After different amounts of pesticide added to fruit juice, different concentrations of activated carbon are added. After mixing the fruit juice-pesticide mixture for varying times, the fruit juice extract is analyzed using what is called the AOAC 2007 Pesticide Analysis Method along with using the Quetchers kit. As a result of the experiments, it is concluded that the pomegranate peel can be a highly efficient raw material in the production of activated carbon. At the same time, when the working conditions are made suitable, it is determined that the active carbons produced from the pomegranate peel, which is a waste material in the production of pomegranate juice, can be used in the removal of the Carbendazim pesticide from the fruit juice.

Key words: Activated carbon, Pomegranate peel, Pesticide, Adsorption

1. Giriş

Pestisitler çabuk ve yüksek miktarda etki gösterdiklerinden özellikle tarımda yoğun kullanıldıklarından hedef mikroorganizmalarda aşırı dayanıklılığa neden olurken, aynı zamanda toprak ve su ekolojisini olumsuz etkilediği, insan ve çevre sağlığına negatif etkilerinden dolayı pestisit kullanımı ile ilgili üretici bilinçlendirilmeli, hatta pestisit kullanımı konusunda yasal düzenlemeler çerçevesinde değişiklik yapılması zorunlu hale geldi. Gelişmiş ülkelerde, sağlık açısından riskli görülen pestisitlerin kullanımına tedbirler alınmış, tüketim kontrollü ve şuurulu olarak gerçekleştirilmektedir. [1].

Türkiye’de tarımsal üretim, sanayi üretimine göre azımsanmayacak kadar çoktur. Toplumun çoğu tarımsal üretimden gelir elde etmektedir. Aynı zamanda tarımsal ürünlerin ihracı ülkeye döviz kazandırmaktadır. Ancak pestisit kullanımı ile ilgili kuralların yeteri kadar denetlenmemesi nedeniyle özellikle ürünlerde kalıntı sorununun oluşması söz konusudur. Bu yüzden Avrupa Birliğine uyum yasaları çerçevesinde ihraç ürünlerimiz ve özellikle tarımsal ürünlerimizde pestisit kullanımına çok dikkat etmek gerekmektedir. [2]. Karbendazim sistemik bir fungusit olup ilk defa 1975 yılında ruhsatlandırılmıştır. Elmada tolerans değeri 2 mg/kg’dır (Anonymous, 2005). Carbendazim su da fungusit olup, geniş etki spektrumlu ilaçlar içerisinde yer almaktadırlar. Çalışma sonunda 82 elma örneğinin 55’inde (% 67,1) carbendazim kalıntısı bulunmuştur. 40 örnekte (% 48,8) tolerans değeri olan 2 mg/kg’ın üzerinde carbendazim bulunmuştur. [3].

Aktif karbonlar insan için zararlı bir madde değildir. Farklı kullanım alanları vardır. Absorban özelliği çok yüksektir. Aktif karbonların yüksek verimde adsorpsiyon özelliği, büyük yüzey alanlarından, mikro gözenek yapılarından ve yüzey etkileşiminin yüksek olmalarından ötürüdür [4].

Pestisit kalıntılarının ortamdan uzaklaştırılmaları için yapılan adsorpsiyon işlemlerinde aktif karbon, genellikle tercih edilir. Aktif karbonun maliyeti fazladır. Bu yüzden farklı, ucuz kaynaklardan aktif karbon elde etme isteği sıklıkla tercih edilmektedir. Bunlara örnek olarak, bazıları tarımsal atık olarak da değerlendirilen ürünlerin kabuk, çekirdek gibi kısımları verilebilir. Günümüzde adsorpsiyon çalışmalarında tarımsal atıklardan aktif karbon elde edilmesinin nedenleri arasında ticari aktif karbonların fiyatının yüksek olması, organik, kolay bulanabilen, sağlığı tehdit etmeyen ve maliyet yönünden ekonomik olması sıralanabilir [5]. Aktif karbon olarak kullanılan tarımsal atıklar su kaynaklarının ve pestisitlerin arıtılmasında oldukça iyi sonuçlar verdiği için bu çalışmalar önemli ivme kazanmıştır [6].

Ham meyve atıklarından elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerden 2,4D’nin adsorpsiyonunu ve bir temizleyici olarak karakteristik özelliklerini araştırılmıştır.

Adsorpsiyonun temas süresi, pestisit konsantrasyonu ve sıcaklık ile doğru orantılı arttığı sonucuna varılmıştır [7].

Tarımsal atıklardaki pestisit aktif karbon ile adsorpsiyonunu incelemiştir. Bu çalışmada aktif karbon buğday sapından üretilmiştir. BP (bromopropylate)'in sudan uzaklaştırılması üzerine çalışılmıştır. Aktif karbonun karakteristik durumu ICP, SEM, FTIR ve XRD ile analiz edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği ve izoterm dengelerine bakılmıştır. BP adsorpsiyonunun deneysel sonuçları 2. dereceden pseudo kinetik modeli ve Langmuir izotermi için uygun çıkmıştır. Biokütleden elde edilen aktif karbon ile ticari aktif karbonun etkinliği karşılaştırılmıştır. Bu araştırmaya göre bromopropylate'in sudan ayrıştırılmasında biokütleden elde edilen aktif karbonun ticari aktif karbon kadar etkili olduğu görülmüştür [8].

Aktif karbon üretimi iki farklı şekilde gerçekleştirilebilir; fiziksel ve kimyasal aktivasyon şeklinde. Fiziksel aktivasyon, aktif karbon üretilecek maddenin karbonizasyonu ile üretilen ürünün oksitleyici bir gazla önceden belirlenmiş bir sıcaklıkta muamele edilmesiyle gerçekleşirken, kimyasal aktivasyon, bazı kimyasallar ($ZnCl_2$, $AlCl_3$ gibi) ile karıştırılarak karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri gerçekleşmektedir. Yapısında yeterli karbon bulunduran, elde etmesi kolay, maliyeti düşük bütün katı hammaddeler, aktif karbon üretiminde kullanılabilir [9, 10].

