

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**BİYOKÜTLE KULLANILARAK RENKLİ PİGMENT
ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Cansu BALLI
Yüksek Lisans**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY**

BİLECİK, 2015

Ref.No:10103613



ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

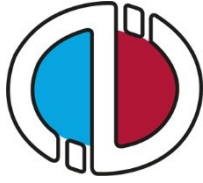
**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**BİYOKÜTLE KULLANILARAK RENKLİ PİGMENT
ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Cansu BALLI
Yüksek Lisans**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY**

BİLECİK, 2015



ANADOLU UNIVERSITY



**BILECIK SEYH EDEBALI
UNIVERSITY**

**Graduate School of Sciences
Department of Chemical Engineering**

**INVESTIGATE THE COLOR PIGMENT PRODUCTION
USING BIOMASS**

**Cansu BALLI
Master' s Thesis**

**Thesis Advisor
Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY**

BILECIK, 2015



BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulununtarih ve sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafındantarihinde tez savunma sınavı yapılan Cansu BALLI'nın "Biyokütle Kullanılarak Renkli Pigment Üretiminin Araştırılması" başlıklı tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak oy birliği/ oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI): Prof. Dr. Nurgül ÖZBAŞ

ÜYE: Yrd. Doç. Dr. Esin Vard

ÜYE: Yrd. Doç. Dr. Ali GELİK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI BAŞKANI:

Doç. Dr. Zağlayan AÇIKGÖZ
Kimya ve Süreç Mühendisliği
Bölüm Başkanı

ONAY

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun / / tarih ve / sayılı kararı.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam süresince tecrübesi ve yönlendirici fikirleriyle her türlü bilgi ve desteği sağlayan, sabrı ve ilgisi dolayısıyla birlikte çalışmaktan keyif duyduğum kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY ve Yrd. Doç Dr. Ali ÇELİK'e

Yaşamlarının her alanında kazandıkları değerli tecrübeleri aktararak yalnızca iş ve eğitim hayatımı değil, her alanda yolumu aydınlatan Sn. Erdoğan ÇETİNKAYA, Canan GÜVEN ve Cem ÇAĞLAR' a,

Yüksek lisans eğitimim boyunca her türlü imkanı sağlayan, keyifle çalıştığım Bien Yapı Ürünleri A.Ş. ve değerli personellerine,

Yollarımızın kesiştiğine şükrettiğim, her tökezlediğimde yeniden ayağa kalkmamı sağlayan, yaşamı benim için daha da anlamlı ve güzel kılan değerli dostlarım H.Hüseyin KALAYCIK, Aybüke KİBAR, Filiz KİRAZ, Didem BERBER, Satiye ÖREN, Aslı ÇAMOĞLU, Göksuhan ÇELİK ve Ahmet PEHLİVAN' a,

Bugüne kadar hayatımın her anında yanımda olan, beni ben yapan, sonsuz güç, sabır ve sevgi aşıl原因, iyi ki varlar dediğim canım aileme,

Minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Bu çalışmada, biyokütle atığı kullanılarak renkli seramik pigmentlerin üretimi ve üretilen pigmentlerin karakterizasyonu amaçlanmıştır. Endüstride diğer pigment hammaddelerine oranla kolay tedarik edilen ve oldukça ekonomik bir inorganik kaynak olan kuvars minerali, biyokütle atığı olarak fındık kabuğu külleri Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 ile birlikte ilave edilerek kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda her iki oksit ilavesi için iki farklı kombinasyon geliştirilerek farklı kalsinasyon sıcaklıklarının pigmentin renk kalitesi ve sırlı bünyelerdeki kararlılığına etkisi incelenmiştir. Katı hal reaksiyonları yöntemi ile üretilen pigmentlerin faz analizleri x-ışınları difraktometresi (XRD), elementel analizi enerji saçılımlı x-ışınları analizi (EDX) ile tespit edilmiş ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak görüntüleri alınmıştır. Elde edilen pigmentler belirlenen oranda çift pişirim duvar karosu sır kompozisyonlarına ilave edilerek endüstriyel seramik fırınlarda pişirilmiş, pigmentlerin renk kaliteleri ve kararlılıkları incelenmiştir. Sonuç olarak, krom oksit ilavesi ile duvar karosu sır bileşiminde kullanılabilen farklı yeşil tonlarında renkli pigmentler üretilirken, demir oksit ilavesinin yapıldığı çalışmalarda şeffaf tonlar elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Seramik; pigment; biyokütle atığı; demiroksit; kromoksit.

ABSTRACT

In this study, production and characterization of colored ceramic pigment are intended by using biomass waste. Quartz which is a very economical source of inorganic mineral and supplied easily compared to other raw materials, was used with the addition nutshells as biomass waste, Fe_2O_3 and Cr_2O_3 . In studies, it was improved two different combinations and examined effect that pigments of the color quality of different calcination temperatures and stability of the glazed structure. Pigments were produced by using solid state reaction method, analyzed with devices that names are XRD for phase analysis, EDX for elemental analysis and have been identified and scanning electron microscopy (SEM) using the images were captured. The obtained pigments were added to certain proportions in double firing wall tile glaze pigment and cooked in industrial ceramic kilns. Color quality and stability of the pigments were examined. Consequently, the wall tile glaze composition with addition of chromium oxide in different shades of green colored pigments can be used successfully produced, the addition of iron oxide has not been made transparent pigments.

