

# Hümik Asit ve Hümatların Deflokülan Olarak Sentezi

Elif Gürel Özyurt<sup>1</sup>, Erden Soner Erkılıç<sup>1</sup>, Yunus Gedik<sup>1</sup>, Pervin Gençoğlu<sup>2</sup>, Eda Atan<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Matel Ham. San. ve Tic. A.Ş. Serel Seramik, Ar-Ge Merkezi, 45000, Manisa

<sup>2</sup> Seramik Araştırma Merkezi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, 26000, Eskişehir

## Sorumlu Yazar / Corresponding Author

Elif Gürel Özyurt

elifgurel@serel.com.tr

## Makale Bilgisi / Article Info

Sunulma / Received: 05.08.2021

Düzeltilme / Revised: 07.09.2021

Kabul / Accepted: 22.09.2021

## Destekleyen Kuruluş / Funding Agency

Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma

Kurumu

Proje #: 3190374

## Anahtar Kelimeler

Seramik sağlık gereçleri

Çamur reçetesi

Hümik asit

Hümat

Deflokülan

## Keywords

Ceramic sanitaryware

Slip recipe

Humic acid

Humate

Deflocculant

## ORCID

Elif Gürel Özyurt

<https://orcid.org/0000-0002-3693-4329>

Erden Soner Erkılıç

<https://orcid.org/0000-0001-8124-520X>

Yunus Gedik

<https://orcid.org/0000-0003-4605-8825>

Pervin Gençoğlu

<https://orcid.org/0000-0002-6863-6430>

Eda Atan

<https://orcid.org/0000-0003-2049-8339>

## Özet

Seramik sağlık gereçleri ürünleri karmaşık şekillerinden dolayı döküm yoluyla şekillendirilmektedir. Günümüz beğeni yönelimleri daha karmaşık ve zor üretilebilir tasarımları gerektirmektedir. Döküm ile şekillendirme işleminde başarıyı döküm çamurunun reolojik özelliklerinin iyi belirlenmesi, bu özelliklerin kontrol altında tutulması ve geliştirilmesi getirir. Seramik sağlık gereçleri sektöründe üretim çamurunda istenen reolojik özellikler, genellikle sodyum silikat ve sodyum karbonatın belirli oranlarda karıştırılması ile elde edilmektedir. Bu çalışmanın amacı seramik çamuru üretiminde yaygın olarak kullanılan sodyum silikat, sodyum karbonat yerine hümik asit türevi olan hümatın deflokülan olarak sentezlenmesi ve kullanılmasıdır. Leonardit numunesine ilk önce NaOH ilave edildi. HCl eklenerek pH 2 olacak şekilde ayarlandı ve oluşan çökelti süzüldü. Elde edilen çökelti tekrar NaOH ile muamele edilerek sodyum hümat elde edildi. Sentezlenen hümatın karakterizasyonu Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve İndüklenmiş Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) ile yapıldı. Hümat ve sodyum silikat belirli oranlarda kullanılarak çamurun viskozitesi ayarlandı. Ürünün kuru mukavemetinde artış olduğu gözlemlendi. (35 kg/cm<sup>2</sup>).

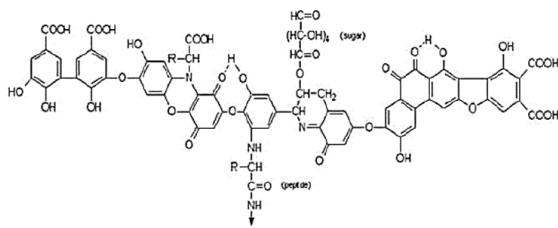
## Synthesis of Humic Acid and Humates as Deflocculants

### Abstract

Ceramic sanitaryware products are shaped by casting due to their complex shapes. Today's trending requires more complex and difficult to produce designs. To be successful in the casting slip must be determined, controlled, and improved. The rheological properties desired at casting slip in the ceramic sanitary ware industry are generally obtained by mixing sodium silicate and sodium carbonate in certain proportions. The aim of this study is to synthesize and use humate, a humic acid derivative, as a deflocculant instead of sodium silicate and sodium carbonate, which is widely used in ceramic slip production. NaOH was first added to the Leonardite sample. The pH was adjusted to 2 by adding HCl and the precipitate formed was filtered. The resulting precipitate was treated again with NaOH to obtain sodium humate. Characterization of the synthesized humate was achieved by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Induced Emission Spectroscopy (ICP-OES). The viscosity of the sludge was adjusted by using humate and sodium silicate in certain proportions. An increase in the dried strength of the product was observed. (35kg/cm<sup>2</sup>).