Nar suyu üretiminde nar kabuğu atık olarak değerlendirilir. Kabuk, meyvenin ağırlığının %26-30 kadardır. Bu çalışmada, Türkiye'de üretimi çok olan nar meyvesinin kabuklarından faydalanarak, aktif karbon üretebilmek ve nar kabuğundan üretilmiş aktif karbonun fiziksel ve kimyasal aktivasyona maruz bırakarak elma suyundaki pestisit tutma kapasitelerinin tespit edilmesi amaçlandı. Fiziksel ve kimyasal aktivasyon işlemleri ile elde edilmiş aktif karbonun yüzey alanı genişletme çalışmaları yapıldı. Farklı işlemlerle elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri, elma suyundaki pestisit giderim kapasiteleri ölçüldü ve karşılaştırıldı.

2. Materyal ve Metot

Çalışmamızda fabrikadan alınan nar kabuğu posaları öncelikle oda sıcaklığında kurutuldu. Kurutulmuş kabuklar azot gazı altına 250 °C, 400 °C ve 700 °C de kül fırınında yaklaşık 30 dakika piroliz edilerek aktif karbon haline getirildi. Piroliz işlemi sonrası aktif karbon numunelerinin boyutlarını eşit ve homojenleştirmek için öğütücü robot kullanılmış Biyomas marka 125 mikron gözenek çapına sahip elek ile eleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Numunelerin ortamda bulunan nemden etkilenmesini önlemek için adsorpsiyon çalışmalarında kullanılabilecek kadar desikatörde tutuldu.

Kimyasal aktivasyon işlemi için; %20'lik $ZnCl_2$ ve %20'lik $AlCl_3$ çözeltileri hazırlandı. %20 oranında $ZnCl_2$ çözeltisi elde etmek için 50 g $ZnCl_2$ ve 200 ml saf su balon jode karıştırıldı. Homojen çözelti elde etmek için çinko klorür tamamen çözünene kadar çalkalandı. %20'lik $AlCl_3$ çözeltisi; 50 g $AlCl_3$ ile 200 ml saf su balon jeye konuldu ve homojen çözelti elde edilinceye kadar karıştırıldı.

Çözeltilere 20 g miktarında öğütülmüş aktif karbon numunesi eklenerek 400 rpm'de ve oda sıcaklığında, 1 gün boyunca karıştırıldıktan sonra suyu uzaklaştırmak için süzüldü ve kurumaya bırakıldı. Tamamen kuru hale gelen örnek 700 °C'de yarım saat boyunca piroliz edildikten sonra %5 oranında HCl asit çözeltisiyle, sonrasında saf su ile yıkanarak içinde bulunan safsızlıkların uzaklaşması sağlandı. Numuneler kullanılabilecek kadar desikatör içerisinde bekletildi.

Pestisit olarak Carbendazim etken maddesi kullanıldı ve çözeltiye ilave edilmek üzere 50 g/l, 100 g/l ve 250 g/l derişimlerinde hazırlandı. Bu derişimlerde ki pestisit için 1000 ppm'lik hazır standart, 1'e 200 oranında seyreltilerek 5 ppm'lik standart haline getirildikten sonra seyreltme işlemine devam edildi.

250 g/l derişimli, pestisit içeren meyve suyu çözeltisi elde etmek için 5000 mg/l'lik standart çözeltisinden 2,5 ml miktarında alınarak 50 ml meyve suyuna eklendi. Bu formülasyon kullanılarak 50 g/l'lik ve 100 g/l'lik pestisit içeren meyve suyu çözeltileri hazırlandı.

Kimyasal aktivasyon öncesi ve sonrasında kullanılan aktif karbon miktarları sırasıyla 0.5 g/l, 1 g/l.5 g/l; 0.5 g/l, 1 g/l, 2 g/l olarak tanımlandı. Kimyasal aktivasyon işlemi yüzey alanını yüksek verimde artırdığından kimyasal aktivasyon sonrası eklenen aktif karbon miktarı 5g/l den 2 g/l ye indirilmiştir. Aynı zamanda karıştırma sürelerinin çalışmaya olan etkisini tanımlamak için her bir uygulamaya 5 dk, 20 dk ve 60 dk olmak üzere 3 farklı karıştırma süresi uygulandı. Numuneler AOAC 2007 Pestisit Analiz Yöntemi ile Quetchers kit kullanılarak LCMS-MS cihazında analize uygun hale getirildikten sonra cihaza verildi. Sonuçlar FT-IR ve BET (Brunauer–Emmett–Teller) analizleri ile karakterize edildi.. FTIR spektrometresi (4000- 400 cm⁻¹) % geçirgenlik ile tarama işlemi Perkin Elmer FTIR Spectrum BX cihazıyla yapılmıştır. Numunelerin analizinde KBr pellet tekniği kullanılmıştır. Elde edilen aktif karbonun yüzey karakterizasyonu için yüzey alanı the Brunauer-Emmett-Teller (BET) metoduna göre Micromeritics marka, Tristar II model ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirildi.

3. Bulgular

Aktif karbonlar insan sağlığına zararsız, endüstrinin birçok alanında çeşitli amaçlar için kullanılabilen değerli adsorbanlardır. Aktif karbonların yüzey alanlarının büyük olması, mikro gözenek yapıları ve kimyasal aktivasyona yatkınlıkları sebebiyle adsorpsiyon özellikleri oldukça fazladır. Bu özellikler sayesinde gaz ve sıvı çözeltilerden zararlı bileşenlerin arındırılmasında, renk ve kokularının giderilmesinde aktif karbon kullanımı oldukça yaygındır [4].