Keywords: ceramic; pigment; biomass waste; iron oxide; chromium oxide.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

JÜRİ ONAY SAYFASI

TEŞEKKÜR

ÖZET.....	I
ABSTRACT	II
İÇİNDEKİLER	III
SİMGELER VE KISALTMALAR	V
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
1. GİRİŞ	1
2. RENK	4
2.1. Işık ve Enerji	4
2.2. Renk Oluşum Mekanizmaları.....	6
2.2.1. Kristal alan etkisiyle renk oluşumu	7
2.2.2. Yük transferi ile renk oluşumu	8
2.3. Rengin İfade Edilmesi ve Ölçülmesi.....	9
3. PİGMENTLER	12
3.1. Pigmentlerin Genel Özellikleri.....	13
3.1.1. Yüksek sıcaklığa dayanıklılık	16
3.1.2. Kimyasal kararlılık	16
3.1.3. Renk kararlılığı.....	16
3.1.4. Tane boyut dağılımı	17
3.1.5. Çevreye olan etkileri	17
3.2. Pigmentlerin Kristali Yapısı.....	17
3.2.1. Spinel yapı.....	20
3.2.2. Zirkon yapı	21
3.2.3. Korund ya da hematit yapı	23
3.3. Pigment Üretim Yöntemleri	23
3.2.1. Katı hal reaksiyonları ile üretim	23

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
3.2.2. Kolloidal-jel ve sol-jel yöntemi ile üretim	24
3.4. Pigmentlerin Sınıflandırılması	24
3.4.1. Özelliklerine göre pigmentler.....	24
3.4.2. Kimyasal yapılarına göre pigmentler	27
4. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	29
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	31
5.1. Kullanılan Hammaddeler	31
5.2. Karakterizasyon Çalışmaları	32
5.3. Pigment Üretimi	33
5.4. Biyokütle Atığının Oluşturulması	34
5.5. İnorganik Malzemenin Seçimi	35
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	36
6.1. Biyokütle Atığı ve Hammaddelerin Karakterizasyonu	36
6.2. Biyokütle Atığı, Zirkon ve Kuvars ile Pigment Üretimi	37
6.3. Fındık kabuğu külüne demir oksit ve krom oksit ilave edilerek pigment üretimi.....	37
6.4. Fındık Kabuğu Külüne Demir Oksit ve Krom Oksit İlave Edilerek Üretilen Pigmentlerin Karakterizasyonu	44
6.4.1. SEM ve EDX analizler.....	44
6.4.2. FTIR analizleri	48
6.4.3. XRD analizleri.....	53
7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	55
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ.....	62

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat Derece
%	: Yüzde
nm	:Nanometre
μm	:Mikrometre
ml	:Mililitre
dk	:Dakika

Kısaltmalar

FKDP1	:Fındık kabuğu külü, kuvars ve demir oksit içerikli 1 nolu numune
FKDP2	:Fındık kabuğu külü, kuvars ve demir oksit içerikli 2nolu numune
FKKP1	:Fındık kabuğu külü, kuvars ve krom oksit içerikli 1 nolu numune
FKKP2	:Fındık kabuğu külü, kuvars ve krom oksit içerikli 2nolu numune
n	: Kırma indis değeri
c	: Işığın boşluktaki hızı
v	: Işığın madde içerisindeki hızı

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. :Görünür bölge renklerinin dalga boyları ve enerjileri	6
Çizelge 2.2. :Nassau tarafından tanımlanan renk oluşum mekanizmaları.....	7
Çizelge 3.1. :Çeşitli pigmentlerin kırınım indisi.....	15
Çizelge 3.2. :Bazı katyonların iyon yarıçapları	19
Çizelge 3.3. :Spinel grubu minerallerin özellikleri.....	21
Çizelge 3.4. :Renkli Pigmentler.....	25
Çizelge 3.5. : Yaygın olarak kullanılan dolgu maddeleri.....	26
Çizelge 3.6. : İnorganik pigmentlerin yapıları ve oluşturdıkları renkler.....	28
Çizelge 6.1. : Kuvars ve zirkon minerallerinin kimyasal analizi.....	36
Çizelge 6.2. : Fındık kabuğu külünün kimyasal analizi.....	36
Çizelge 6.3. :FKDP1,FKDP2,FKKP1,FKKP2 numunelerinin kompozisyonu.....	37
Çizelge 6.4. :FKKP1 ve FKKP2 numunelerinin farklı sıcaklıklarda kalsine edilmesiyle oluşan pigmentlerin renk ölçüm değerleri.	39
Çizelge 6.5. :FKKP1 ve FKKP2 numunelerinin farklı sıcaklıklarda kalsine edilmesiyle oluşan pigmentlerin renk ölçüm değerleri.....	42
Çizelge 6.6. : FKDP1 numunesinin EDX ile belirlenen 1200° 900, 800 ve 700°C’de elementel analizi.....	46
Çizelge 6.7. :FKDP1 ve FKDP2 numunelerinin1200 ⁰ C’de EDX ile belirlenen elementel analiz karşılaştırması.....	47
Çizelge 6.8. : FKKP1 numunesinin EDX ile belirlenen 1200° 900, 800 ve 700°C’de elementel analizi.....	47
Çizelge 6.9. :FKKP1 ve FKKP2 numunelerinin 1200 ⁰ C’de EDX ile belirlenen elementel analiz karşılaştırması.....	48