## 1. GİRİŞ

Leonardit, henüz kömür durumuna erişmemiş yumuşak kahverengi, kömürden daha yüksek oksidasyon değeri ve karboksilik asit içeriğine sahip organik bir bileşiktir.<sup>1</sup> Orijinali olan linyit damarının çok az bir bölümü hava ile temas geçip değişime uğrayabildiği için düzensiz ve çok küçük rezervler halinde bulunur. On milyonlarca ton, hatta yüz milyonlarca ton rezerve sahip bir linyit kömürü sahasında sadece birkaç yüz tonluk veya birkaç bin tonluk bir bölüm leonardite dönüşebilmektedir. Bu nedenle, leonardit madeni Ülkemizde ve Dünya genelinde, öteki madenlerle karşılaştırıldığı zaman, çok çok az bir toplam rezerve sahiptir. Araştırmalar en iyi hümik madde kaynağının leonardit olduğunu belirtmektedir. 70 milyon yıl süren bir hümik asit dönüşüm sürecinin sonucu olan bu kaynak, yüksek katyon değişim kapasitesine sahiptir.<sup>2</sup> Leonarditten elde edilebilen organik yapılar; hümik asit, humin, fülvik asit ve hmatomelanik asittir. Humin, hümik maddelerin asit ya da alkali herhangi bir pH değerinde suda çözünemeyen bir bölümdür. Moleküler yapıları çok büyüktür. Hümik maddeler içinde parçalanmaya en dayanıklı olanıdır. Hümik asitler; topraktan elde edilen ana bileşiklerdir. Koyu kahve ve siyah renklidirler. Fülvik asitlerin renkleri açık sarı-kahverengidir. Hmatomelanik asitler ise hümik fraksiyonunun alkolle çözünen kısmıdır.<sup>3</sup> Hümik maddelerin bileşimi, oluşum koşullarının farklı olması nedeniyle çok değişkendir. Metallerin, organik kompleks yapıcılara bağlanması fonksiyonel gruplar sayesinde gerçekleşir. Öncelikle karboksil (-COOH), karbonil (C=O), fenolik hidroksi, sülfhidril (-SH) ve amin (NH<sub>2</sub>) grupları hümik asitin karakterizasyonunda öncelikli fonksiyonel gruplardır. KOH, NaOH gibi alkali ortamlarda hümik asitlerin metal tuzları yani hümatlar oluşur ve bunlar suda yüksek oranda çözünebilirler. Ortamın asitliği pH <2 olacak şekilde uygulanırsa oluşan bu tuzlar çözünürlüklerini kaybederek dibe çökerler. Bu nedenle hümik asitlerin üretiminde alkali ekstraksiyonun ardından asidik ortamda çöktürme işlemi yaygın olarak kullanılmaktadır.<sup>4,5</sup>



Şekil 1. Hümik asidin moleküler yapısı.

Hümik asitlerin metaller ile olan bu kuvvetli kompleksleşme yetenekleri, yapısındaki çok sayıda fonksiyonel gruptan kaynaklanmaktadır. Topraktaki metal iyonları hümik maddelerin yapısındaki -COOH (karboksil grubu) ile tepkimeye girerler. Diğer fonksiyonel grupların kompleksleşmedeki payı daha azdır.<sup>6</sup>

Hümatların seramik üretim süreçlerinde kullanılmasına yönelik sınırlı sayıda çalışma vardır. Bunun nedeninin sodyum silikatın düşük maliyetinden kaynaklandığı ve bu nedenle tercih sebebi olduğu düşünülmektedir. Literatürde Na-hümatın karboksili hidroksil, kinon gibi çok yönlü polimer gruplarının içeriğinden dolayı oldukça aktif bir malzeme ve yüksek yüzey alanından dolayı güçlü absorpsiyon ve değişim kapasitesine sahip olduğu belirtilmiştir.<sup>7</sup>