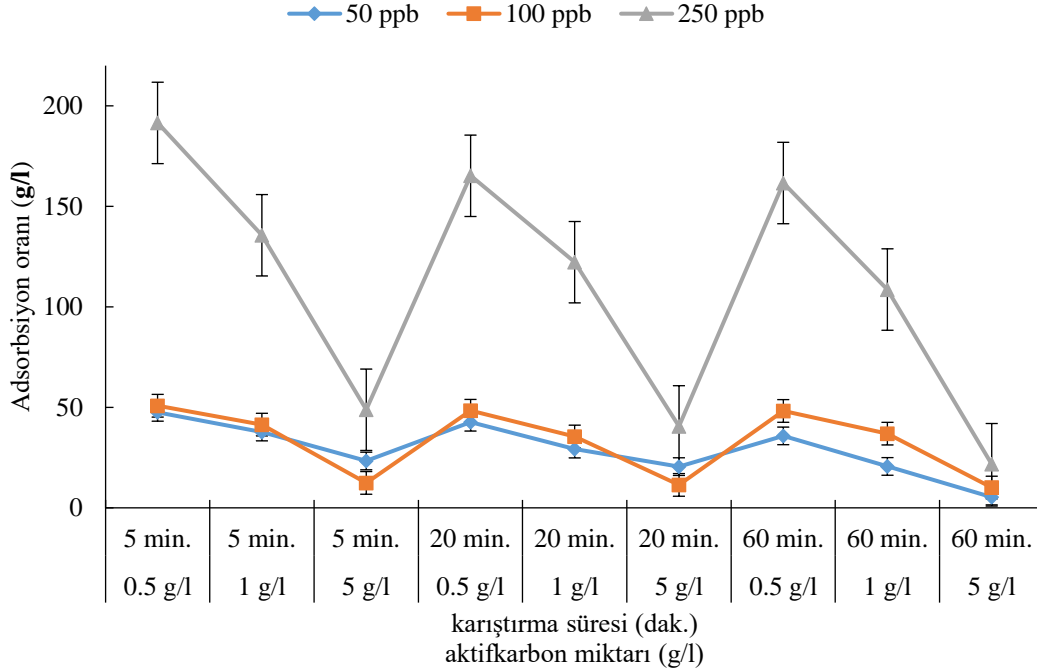
Çalışmanın ilk adsorpsiyon adımında, ham nar kabuğunun 700 °C'de piroliz edilerek üretilen aktif karbonun kimyasal aktivasyon öncesi, 100 g/l derişimli Carbendazim etken madde içeren kimyasal elma suyuna belirlenen miktarlarda ekledikten sonra farklı zamanlarda karıştırıldı. Çeşitli analizler sonrası toplanan veriler şekil 1'de açıklandı.

50 g/l'lik pestisit çözeltisine 0.5 g/l, 1 g/l ve 5 g/l aktif karbon eklenip, 5, 20 ve 60 dk. sürelerinde muamele edildiğinde, 0.5 g/l aktif karbon varlığında 5. dakikada pestisit tutunma miktarı %5 oranla gerçekleşirken, süre artışına paralel olarak, pestisit tutunma oranının arttığı tespit edildi (20 dk. da %15; 60 dk. %29). Eklenen aktif karbon miktarı arttırılmasıyla verimin de arttığı görülmektedir. Pestisit tutunması ilk aktif karbon eklendiği zaman hızlı gerçekleşse de zaman ve aktif karbon miktarı arttırıldığında çok yüksek verim elde edildi.

100 g/l'lik pestisit çözeltisine farklı miktar ve sürelerde aktif karbon eklendiğinde, tutunmanın ilk 5 dakikada hızlı olduğu, süre ilerledikçe tutunmanın yavaş bir şekilde artmaya devam ettiği, aktif karbon miktarının artmasıyla da verimin arttığı tespit edildi.

250 g/l'lik pestisit çözeltisine farklı miktar ve sürelerde aktif karbon eklendiğinde, ilk 5 dakikada tutunmanın iyi verimde gerçekleştiği, ancak pestisit miktarının fazla olması sebebiyle, sürenin artışıyla, aktif karbon pestisit temas süresinin artmasından dolayı, verimin diğer numunelere göre daha fazla arttığı belirlendi. Eklenen aktif karbon miktarı

ile pestisitlerin tutunma oranı arasında paralel ilişki olduğu belirlendi (Şekil 1). Powdered activated carbon (PAC) ile yapılan çalışmada fungusit adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş ve 100 mg/l ve 30 dk. da en iyi adsorpsiyon miktarına ulaşılmıştır [11].



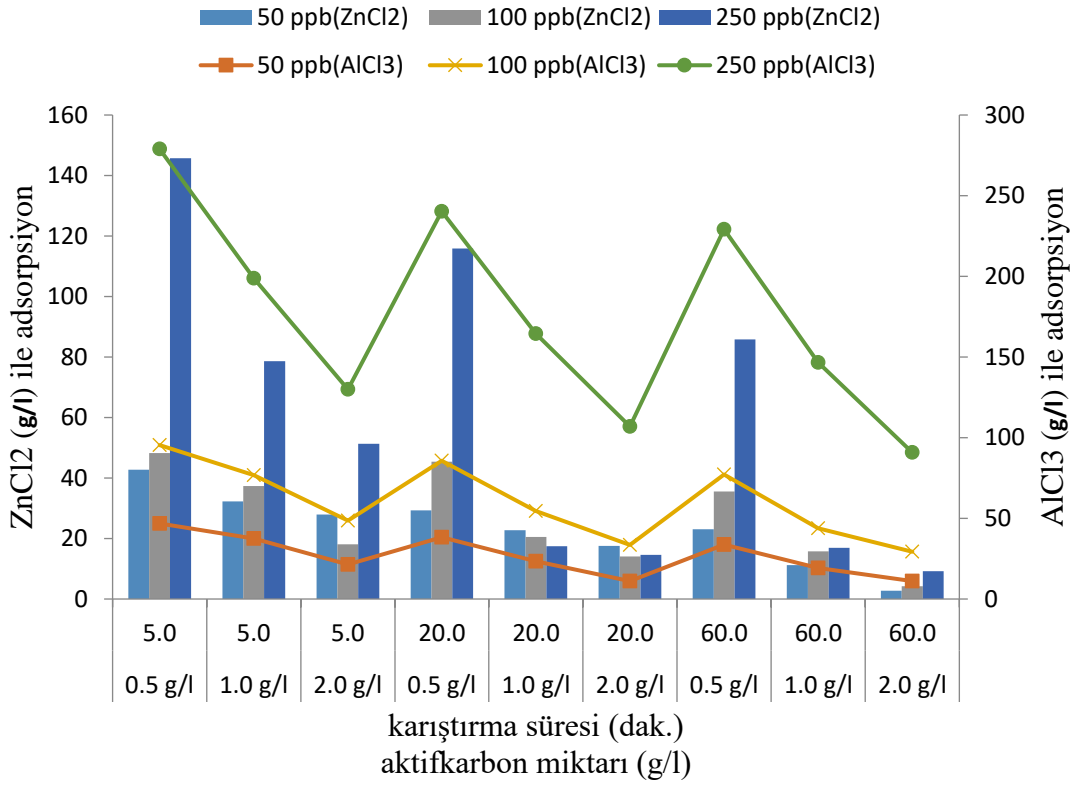
Şekil 1. Kimyasal aktivasyon öncesi artan aktif karbon miktarında farklı karıştırma sürelerinin Carbendazim miktarına etkisi