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. :Kısmen şeffaf olan blok ile ışık arasında meydana gelen etkileşimler.....	5
Şekil 2.2. :Renk skalası.....	5
Şekil 2.3. :Beyaz ışığın prizmada farklı dalga boylarında kırınımı.....	6
Şekil 2.4. :Mavi safirde renk oluşumuna neden olan enerji değişimi.....	8
Şekil 2.5. :Renk uzayları.....	9
Şekil 2.6. :Renklerin yansıma eğrileri.....	10
Şekil 3.1. :Spinel yapı.....	20
Şekil 3.2. :Zirkon yapı.....	21
Şekil 3.3. :Korund kristal yapı.....	22
Şekil 3.4. :Hematit kristal yapı.....	23
Şekil 5.1. :Renk ölçüm cihazı.....	32
Şekil 5.2. :Pigment üretim akış şeması.....	34
Şekil 5.3. :Fındık kabuğu külleri.....	35
Şekil 6.1. :FKDP1 numunesinin 700, 800, 900, 1200 ⁰ C’de SEM görüntüsü.....	38
Şekil 6.2. :FKDP1ve FKDP2 numunesinin 1200 ⁰ C sıcaklıktaki SEM görüntüsü.....	38
Şekil 6.3. :FKDP1 numunesinden 1200 ⁰ C ve 800 ⁰ C sıcaklıkta kalsinasyon ile üretilen pigmentin karo üzerinde oluşturduğu renkler.....	39
Şekil 6.4. :FKDP1 ve FKDP2 numunelerinden 1200 ⁰ C sıcaklıkta kalsinasyon ile üretilen pigmentin karo üzerinde oluşturduğu renkler.....	40
Şekil 6.5. :FKKP1 numunesinin 700, 800, 900, 1200 ⁰ C’de SEM görüntüsü	41
Şekil 6.6. :FKKP1ve FKKP2 numunesinin 1200 ⁰ C sıcaklıktaki SEM görüntüsü.....	41
Şekil 6.7. :FKKP1 numunesinden 1200 ⁰ C ve 800 ⁰ C sıcaklıkta kalsinasyon ile üretilen pigmentin karo üzerinde oluşturduğu renkler.....	43
Şekil 6.8. :FKKP1 ve FKKP2 numunelerinden 1200 ⁰ C sıcaklıkta kalsinasyon ile üretilen pigmentin karo üzerinde oluşturduğu renkler.....	43

Şekil 6.9. :FKDP1 numunesinin 1200 ⁰ C, 900 ⁰ C,800 ⁰ C,700 ⁰ C’ de taramalı elektron mikroskopunda 2000 büyütmede elde edilen SEM görüntüleri.....	44
Şekil 6.10. :1200 ⁰ C ‘de FKDP1 ve FKDP2 numunelerinin taramalı elektron mikroskopunda 2000 büyütmede elde edilen SEM görüntüleri.....	45
Şekil 6.11. :FKKP1 numunesinin 1200 ⁰ C, 900 ⁰ C,800 ⁰ C,700 ⁰ C’ de taramalı elektron mikroskopunda 2000 büyütmede elde edilen SEM görüntüleri.....	45
Şekil 6.12. :1200 ⁰ C ‘de FKKP1 ve FKKP2 numunelerinin taramalı elektron mikroskopunda 2000 büyütmede elde edilen SEM görüntüleri.....	46
Şekil 6.13. :FKDP1 numunesinin 1200 ⁰ C,900 ⁰ C,800 ⁰ C,700 ⁰ C sıcaklıkta FTIR analiz sonuçları.....	48
Şekil 6.14. :FKDP1 ve FKDP2 numunelerinin 1200 ⁰ C sıcaklıkta FTIR analiz sonuçları.....	49
Şekil 6.15. :FKKP1 numunesinin 1200 ⁰ C,900 ⁰ C,800 ⁰ C,700 ⁰ C sıcaklıkta FTIR analiz sonuçları.....	50
Şekil 6.16. :FKKP1 ve FKKP2 numunelerinin 1200 ⁰ C sıcaklıkta FTIR analiz sonuçları.....	51
Şekil 6.17. :FKDP1 numunesinin 1200 ⁰ C ve 700 ⁰ C sıcaklıkta XRD analizi.....	52
Şekil 6.18. :FKKP1 numunesinin 1200 ⁰ C ve 700 ⁰ C sıcaklıkta XRD analizi.....	53

1. GİRİŞ

Antik çağlardan günümüze, insanoğlunun bilinçli ya da bilinçsiz olarak pek çok alanda renk ve renklendirici kullandığı gözlenmiştir. Özellikle tarih öncesi zamanlarda renk ve renklendirici kullanımı neredeyse tüm kültür çevrelerinde dinsel ve ekonomik göstergelerden biri olarak ifade edilmiştir. Renk kavramına olan bu yakınlık tarihsel süreçte ticari, kültürel ve teknolojik gelişimlerin de etkisi ile pigment ve pigmente ait hammadde ve üretim tekniklerinin hızla yayılmasına neden olmuştur.

Pigmentler birçok sektörde yaygın olarak kullanılan farklı üretim teknikleri kullanılarak, sayısız hammaddelerden üretilen renk verici özellikteki küçük partiküllerdir. Pigment kullanımının amacı, boyanın uygulandığı yüzeyin görünümünü dekoratif yönden etkilemek ve uygulandığı yüzeye renk vermektir (Türkcan, 1970).

Pigmentler organik, inorganik, siyah, beyaz veya çeşitli renklerde olup ortamda çözünmez ve ilave edildikleri ortam ile herhangi bir reaksiyona girmezler. Genellikle pigment denilince akla ilk olarak boya kavramı gelmektedir. Ancak pigmentleri doğrudan boya olarak tanımlamak uygun değildir. Kavram olarak boyalar; pigment denilen renkli tozlar ile bağlayıcıdan meydana gelmekte ve renklendirildiği ortamda kristali yapılarını kaybetmektedirler. Bu nedenle bu iki kavramın birbirinden doğru ayırt edilmesi gerekir (Özel, 2004).

Pigmentlerin kullanıldığı sektörler arasında özellikle seramik sektörü büyük önem taşımaktadır. Çünkü bu sektör yapı itibarı ile doğal kaynakları kullandığından çevre ve insan sağlığına zararsız ekonomik nitelikte hammadde ve pigmentlerin kullanımına öncelik vermektedir.