Yapılan bir çalışmada, leonardit oksidasyon seviyesinin kömürden daha fazla olduğunu ve bu sayede yüksek hümik asit içeriğine sahip olduğunu belirtmişlerdir.<sup>8</sup> Fabiana ve arkadaşları çalışmalarında hümik asitlerin fiziksel ve kimyasal karakteristiklerinin ticari polielektrolitlere benzer olduğunu ve geleneksel dispersantlara bağımlılığın azalabileceğini söylemiştir. Bir diğer yayınlarında ise hümik asidin kimyasal yapısının bir polielektrolit gibi dağıtıcı olduğunu söylemişlerdir.<sup>9</sup>

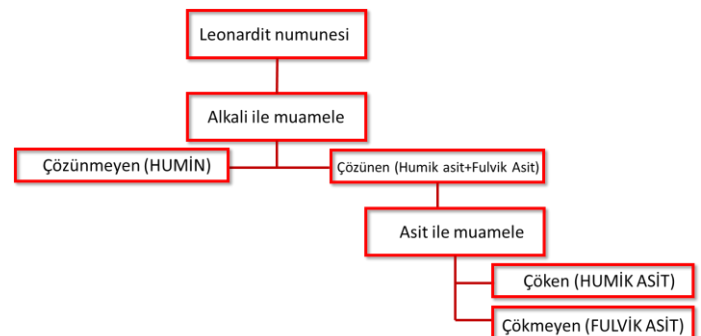
Bu çalışmanın amacı seramik çamurunun mekanik ve fiziksel özelliklerini geliştirecek hümat türevlerinin sentezlenmesi, seramik çamuru reçetelerinde kullanım oranının belirlenmesi ve böylece üretim verimliliğinin artırılmasıdır.

## 2. YÖNTEM

Kullanılan leonardit hammaddesinde toplam organik karbon miktarını bulmak için Shimadzu TOC-L cihazı kullanılmıştır. Hümik asidin leonardit örneğinden ekstraksiyonu için santrifüj cihazı (Hettich EBA 12) kullanılmıştır. Leonardit, sentezlenen hümat ve ticari hümatın karakterizasyonu için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Perkin Elmer FT-IR Spektrumu-BX) kullanılmıştır. Nihai ürünlerin pişme ve kuru mukavemeti Gabrielli Flexi 1000-LX cihazı ile ölçülmüştür. Vizkozite ölçümleri Gallenkamp viskozimetresi ile yapılmıştır. Isolab portatif pH&mV ölçüm cihazı kullanılarak pH ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

### 2.1 Hümik Asit ve Sodyum Hümat Sentezi

Leonardit numunesi laboratuvar tipi bilyeli değirmenlerde öğütülmüş, 500 µm delikli eleklerden geçirilmiştir. 10 g leonardit bir behere konularak üzerine 0.8 M NaOH çözeltisi eklenmiştir. 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Hümik asit bazik ortamda çözündüğü için karşım santrifüj edilerek çözelti kısmı alınmıştır. Çözeltinin ilk ölçülen pH değeri 10'dur. Çözelti başka bir behere alınıp üzerine % 1'lik HCl asit çözeltisi ilave edilerek çözelti pH'sı 3 olacak şekilde ayarlanmıştır. Elde edilen karşım filtre edilerek çöken kısım ayrılmıştır. Çökelti kısmı başka bir behere alınarak, hümik asidin fonksiyonel gruplarına Na metali bağlanması için NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. Karşım tekrar filtrasyon düzeneğinden geçirilip çökelti kurumaya bırakılmıştır. Deneysel prosesi içeren şema Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Sodyum hümat sentezinin deney şeması.