Kimyasal aktivasyon yöntemi ile nar kabuğundan üretilen aktif karbona $ZnCl_2$ ve $AlCl_3$ bileşikleri emdirildi. Emdirme işlemi sonrası 50 g/l, 100 g/l ve 250 g/l konsantrasyonlarında pestisit ilave edildi. Daha sonra meyve sularına sırasıyla 0.5 g/l, 1 g/l ve 2 g/l miktarlarında aktif karbon eklendi ve her bir numune 5dk, 20dk ve 60dk süreleri boyunca karıştırıldıktan sonra analize hazır hale getirildi. Elde edilen örnekler aynı yöntem uygulanarak Şekil 2'deki veriler elde edildi.

Çalışmada kullanılan kimyasal aktivasyon işlemlerinden ($AlCl_3$ ve $ZnCl_2$) elde edilen aktif karbonun karıştırma süresi ve aktif karbon miktarının etkisi incelendiğinde pestisit adsorpsiyonunun ilk 5 dakikada hızlı gerçekleştiği belirlendi. Süre arttıkça verim oranındaki artışın yavaşladığı tespit edildi. Madde miktarı değişimine göre 0.5 g/l aktif karbon ilavesinde adsorpsiyon yüksek verimi gerçekleştirirken, miktar arttırıldıkça verim de arttığı tespit edildi.

Sonuçlar 50 g/l, 100 g/l ve 250 g/l pestisit derişimleri için uyumlu olmakla birlikte, 250 g/l'deki pestisit ile aktif karbonun temas süresinin artmasının adsorpsiyona olumlu etkisi olduğu sonucuna varıldı. Diğer taraftan kimyasal muamele öncesi elde edilen aktif karbon deneylerine göre tutunmanın daha fazla gerçekleştiği de belirlendi.

Şekil 2'de $AlCl_3$ ile aktive edilmiş aktif karbon sonuçları incelendiğinde, adsorpsiyonun ilk 5 dakikada hızlı gerçekleştiği, süre ve eklenen aktif karbon miktarı arttığında verim de arttığı belirlendi. 250 g/l pestisit içeren elma suyu numunesinin, aktif karbonla temas süresinin arttığında verimin diğer sonuçlara göre daha fazla artması pestisit derişiminin diğer numunelere göre fazla ve adsorpsiyonun zamana yayılması olarak tanımlanabilir.

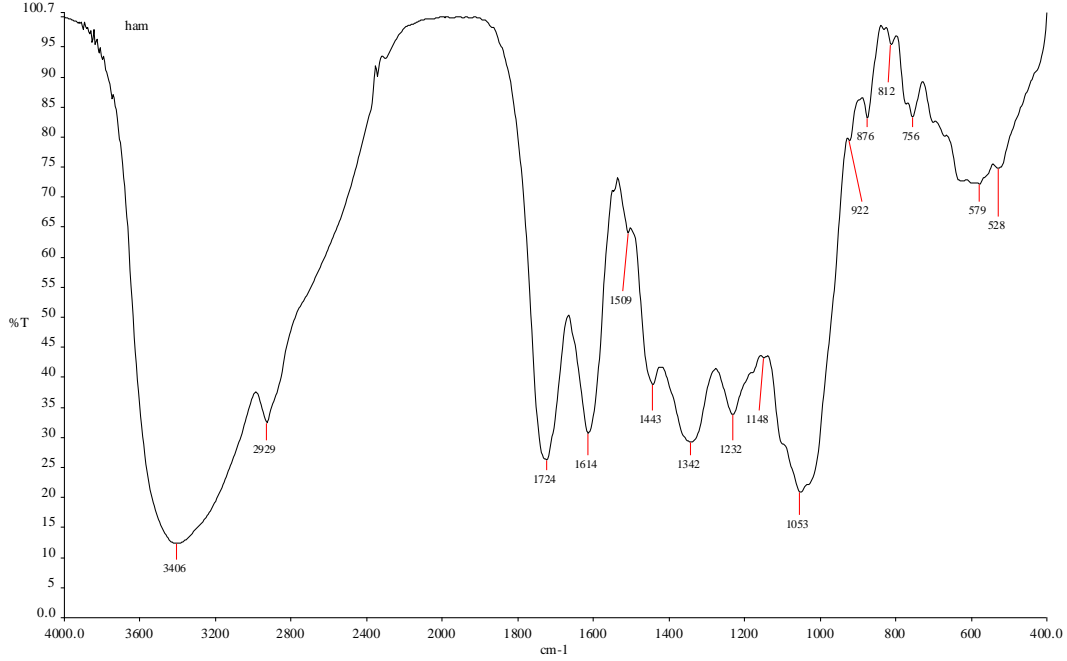


Şekil 2. Kimyasal aktivasyon sonrası artan aktif karbon miktarında farklı karıştırma sürelerinin Carbazim miktarına etkisi