Geleneksel seramikler; inorganik malzemelerin oluşturduğu bileşimlerin, çeşitli yöntemler ile şekil verildikten sonra, sırlı veya sırsız olarak yüksek sıcaklıklarda pişirim teknolojisinin kullanılarak üretildiği yapılardır. Üretimin pek çok etkene bağlı olarak değiştiği bu sektörde pigment kullanımı özellikle seramik malzemeye kazandırdığı estetik görünüm dolayısıyla yaygınlık ve önem taşımaktadır.

Seramik sektöründe metal oksit ya da pigment kullanımı ile renklendirme çeşitli yollarla yapılabilmektedir:

- (i) Metal oksitlerin bünyeye veya sıra direkt katılması: Metal oksitler erime sırasında sır içerisinde çözünerek cam yapı oluşumunda yer alır ve cama renk verir. Ancak bu yöntem ile dış etkenlere bağlılık dolayısıyla istenilen renklere ulaşmak oldukça güçtür.
- (ii) Kristal çökmesi ile renk oluşumu: Bu yöntem güçlü beyaz rengin elde edilmesinde kullanılmaktadır. Titanyum ve zirkon gibi malzemelerin yüksek sıcaklıkta camsı faz içerisinde çözünmesi ile meydana gelir.
- (iii) Sır veya bünyeye, çözünmeyen renkli kristallerden oluşan ve reaksiyona girmeyen pigmentler ilave edilir. Bu yöntemde pigment taneciği sır içerisinde ergimez ve kristali yapısını korur. Günümüzde seramik sektöründe yaygın olarak kullanılan bu renklendirme yöntemi ile istenilen renkte kararlı yapılı seramikler oluşturulabilir.

Endüstriyel ve teknolojik gelişmeler ışığında seramik alanında ülkemizde dahil olmak üzere tüm dünyada hızlı ve yoğun bir ilerleme görülmektedir. Bu sektörde seramik sırlarının renklendirilmesi genel olarak sırailave edilen metal oksitler ya da pigmentlerle gerçekleştirilmektedir. Metal oksitlerin yüksek sıcaklıklardaki -kararsızlıkları ve renk verici etkilerinin değişkenliği dolayısıyla seramik pigmentler üzerine yapılan çalışmalar oldukça önem kazanmıştır. Seramik pigmentler, karo, sağlık gereçleri ve emayelerde renklendirme amacıyla kullanılmaktadır. Pigmentlerin bünyesindeki element ve bileşikler aracılığıyla farklı tonlarda ve yüksek sıcaklıkta kararlı yapılı renkler meydana gelir. Pigmentlerin satış fiyatlarının yüksek olması nedeniyle seramik sektöründe sürekli olarak maliyet düşürme çalışmaları yapılmaktadır. Bu alanda yapılan bütün çalışmalar doğal ve ucuz hammaddeler kullanarak yüksek sıcaklıklarda kararlı yapıda pigmentlerin üretilmesini amaçlamaktadır (Çapoğlu, 2003).

Seramik sektöründe kullanılan pigmentlerin üretimi oldukça güç ve pahalıdır. Son yıllarda ülkemizde gelişen teknoloji ile birlikte bu alanda pek çok çalışma yapılmasına rağmen çeşitli nedenlerden dolayı dışa bağımlılık devam etmektedir. Bu sektörde kullanılabilecek sınırlı sayıda pigment olduğundan doğru pigmentin seçimi ve kullanımı oldukça önemlidir. Bu nedenle pigment üretim proseslerinin geliştirilmesi, alternatif ve ucuz hammaddelerin kullanımının araştırılması özellikle dışa bağımlılığımızı azaltmak için büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada da son derece ekonomik biyokütle atıkları

kullanılarak uygulandıkları seramik kompozisyonu içerisinde yüksek sıcaklıklarda kararlılığını koruyabilen pigmentlerin üretimi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

2. RENK

Renk göz ile algılanan bir ışık tesiridir. Işığın eşya üzerine çarpmasıyla yansıyan ışıklardan gözümüzde meydana gelenduyumların her birine “renk” denir. Dolayısıyla renk, anlamsalolarak ışık, göz ve beyin ile idrak edilir.

Işık ve görsel algılama alanında yapılan çalışmaların gelişimi ile birlikte, renk ve renk algılama özelliklerinin tanımlanması da kesinlik kazanmıştır. 15.yüzyılda başlayan ve günümüze kadar gelen süre zarfında, rengin ışığın taşıdığı bilgilerden biri yani ışığın bir özelliği olduğu ve renk algılamanın da görsel algılamanın bir parçası olduğu ortaya konulmuştur. Bu nedenle öncelikli olarak katı maddeler ile ışık arasındaki bağlantıya değinilecektir.

2.1. Işık ve Enerji

Işık, elektromanyetik enerjinin bir formudur. Her bir ışın ise dalgalar halinde yayılan ve belli enerjiye sahip olan fotonlar olarak tanımlanabilir.