## 2.2 Eklenen NaOH Konsantrasyonunun Hümat Oluşumu Üzerine Etkisi

Bu çalışmada leonardit numuneleri beherlere alınarak üzerine farklı konsantrasyonlarda (0.2 ve 0.8 M) NaOH çözeltisi eklenmiştir. Elde edilen çözeltinin HCl ile pH'sı düşürülüp ve hümik asidin fonksiyonel gruplarına Na metali bağlamak için NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Nihai çökelti 60° etüvde kurularak İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) deneyleri için hazırlanmıştır. ICP-OES numunelerde bulunan elementlerin (özellikle ağır metallerin) nicel ve nitel tespitinde kullanılan bir yöntemdir. Belirli bir elementin karakteristik dalga boyunda elektromanyetik radyasyon yayan uyarılmış atomlarına ya da iyonlarına üretmek için kullanılan bir tür emisyon spektroskopisidir. Bu spektroskopik yöntemi kullanarak hem hümik asidin -COOH fonksiyonel grubuna Na metalinin bağlanıp bağlanmadığını kontrol edebilir hem de bağlanan Na miktarını öğrenebiliriz.

## 2.3. Reçete Formülasyonu Hazırlama

Aşağıda oksit değerleri verilen hammaddeler kullanılarak hazırlanan çamur ile denemeler yapılmıştır. Referans çamur sodyum silikat ile hazırlanıp, deneme çamurunda ise sodyum silikat ve hümat birlikte kullanılmıştır. Tablo 1'de kullanılan hammaddelerin oksit değerleri verilmiştir.

**Tablo 1.** Kullanılan hammaddelerin oksit yüzdeleri.

Hammaddeler	SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO+MgO	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	A. Z	Toplam
Feldspat	88.08	0.22	0.65	10.74	0.31	100
Silis kumu	97.09	0.4	0.18	0.68	2.15	100
Kaolen 1	85	1.07	0.41	2.85	10.67	100
Kaolen 2	84.5	1.09	0.58	2.08	11.75	100
Kil 1	84	2.25	0.66	2.1	10.99	100
Kil 2	83,84	3.36	1.0	2.52	9.28	100

## 3. BULGULAR ve TARTIŞMA

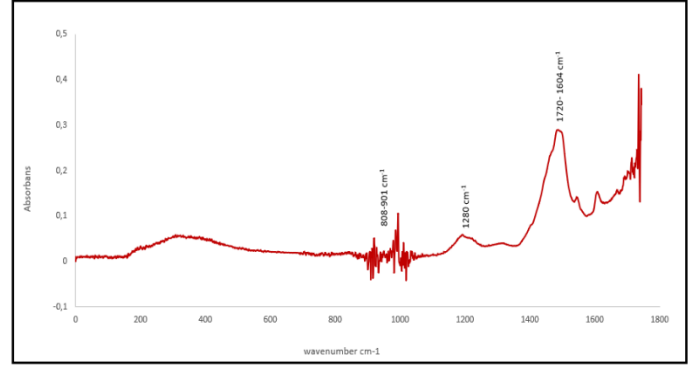
### 3.1. Leonardit ve Hümik Maddelerin Karakterizasyonu

Karakterizasyon çalışmalarına leonardit numunesi ile başlanmıştır. IR Spektroskopisi moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçerek, molekülde bulunan fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. Bu amaçla leonardit numunesinin, sentezlediğimiz sodyum hümat, ticari sodyum hümat ve hümik asidin niteliksel karakteristik özelliklerini tayin etmek için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) kullanılmıştır. FTIR spektrum taraması 4000-400 cm<sup>-1</sup> aralığında gerçekleştirilmiş ve pik çözünürlüğü 4 cm<sup>-1</sup> olarak ayarlanmıştır.

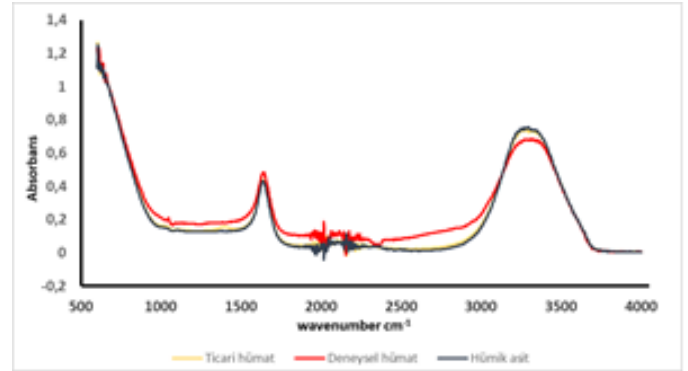
Katı formda bulunan hümat, hümik asit ve leonardit örnekleri pelet haline getirilerek analiz yapılmıştır. Pelet yapılırken yaklaşık 0.001 g numune ve 0.1 g KBr (potasyum bromür) kullanılmıştır. Şekil 3'te leonardit için elde edilen IR spektrumu, Şekil 4'te ise sentezlenen hümat, ticari olarak kullanılan hümat ve hümik asidin spektrumları verilmiştir.