3.1. FTIR Bulguları

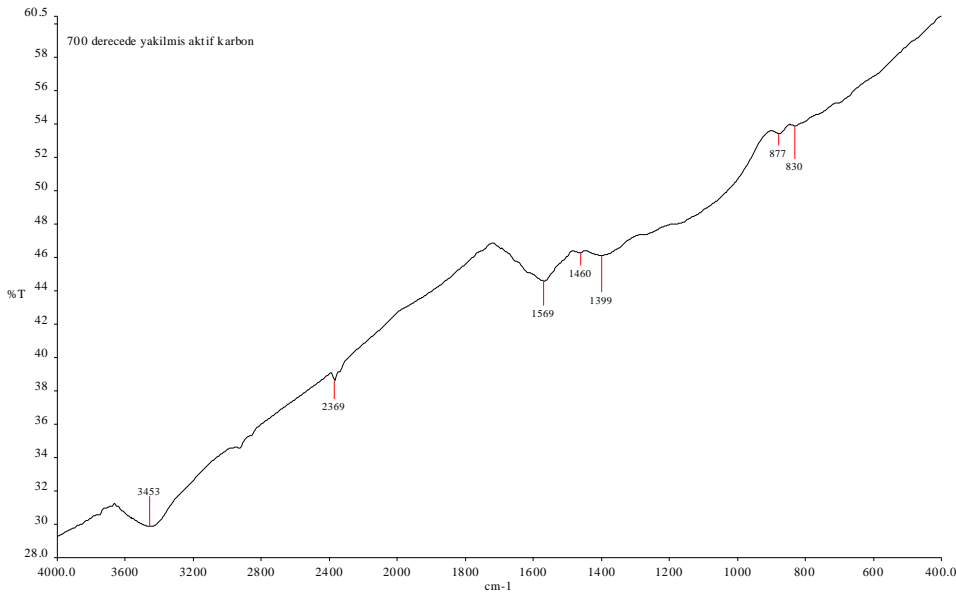
FTIR spektrumları örneklerdeki fonksiyonel grupların değişimi ile değerlendirilir [12]. Her bir uygulamaya ait IR spektrumları, numunelerin moleküllerinin yapısındaki fonksiyonel gruplar tanımlanarak belirlendi (Şekil 3; Şekil 4; Şekil 5; Şekil 6).

Proliz işlemi yapılmadan önceki nar kabuğuna ait FT-IR spektrumlarında 3200 – 3600 cm^{-1} 'de hidrojenin oksijenle yaptığı O-H bantları tespit edildi. bu bölgedeki bantlar işlem görmemiş nar kabuğundaki O-H bağının varlığına işaret eder. Aynı zamanda 2900 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar C-H gerilimleri olarak ifade edilebilir. Diğer taraftan 1050 cm^{-1} 'de gözlenen bant, alkol ve ester gruplarına ait C-O gerilme batlarıdır. Kaju fıstığı kabuğundan elde edilen aktif karbon ile kadmiyum ve kurşun adsorpsiyonu yapılmış. Elde edilen FT-IR spektrum bantları ile çalışmamızın paralellik gösterdiği belirlendi [13] (Şekil 3).



Şekil 3. Proliz işlemi yapılmadan önceki nar kabuğuna ait FT-IR spektrumları

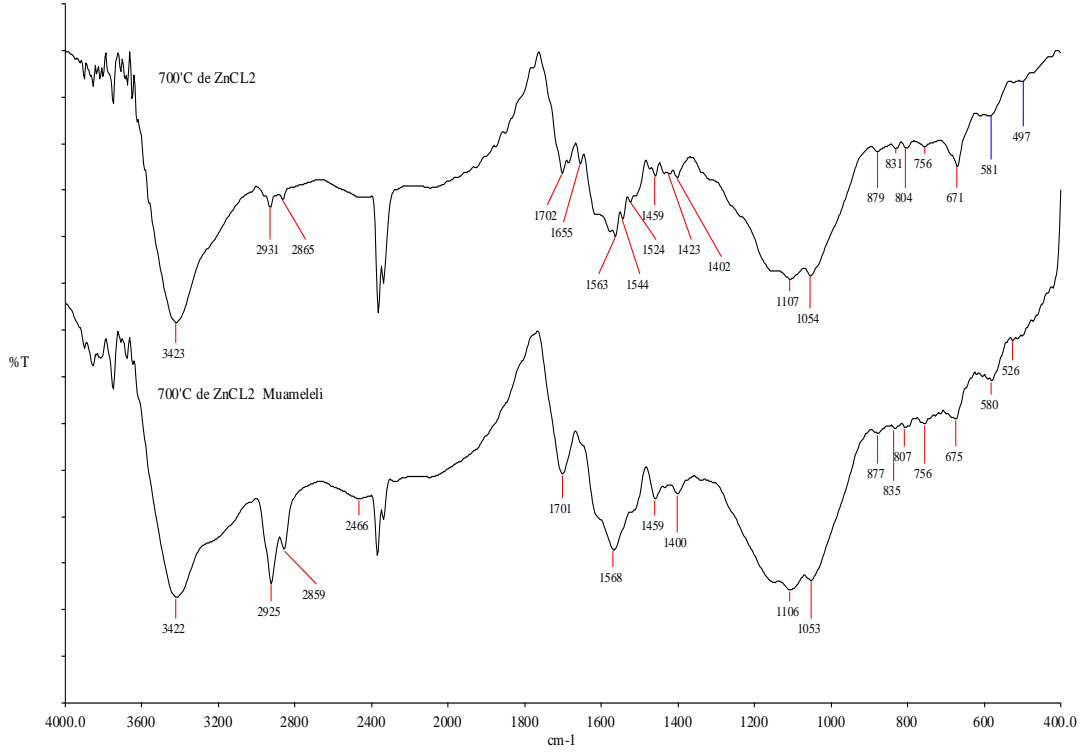
700 °C'de piroliz edilmiş nar kabuğunun spektrumları incelendiğinde 3400-3300 cm⁻¹ arasında görülen O-H bandına rastlanılmadı. Bu durum ısıl işlem ile birlikte ham nar kabuğunda bulunan oksijenin uzaklaştırıldığının göstergesidir. Bu olay aromatik yapıların parçalanarak geriye karbon ağırlıklı katı bir ürünün kaldığını belirtir. Dahası, 700 °C ye tabi tutulan hammaddenin hemen hemen tamamının karbonize olduğunun işaretidir (Şekil 4).