Elektromanyetik spektrum incelendiğinde ışık enerjisi Planck sabitindeki radyasyon frekansı ile şu şekilde ilişkilendirilmiştir:

$\Delta E = hf$; Planck sabiti,

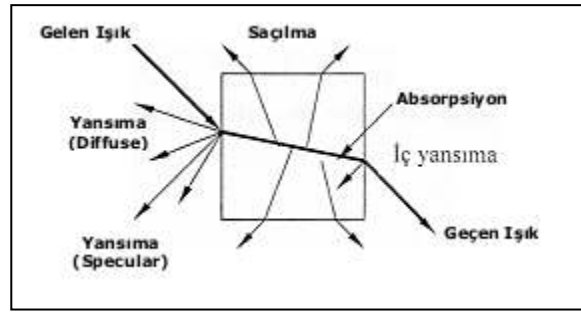
f ; x- ışınının frekansı ,

$f = c / \lambda$ c : ışığın hızı

λ : ışığın dalga boyuBuradan; $\Delta E = hf = hc / \lambda$

Işık dalgası, dalga boyu, frekans ve enerji ile karakterize edilmektedir. Yukarıdaki sabitlerden yola çıkılarak enerjinin frekans ile doğru orantılı olduğunu, enerji ve frekansın dalga boyu ile ters orantılı olduğu görülmektedir. Başka bir deyişle, yüksek frekans ve yüksek enerjiler kısa dalga boylarına karşılık gelir iken; düşük frekans ve düşük enerjili ışınlar ise uzun dalga boylarına karşılık gelmektedir (Nassau, 2001).

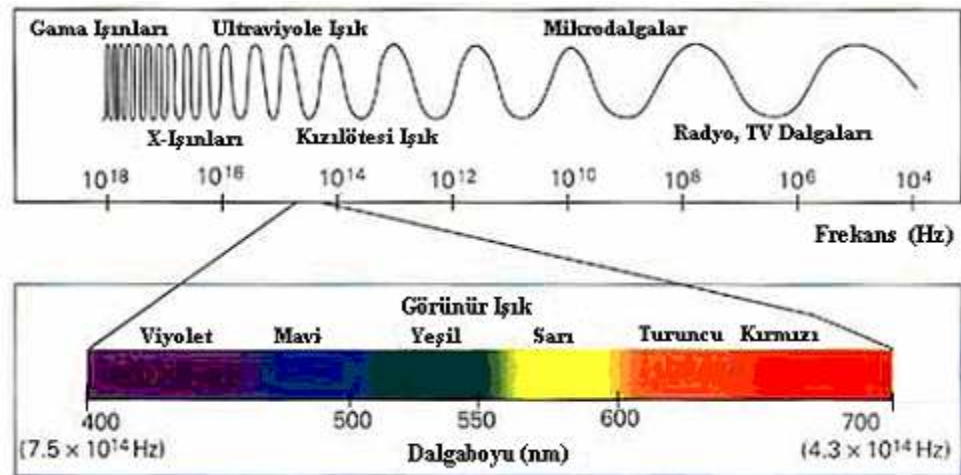
Işık demeti kısmen şeffaf olan bir blok üzerine gönderildiğinde, ışık ile malzeme arasında Şekil 2.1’de görüldüğü üzere bir takım etkileşimler meydana gelir.



Şekil 2.1. Kısmen şeffaf olan blok ile ışık arasında meydana gelen etkileşimler(Nassau, 2001).

Gelen ışığın bir kısmı maddeye çarparak geri yansırken bir kısmı kırınımına uğrayarak geçer ve malzeme içinde soğurulur. Bu etkileşimler sonucu malzeme renkli, opak veya mat olarak gözlenir. Renksiz olarak algılanan maddelerde ışığın tamamı geçmektedir. Bu yansıma özelliği de maddenin kırınım indisine bağlı olarak değişmektedir. Maddenin kırınım indisi, ışığın hava içerisindeki hızına oranla malzeme içerisinde yavaşlaması olarak tanımlanır.

Işık insan gözünün retinasını etkileyerek görüntü sağlayan elektromanyetik radyasyonun belli bir formudur. Retina $3,9$ ile $7,9 \cdot 10^{14} \text{ sn}^{-1}$ 'lik dar bir frekans aralığına duyarlıdır. Bu frekansa karşılık gelen dalga boyu aralığı $380\text{-}770\text{nm}$ 'dir. Her dalga boyu göz tarafından algılanan karakteristik bir renge sahiptir. Görünür dalga boyu aralığı 380 nm 'den başlar, 770nm 'de kırmızı ile son bulur (Nassau, 2001).

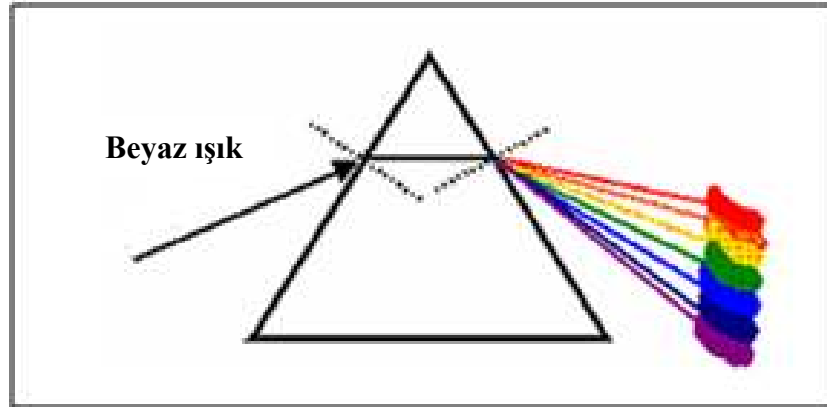


Şekil2.2.Renk skalası.

Çizelge 2.1. Görünür bölge renklerinin dalga boyları ve enerjileri (Nassau, 2001).

Renk	Dalga boyu, nm	Enerji, eV
Kırmızı	700	1.771
Kırmızı-turuncu	650	1.909
Turuncu	600	2.067
Sarı	580	2.138
Sarı-yeşil	550	2.254
Yeşil	500	2.480
Mavi	450	2.765
Mor	400	3.100

Işık bir prizmadan geçirildiğinde kırmızı, turuncu, sarı, yeşil, mavi ve mordan oluşan bir spektrum meydana gelir. Farklı dalga boylu ışınların kırınimleri da farklıdır. Kısa dalga boyları veya mavi ışık, uzun dalga boylarına veya kırmızıya göre daha fazla kırılır. Elektromanyetik ışının her dalgaboyu, verilen ortam için farklı bir refraktif indeksine sahiptir.