Sodyum hümat ve ana absorpsiyon bantları Şekil 4'te görülmektedir. 3290 cm<sup>-1</sup> de gözlenen absorpsiyon -OH gerilme tipinin en belirgin göstergesidir. İkincil olarak N-H fonksiyonel grubunun varlığı da olasıdır. 2935-2850 cm<sup>-1</sup> bantları arasında gerçekleşen titreşimler sp<sup>3</sup> CH gerilme titreşimi tipine aittir. Spektrumda 1561 cm<sup>-1</sup> de gözlenen

absorpsiyon aromatik halka C-C gerilme titreşimine karşılık gelir. 1561 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda gerçekleşen titreşim C=C aromatik yapısını göstermektedir. 1379 cm<sup>-1</sup> dalga boyundaki pik ise CH<sub>2</sub> ya da CH<sub>3</sub> gerilme titreşimine aittir.<sup>10</sup>



**Şekil 3.** Leonardit numunesinin IR spektrumu.



**Şekil 4.** Sentezlenen sodyum hümat IR spektrumunun ticari hümat ve hümik asidin spektrumuyla karşılaştırılması.

IR spektroskopisi ile organik bir numunedeki fonksiyonel grupların tayini yapılabilmektedir. Elde edilen IR spektrumları incelendiğinde sentezlenen Na-hümat ile ticari Na-hümat aynı dalga boylarında ana piklerini vermiştir. Ayrıca hümik asidin de IR spektrumu karşılaştırılarak leonarditten hümik asit elde edilmesinin başarılı bir şekilde sonuçlandığı görülmüştür. Spektrumda görülen piklerin absorpsiyon şiddetleri bize miktar hakkında bilgi vermektedir. Yüksek bir absorpsiyon değeri gördüğümüz bölgelerde numunenin derişimi de yüksektir. 3 numunenin piklerini kıyasladığımızda ise birbirine yakın absorpsiyon değerlerine sahip olduğunu söyleyebiliriz. Sentezlenen hümatların IR spektrumunda -COOH ile Na metali arasında bağ oluştuğunu ve bu oluşan bağın yeterli absorpsiyon şiddetine sahip olduğunu tespit ettikten sonra, diğer karakterizasyon tekniği olan ICP-OES spektroskopisi ile nitel Na metali tayini yapılmıştır. Hümik asidin -COOH fonksiyonel grubuna bağlanan ICP-OES sonuçlarına göre eklenen NaOH derişimi ile Na metali miktarı arasında doğrusal bir ilişki saptanamamıştır. Farklı derişimlerde eklenen NaOH çözeltisi ve hümatın miligramında bulunan Na metali miktarı Tablo 2' de verilmiştir.



**Tablo 2.** Farklı NaOH konsantrasyonları kullanılarak hazırlanan Na-Hümatlarına bağlanan Na metalinin ICP-OES ile tespit edilen miktarları.

NaOH derişimi	Na elementi (mg/g)
0.2 M	21.046
0,8 M	21.474

NaOH derişiminin Na metali miktarında belirleyici bir faktör olmadığını gördükten sonra deneylerin geri kalan kısmına düşük derişimde hazırladığımız NaOH ile devam edilmiştir.

### 3.2 Belirlenen Optimum Kullanım Oranları ile Çamur Denemelerinin Yapılması

Çalışmanın önceki aşamalarında belirlenen em iyi performansın alındığı Na hümat ve Na silikat oranı belirlenmiş olup çalışmalara bu oranda devam edilmiştir. Referans çamur reçetesi hümat ve silikat ilavesi ile viskozite ve tiksotropi ayarlaması yapılmıştır. Ölçülen değerler Tablo 3' te verilmiştir. Yapılan fiziksel testlerin sonucu ise Tablo 4' te yer almaktadır.