Şekil 4. 700 °C de piroliz edilerek aktif karbon haline getirilen nar kabuğuna ait FT-IR spektrumları

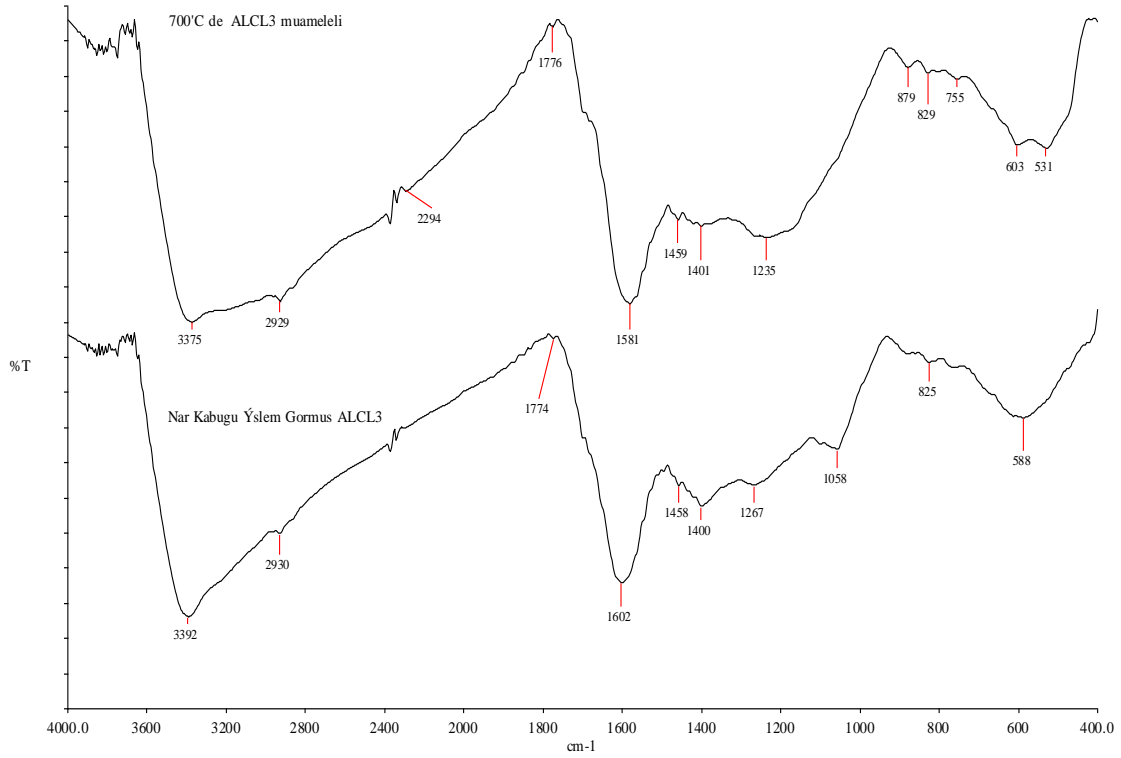
ZnCl₂ ile kimyasal aktive edilmiş aktif karbon pestisit ilavesi öncesi ve sonrası spektrumları incelendiğinde; fenol, alkol veya karboksilik asitlerin varlığı; 3300-3400 cm⁻¹'deki geniş ve yaygın pik O-H adsorpsiyon pikleri olarak tespit edildi. Alifatik yapıların varlığını ise; 2950-2800 cm⁻¹'de simetrik ve asimetric C-H titreşimleri ile belirlendi. Aromatik yapılarda bulunan C=C ve C=O titreşimleri 1750-1600 cm⁻¹'de görülen pikler ile; C-O titreşimleri ise 1050 cm⁻¹'de görülen şiddetli pikler ile tespit edildi.

Tüm bu sonuçlar pestisit moleküllerinde bulunan eşleşmemiş oksijen elektronlarıyla yapıya bağlandığını ve bunun sonucunda bu bölgelerde gözlenen O-H ve C-O bağlarına ait bantların zayıflayarak geçirgenliklerinin azaldığını göstergesidir. Aktif karbonun FT-IR spektrumu (Şekil 5) ham numunenin FT-IR spektrumu (Şekil 4) ile karşılaştırıldığında fonksiyonel gruplarında değişimlerin meydana gelmesi $ZnCl_2$ ile muamele edilmiş aktif karbonun pestisiti adsorbe ettiğini gösterebilir (Şekil 5).



Şekil 5. $ZnCl_2$ muameleli aktif karbonun pestisit emdirilmeden önceki ve sonraki FI-IR spektrumları karşılaştırması

$AlCl_3$ uygulanan aktif karbona pestisit ilavesi öncesi ve sonrası spektrumları incelendiğinde, pestisit ilave edilen $AlCl_3$ uygulanan aktif karbonun %T (geçirgenlik) derecesinin azalmasını bir sonucu olarak pestisiti adsorbe ettiği söylenebilir. İki spektrum karşılaştırıldığında aralarında belirgin bir fark olmadığı görülse de 1058 cm^{-1} de oluşan $S=0$ gerilme bandının oluşması, $550\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ arası pik veren C-Cl bandının varlığı tespit edildi. Bu durum ise ilave edilen pestisitinin yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 6).



Şekil 6. AlCl₃ muameleli aktif karbonun pestisit emdirilmeden önceki ve sonraki FI-IR spektrumları karşılaştırması