Şekil 2.3. Beyaz ışığın prizmada farklı dalgaboylarında kırınımı

2.2. Renk oluşum mekanizmaları

Malzemelerde renk oluşumunu etkileyen çok sayıda neden bulunmaktadır. Bu nedenler Kurt Nassau tarafından 15 mekanizmaya ayrılmıştır. Kurt Nassau tarafından renk oluşumunda etkin mekanizmalar Çizelge 2.2.'de özetlenmiştir:

Çizelge 2.2.Nassau tarafından tanımlanan renk oluşum mekanizmaları (Nassau,1978).

Renklenme Nedeni	Tipik Mineralleri	Oluşumu
Geçiş metal bileşikleri	Almandit, malachite, turkuaz	Kristal alan teorisi
Geçiş metal empüriteleri	Sitrin, zümrüt, yakut	Kristal alan teorisi
Renk merkezleri	Amatist, florit, smoky, kuvars	Kristal alan teorisi
Yük transferi	Mavi safir, crocotite,lazurit	Moleküler orbital teorisi
Organik malzemeler	Amber,mercan,grafit	Moleküler orbital teorisi
İletkenler	Bakır, gümüş, demir	Band teorisi
Yarı iletkenler	Galena,proustite,pirit,sülfür	Band teorisi
Doplu yarı iletkenler	Mavi elmas, sarı elmas	Band teorisi
Dağılma	“Fire” in faceted gems	Fiziksel optik
Saçılma	Aytaşı, “stars”, ”eyes”	Fiziksel optik
Etkileşim	Iridescent kalkopirit	Fiziksel optik
Kırınım	Opal	Fiziksel optik

2.2.1. Kristal alan etkisiyle renk oluşumu

Boya ve pigmentlerdeki renk oluşumları geçiş metalleri ve bunların safsızlıklarından kaynaklanmaktadır. Tamamlanmamış d veya f orbitallerinden oluşan metal iyonlarının enerji seviyeleri etrafındaki etkileşimler, yük transferleri ile birlikte renk oluşumlarını da etkilemektedir. Renk, tamamen dolu olmayan d kabuğuna sahip (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni,Cu) geçiş elementleri ve aktinit ve lantinitler gibi f kabuğu kısmen dolu nadir toprak elementlerini (Ce, Pr, Nd, Sm, vb.) içeren malzemelerden oluşur. d ve f orbitallerinde çift olmayan elektronlara sahip geçiş elementleri; değişen valans durumlarını gerektirmeyen ligand alan kontrollü geçişlerle ışığı absorblayabilir. Cr^{+6} , Ce^{-4} ve Cu^{-} deki gibi tüm elektron kabukları tamamen dolu ya da boş olduğunda çift olmayan elektronlara sahip olmadıklarından, rengin bu tipi oluşmaz.

Kristal alan etkisiyle renk oluşturan mekanizmalar geçiş metalleri ve renk merkezleri ile renk oluşumu şeklinde 2 şekilde detaylı olarak tanımlanabilir.

(i) Geçiş metalleri ile renk oluşumu:

Bu yöntem renklendirme mekanizmaları arasında oldukça önemli bir yere sahiptir. Geçiş metalleri gelen ışık enerjisi ile birlikte oldukça yüksek enerji seviyelerine uyarılabilir. Elektronlar beyaz ışığın belirli bir enerjisini (rengi) absorblayarak uyarılma için gerekli enerjiyi kazanırlar ve böylece mineralin

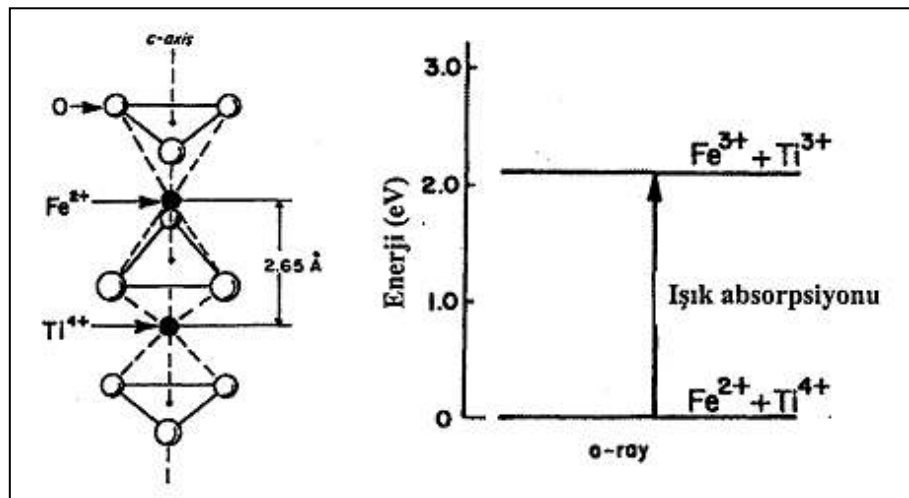
t mlerrenkte görünmesine neden olur. Bu mekanizmanın görüldüğü    önemli örnek yakut, zümrüt ve alexandritelerdir.