**Tablo 3.** Referans ve hümatlı çamurların reolojik ölçüm sonuçları.

Özellik	Referans çamur	Ticari hümat+ sodyum silikat	Serel hümat+ sodyum silikat
Litre ağırlığı (gr/lt)	1796	1800	1805
Birinci viskozite (derece)	315	335	321
Tiksotropi (6 dakika)	103	104	104

**Tablo 4.** Referans ve deneme çamurlarının fiziksel özellikleri.

Özellik	Referans çamur	Ticari hümat+ sodyum silikat	Serel hümat+ sodyum silikat
Kuru mukavemet (kg/cm <sup>2</sup> )	28	36	35
Pişme mukavemeti (kg/cm <sup>2</sup> )	514	563	560
Harkord (190°C)	Sağlam	Sağlam	Sağlam

Sodyum silikatın deflokülan olarak kullanıldığı referans çamurunun mukavemetinin hümat ile kullanıldığında arttığı gözlemlenmiştir.

## 4. SONUÇ

Elde edilen FTIR ve ICP-OES sonuçlarını göz önünde bulundurduğumuzda, leonarditten hümik asit sentezi başarı ile gerçekleşmiş olup hümik asidin aktif fonksiyonel gruplarına Na metali bağlanması sağlanmıştır.

- Sentezlenen sodyum hümatın deflokülan olarak kullanılması çamurun kuru mukavemetini arttırmıştır.
- Farklı derişimlerde eklenen NaOH çözeltisinin, hümik asidin fonksiyonel gruplarına bağlanan Na metali ile bir bağlantısı olmadığı gözlemlenmiştir.

## Teşekkür

Çalışmaya buldukları katkılardan dolayı Seramik Araştırma Merkezi'ne teşekkür ederiz.

## Kaynakça

- [1] A. Özkan, *Hümik Asit İçeren Toprak Düzenleyicilerinin, Hümik Asit Kapsamlarının Uygun Yöntemlerle Belirlenmesi*, Ankara Üniversitesi, Yüksek lisans tezi, (2008).
- [2] V. Enev, "Spectral Characterization of Selected Humic substances", *Soil and Water Research*, **9**, 9-17 (2014).
- [3] A. Baglieri, A. Ioppolo, M. Nègre, M. Gennari, "A method for isolating soil organic matter after the extraction of humic and fulvic acids", *Organic Geochemistry*, **38** (1) 140-150 (2007).
- [4] A. Manzak, "Characterization of humic acid extracted from aqueous solutions with polymer inclusion membranes", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **81**, 14-20 (2017).
- [5] W. Detroit, S.E. Lebo, L.L. Bushar, "Production of acid soluble humates", *United States Patent*, #5,663,425 (1997).
- [6] W. Wang, H. Yang, X. Wang, J. Jiang, W. Zhu, "Effect of Fulvic Acid and Humic Acid on Aluminum Speciation in Drinking water", *Journal of Environmental Sciences*, **22** (2) 211-217 (2010).
- [7] E. Taylan, İ. Cöcen, "Leonardit ve Hümik Maddeler", *MT Bilimsel*, **2**, 13-20 (2012).
- [8] J. Novak, J. Kozler, P. Janos, J. Cezikova, V. Tokarova, L. Madronova, "Humic Acids from Coals of the North-Bohemia Coal Field I. Preparation and Characterisation", *Reactive and Functional Polymer*, **47** (2) 101-109 (2001).
- [9] F. De Souza, "Extraction and Characterization of Humic Acids from coal for the application as dispersant of ceramic powders", *Journal of Materials Research and Technology*, **7** (3) 254-260 (2018).
- [10] J.S. Ribeiro, S.S. Ok, S. Garrigues, M. de la Guardia, "FTIR tentative characterization of humic acid extracted from organic materials", *Spectroscopy Letters: An International Journal for Rapid Communication*, **34** (2) 179-190 (2001).