3.2. BET Bulguları

Aktif karbonlar karbon içerikleri, geniş yüzey alanları, por hacimlerine ve por çaplarına göre karakterize edilerek kullanılmaktadırlar. Özellikle geniş kullanım alanına sahip ticari aktif karbonların toplam por hacmi 0.2 cm³/g'dan büyük, yüzey alanı 500-1500 m²/g ve karbon içeriği ise % 85-95 arasındadır [4]. Çalışmada kullanılan piroliz edilmeden önceki ve sonraki nar kabuğu numuneleri ile piroliz sonrası kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbon numunelerinin (ZnCl₂ ve AlCl₃ muamele edilmiş) yüzey alanlarının belirlenmesi için markası Micromeritics TriStar II PLUS olan yüzey alanı ölçüm cihazı (BET) kullanıldı. Sonuçlar ham numunenin yüzey alanı 0,6302 m²/g, kimyasal aktivasyon öncesi nar kabuğundan elde edilen aktif karbonun yüzey alanı 2.6962 m²/g iken ZnCl₂ ile yapılan kimyasal aktivasyon sonucu aktif karbonun yüzey alanı 329.8741 m²/g, AlCl₃ ile yapılan kimyasal aktivasyon işlemi sonucu aktif karbonun yüzey alanının ise 18.0623 m²/g'a olduğu tespit edildi (Tablo 1). Ham örneğin yüzey alanı 0,6302 m²/g iken, 700 °C' de ısıl işlem sonrasında 2,6962 m²/g'a yükseldi. Bu olay aktif karbonun kimyasal bileşiklerle etkileşimi sonrası yüzey alanınının 700°C'de yakılmış aktif karbona nazaran daha fazla genişlediğini ifade eder. Ayrıca genişlemenin en yüksek olduğu değer ise ZnCl₂ ile kimyasal aktive edilmiş aktif karbonun yüzey alanında olduğu belirlendi.

Tablo 1. Herbir uygulamaya ait BET sonuçları

Nar kabuğu	BET Yüzey Alanı	Gözenek Hacmi	Gözenek Çapı
Ham numune	0,6302 m ² /g	0,001418 cm ³ /g	90,0407 Å
AC 700 °C	2,6962 m ² /g	0,005968 cm ³ /g	88,5475 Å
AC ZnCl ₂	329,8741 m ² /g	0,151893 cm ³ /g	18,4183 Å
AC AlCl ₃	18,0623 m ² /g	0,029209 cm ³ /g	64,6840 Å

Ek olarak, nar kabuğu kullanarak üretilen aktif karbon numunesinin ham halinin ve kimyasal muameleli halinin BET ölçümlerine bakıldığında, kimyasal muameleli aktif karbonun gözenek çapı değerinin ham numune gözenek çapına göre küçüldüğü görüldü.

Yang ve Lua (2003)'nın deneylerinde; aktivasyon süresi parametre olarak belirlenmiş ve süre uzadıkça BET verilerinde önce artış, daha sonra ise aktivasyon için kullanılan bileşik ile numunenin temas süresinin uzaması neticesinde mikro gözeneklerin bölünerek makro gözenek şekline dönüşmesi nedeniyle BET değerlerinde düşüş tespit etmişlerdir [14].

4. Sonuç ve Yorum

Bu çalışmada hem $AlCl_3$ ile hem de $ZnCl_2$ ile aktive edilmiş aktif karbon ile yapılan elma suyundaki pestisit giderimi adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları, kimyasal aktivasyon öncesi aktif karbonla yapılan adsorpsiyon sonuçlarına göre incelenen tüm parametrelerin daha yüksek verimde olduğu tespit edildi.

Kimyasal aktivasyon için kullanılan $ZnCl_2$ ve $AlCl_3$ aktivasyon mekanizmaları karşılaştırılmış ve her iki aktivasyon aracıyla yüzdesel bazda yüksek pestisit adsorpsiyonu deneysel olarak gerçekleştirilmiştir.

Ham nar kabuğunun $700\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıkta ve N_2 gazı varlığında piroliz edilerek elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon potansiyeline bakıldığında hammaddeyi piroliz sıcaklığında tutmanın aktif karbon yüzey alanı ve adsorpsiyon derecesinde etkisinin bulunduğu belirlendi.

Çinko Klorür ($ZnCl_2$) kullanılmış kimyasal aktivasyon sonucu elde edilmiş aktif karbon ile yapılan elma suyundan pestisit giderim oranının $AlCl_3$ ile aktive edilmiş aktif karbon ile gerçekleştirilen adsorpsiyona göre daha fazla olduğu tespit edildi. Nedeninin ise gerçekleştirilen kimyasal aktivasyonlar sonrası Çinko klorürün ($ZnCl_2$) aktif karbondaki yüzey alanını Alüminyum Klorüre ($AlCl_3$) göre daha fazla genişletmesinden kaynaklı olduğu anlaşıldı.

Çalışmada meyve suyu üretim fabrikasında proses atığı olarak atık ürün kapsamındaki nar kabuğu posası aktif karbon başlangıç maddesi olarak kullanıldı. Lignoselülozik yapıdaki nar kabuğu karbonizasyon işlemiyle aktif karbon haline getirilmiş ve sonrasında kimyasal aktivasyon için $ZnCl_2$ ve $AlCl_3$ ile muamele edildi. Kimyasal aktivasyon sonrası aktif karbondaki gelişen gözenek yapısı incelendi. Aktivasyon sonucu yüzey alanı genişletilmiş aktif karbonların meyve suyunun içeriğinde bulunan Carbendazim etken maddesini adsorpsiyon kapasitesi ve aktif karbonun yüzeyindeki değişimler incelendi. Pestisit içeren meyve suyuna eklenen aktif karbon miktarı sabit tutularak karıştırma süresi sırasıyla 5 dk, 20 dk ve 60 dk olarak belirlendiğinde ise zamanla pestisit gideriminin azaldığı, 60 dakika süre sonundaysa aktif karbonun doyuma ulaştığı belirlendi. Eklenen aktif karbon miktarı arttıkça pestisit etken maddelerinin meyve suyunda karbonize aktif karbon tarafından emiliminin %90 verimde gerçekleştiği tespit edildi. Bu veriler doğrultusunda kimyasal aktivasyon sonrası aktif karbonların, fiziksel aktivasyona maruz bırakılmış aktif karbona göre pestisit adsorpsiyonunda daha başarılı olduğu sonucuna varıldı.

$ZnCl_2$ ve $AlCl_3$ kimyasalları ile muamele edilmiş aktif karbonun pestisitli meyve suyuna eklendikten sonraki ilk 5 dakika süresince daha fazla adsorplama yaptığı, süre uzadıkça aktif karbonun pestisit doygunluğuna ulaşmasıyla adsorplamanın azaldığı ya da sabit kaldığı, karıştırma süresinin ise pestisit adsorpsiyonunda etkili bir parametre olmadığı, eklenen aktif karbon miktarının adsorpsiyonda önemli bir etken olduğu sonucuna ulaşıldı.