(ii) Renk merkezleriyle renk oluşumu:

Renk merkezleri atomlar oksidasyona uğradığında ya da birbirinden uzaklaştırıldığında oluşur. Bu genellikle radyasyonla meydana gelir. Kristal elektriksel olarak nötr kalması gerektiğinden bir elektron, atomun kaçmasıyla oluşan kalan boşlukta konumlanır ve F merkezini oluşturur. Bu elektron bir komşu atomdan gelir ve bırakılan çift oluşturmamış elektron enerjisi kristal alan faktörleriyle kontrol edilen uyarılmış seviyeleri oluşturabildiği için ışık enerjisini absorblama eğilimindedir ve böylece renk oluşur. Ametist ve smoky kuvars, yeşil elmas, kahve topaz renk merkezleriyle renklenmiş minerallerdir. Renk merkezleriyle renklenme mekanizması ısıtma yada güçlü ışığa maruz kalma durumlarında yok olur.

2.2.2. Yük transferi ile renk oluşumu

Yük transferi ile renk oluşum mekanizmasının temeli transfer için gerekli olan enerjinin absorplanmasına dayanmaktadır. Söz konusu bu yük transfer geçişleri elektrik yükünün bir iyondan başka bir iyona geçişi ile gerçekleşmektedir. Yük transferi ile şiddetli absorpsiyonlar gerçekleşir. Genellikle renkler kahverengi, koyu mavi veya siyahtır. şekil 2.4.'te mavi safirde renk oluşumuna neden olan enerji değişimi örneklendirilmiştir.

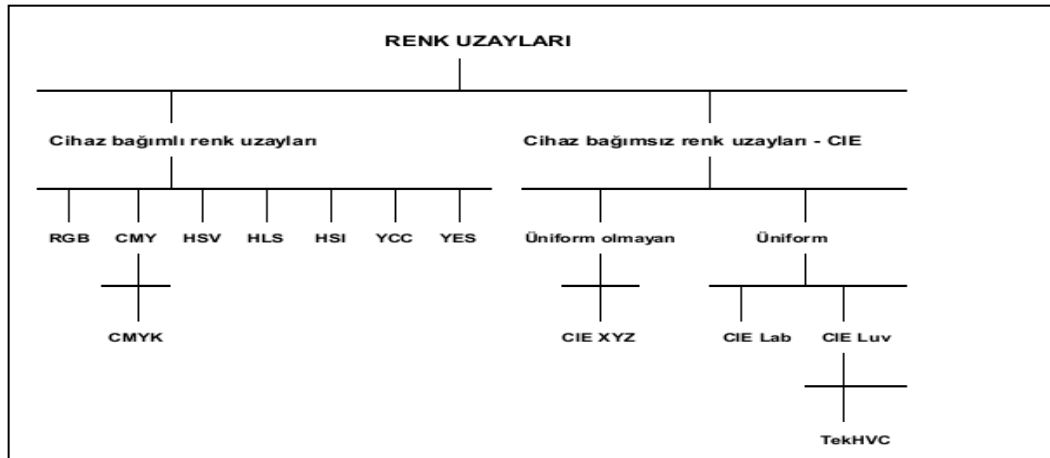


şekil 2.4. Mavi safirde renk oluşumuna neden olan enerji değişimi.

2.3. Rengin İfade Edilmesi ve Ölçülmesi

Belirli ışık altında renklerin tam olarak tanımlanabilmesi oldukça güçtür. Çünkü renk, farklı ışık kaynakları altında farklı tonlarda gözlemlenmektedir. Dolayısıyla belirli bir ışık altında rengin tam olarak tanımlanması mümkün değildir.

Renkler renk uzayı adı verilen üç boyutlu koordinat sistemi ile ifade edilmektedir. Renk uzayları renkleri tanımlamak için kullanılan matematiksel modellerdir. Renk uzayları, bütün renkleri temsil edecek şekilde oluşturulur ve 3D olarak tasarlanırlar. Renk uzayları genel olarak cihaza bağlı olup olmama durumuna göre 2 ayrı biçimde sınıflandırılabilir. Renk uzaylarına ait bu sınıflandırmaya Şekil 2.5.'da yer verilmiştir. Bu renk uzay çeşitleri arasında en yaygın kullanılanı CMYK'dır. CMYK; dört temel rengin kısaltmasıdır. Bunlar, cam göbeği, sarı, siyah ve galibardadır. Bu çeşit özellikle yazıcı ve matbaalar için geliştirilmiş bir renk uzayıdır.



Şekil 2.5. Renk uzayları.

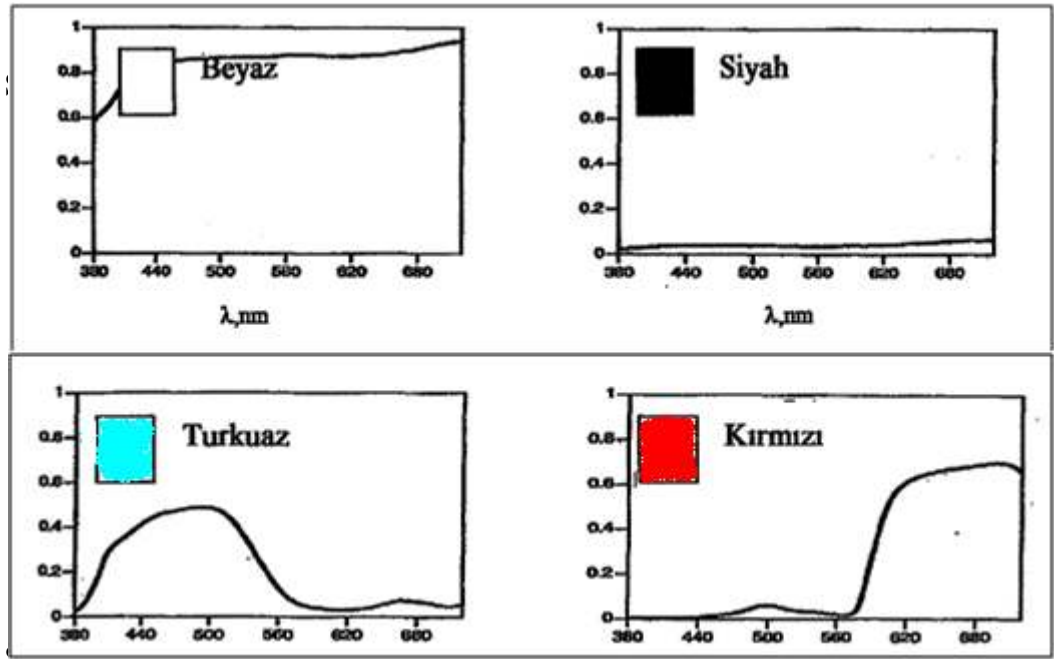
Renkmetri biliminin temelini oluşturan Grassmann'ın birinci kanununa göre bir rengi belirlemek için birbirinden bağımsız üç değişkene ihtiyaç vardır. Renklerin renk uzayındaki yerleri bu değişkenlere göre belirlenir. Her renk uzayının kendine özgü standartları vardır. Renk uzayları oluşturulurken bir başka renk uzayına doğrusal ya da doğrusal olmayan yöntemlerle dönüşüm yapılabilir.