FT-IR analizleri sonuçlarına bakıldığında, hammadde olan nar kabuğunun fiziksel aktivasyonla aktif karbona dönüştükten sonra hammaddede bulunan aromatik yapıli bağların bozulduğu tespit edildi. Elde edilen aktif karbon yüzeyinde, adsorpsiyon için önemli olan fenol, alkol ve karboksilik gruplarına ait C-H ve C-O bağlarının bulunduğu, kimyasal aktivasyona maruz bırakılmış aktif karbonun pestisit ilave edilmeden ve edildikten sonraki adsorpsiyonun, FT-IR spektrumlarında gözlenen fonksiyonel gruplara ait bantların oluşumu yorumlandığında işlemin başarılı olduğu sonucuna varıldı.

Öte yandan, ham numune yüzey alanı piroliz öncesi 0,6302 m²/g iken 700 °C sıcaklıkta 2,6962 m²/g'a yükselmesi kimyasal aktivasyonun aktif karbon yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkili olduğu sonucunun doğrulamıştır. Kimyasal aktivasyon sonrası aktif karbon yüzey alanı ZnCl₂ için 329,8741 m²/g ve AlCl₃ için 18,0623 m²/g olarak belirlendi. En yüksek adsorpsiyon kapasitesinin kimyasal aktivasyon sonrası ZnCl₂'de elde edilmesi yine elde edilen verileri doğrulamıştır.

Sonuç olarak; nar kabuğu malzemesinin aktif karbon üretiminde kullanılabilir potansiyel bir hammadde kaynağı olduğu bulgusuna ulaşılmıştır ve uygun koşullarda çalışıldığında meyve suyu üretiminde proses atığı olan nar kabuğunu kullanarak elde edilmiş aktif karbonun meyve suyundan Carbendazim pestisitinin gideriminde kullanılabilirliği hususu belirlenmiştir.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyanı

Aziz ŞENCAN: Araştırma, Yazılım, Doğrulama, İnceleme ve Düzenleme, Orijinal Taslak Yazımı, Biçimsel Analiz
Merve Zehra ÇİFTÇİ YAVUZARSLAN: Araştırma, Kaynak/ Orijinal Taslak Yazımı/ İnceleme ve Düzenleme

Destek ve Teşekkür Beyanı

FT-IR analizi için Süleyman Demirel Üniversitesi YETEM Uygulamalı Temel Bilimler Laboratuvarına, BET analizleri için Hacettepe Üniversitesi, İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi (HÜNİTEK)'ne katkılarından ötürü teşekkür ederiz.

Çatışma Beyanı

Bu çalışmanın yazarları olarak herhangi bir çatışma beyanımız bulunmadığını bildiririz.

Etik Kurul Onayı ve/veya Aydınlatılmış Onam Bilgileri

Bu çalışmanın yazarları olarak herhangi bir etik kurul onayı ve/veya aydınlatılmış onam bilgileri beyanımız bulunmadığını bildiririz.

Kaynakça

- [1] U. Çömelekoğlu, A. Arpacı and B. Mazmancı, "Pestisitlerle kronik olarak karşılaşan tarım işçilerinin pestisitlerden korunma konusundaki tutumları," 3. İşçi Sağlığı Kongresi. Ankara, 1998.
- [2] N. Delen, E. Durmuşoğlu, A. Güncan, N. Güngör, C. Turgut, and A. Burçak, "Türkiye'de Pestisit Kullanımı, Kalinti ve Organizmalarda Duyarlılık Azalışı Sorunları," Türkiye Ziraat Mühendisliği, 6, 2005.
- [3] Recep, A. Y., et al. "İsparta İli elma bahçelerinde yaygın kullanılan bazı ilaçların kalinti düzeylerinin belirlenmesi." *Turkish Journal of Entomology* 31.4 (2007): 297-306.
- [4] R.C. Bansal, and M. Goyal, "Activated Carbon Adsorption," CRC Press, Taylor and Francis, London, 2005.

- [5] N. Isoda, R. Rodrigues, A. Silva, M. Gonçalves, D. Mandelli, F.C.A. Figueiredo, and W.A. Carvalho, "Optimization of preparation conditions of activated carbon from agriculture waste utilizing factorial design," *Powder Technology*, 256, 175-181 2014.
- [6] V.K. Gupta, B. Gupta, A. Rastogi, S. Agarwal, and A. Nayak, "Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire," *Water research*, 45(13), 4047-4055, 2011.
- [7] Njoku, V. O., Islam, M. A., Asif, M., & Hameed, B. H. (2014). Preparation of mesoporous activated carbon from coconut frond for the adsorption of carbofuran insecticide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110, 172-180.
- [8] Ioannidou, Ourania A., et al. "Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption." *Chemosphere* 80.11 (2010): 1328-1336.
- [9] J. Hillier, C. Hawes, G. Squire, A. Hilton, S. Wale and P. Smith, "The carbon footprints of food crop production," *International Journal of Agricultural Sustainability*, 7(2), 107-118, 2009.
- [10] A. Şencan, "Fındık kabuğu ve fındık kabuğundan farklı yöntemlerle elde edilen aktif karbonun kurşun(II) sorpsiyon potansiyelinin belirlenmesi," Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 2011.
- [11] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, "Adsorption by Powders & Porous Solids, Academic Press, San Diego, p.467, 1999.
- [12] Viera, R. G. P., Filho, G. R., de Assunção, R. M. N., S. Meireles, C. d., Vieira, J. G., & de Oliveira, G. S. (2007). Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 67(2), 182-189.
- [13] S. Tangjuank, N. Insuk, Tontrakoon, J., Udeye, V., 2009. Adsorption of Lead(II) and Cadmium(II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon prepared from cashew nut shells. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 52.
- [14] T, Yang, A.C., Lua, "Characteristics of activated carbon prepared from pistachio- nut shells by physical activation," *Journal of Colloid and Interface Science*, 267, 408 – 417, 2003.