Bir rengin tanımlanmasında tek başına renk uzaylarının belirlenmesi yeterli değildir. Aynı zamanda farklı ışık kaynakları altında spektral eğrilerinin de çıkarılması gerekmektedir. Bu işlem de metamerizm tanımlamasını beraberinde getirmektedir. Metamerizm; rengin farklı ışık kaynağı altında spektral eğriler vermesi yani farklı

renkte görünmesi olarak tanımlanmaktadır. Örneğin, gün ışığında beyaz renkli olan bir karo farklı ışık kaynakları altında sarı veya gri olarak da gözlemlenebilir.

Renk sistemleri ve renk uzayları insan gözünün ayırt edebildiği tüm renklerin tanımlanması, renk ayırım ve farklılıklarının ölçülmesi için oluşturulur. Renk sistemleri ve renk uzayları renkleri anlamlı bir şekilde algılanmasını sağlayan bileşenlere sahip olmalı, sıralama ve simgeleme sistemleri düzenli olmalı ve kalıcı olmalıdır. Her ülkede bu renk sistemlerin kullanımı çeşitlenmektedir. Örneğin, Munsell renk sistemi ABD, Japonya ve İngiltere’de kullanılırken, Doğal renk sistemi (NSC), İspanya, İsveç ve Norveç’te kullanılmaktadır.

Renk ölçümlerinde ise farklı ölçüm teknikleri kullanılmaktadır. Bunlar; beyaz ışık, kolorimetre ve spektrofotometrelerdir. Spektrofotometreler aracılığıyla renklerin yansıma spektrumları elde edilir. Her renk görünür bölgede farklı dalga boylarında absorpsiyon ve emisyon spektrumları vermektedir. Şekil 2.6.’da bu yansıma eğrilerinden bazıları verilmiştir.



Şekil 2.6. Renklerin yansıma eğrileri.

Spektrofotometreler yardımıyla 380-750 nm arasındaki görünür bölgede taramalar yapılabilir. Bu cihazda kaynaktan gönderilen ışığın, numune ile

etkileşime girmesi sonucunda yansıma ya da geçirim olayları gerçekleşmektedir. Spektrofotometrelerde ışık kaynağından alınan veriler X , Y , Z olarak hesaplanır.

Kolorimetreler ise üç geniş data noktasından ölçüm alarak gözü simule etmeye çalışan 3 veya 4 renkli ışık kullanarak ölçüm yapan bir alettir. Bu cihazda renk CIE sistemine göre $L^*a^*b^*$ olarak ifade edilir. Bu çalışmada da üretilen pigmentlerin sırlı bünyedeki renk ölçümleri kolorimetre kullanılarak yapılmıştır.

CIE (Commission Internationale d'Eclairage) sistemi rengi üç boyutlu vektör olarak ifade etmektedir. Bu sistemde öncelikli olarak renk parametrelerinin yanı sıra gözleyici ve ışık da standartlaştırılmıştır. İlk geliştirilen sistemde siyah ve beyazın kesinleşmiş bir yeri olmadığından bu sistemin geliştirilmesi zorunlu hale gelmiştir. 1976 yılında CIE tarafından geliştirilen CIELAB ve CIEL*C*H* sistemi, uluslararası renk ölçüm sistemi olarak kabul edilmiştir.

CIELAB renk sisteminde bütün renkler üç boyutlu uzay ortamında yer almaktadır. En önemli ışık kaynağı D65 ışmasıdır. Gözleyici X, Y, Z koordinatlarına ayarlanır. Numune üzerinden geçen ışınlar algılayıcı spektral filtrelerden geçer, veriler algılayıcıda toplanır ve renk eksenindeki yeri belirlenir. Burada L^* açıklık eksenini olarak belirlenir. $L^*=0$ siyah, $L^*=100$ beyazdır. Yatay ekseninde a^* yeşil-kırmızı, düşey ekseninde b^* mavi-sarı değerleri verir.

3. PİGMENTLER

Pigmentler tüm dünyada gıda, tekstil, otomotiv, seramik gibi hemen hemen her sektörde yaygın olarak tüketilmektedirler. Tarihçeleri, tarih öncesi mağara boyalarının uygulanması sırasında kullanılan hematit, kahverengi demir cevheri ve diğer mineraller ile 30 bin yıl öncesine kadar dayanmaktadır. MÖ. 2000'e doğru, demir(III) oksitten veya manganez filizleriyle karışımının yakılması ile oluşan karışımdan çömlekçilikte kullanılmak üzere kırmızı ve siyah pigmentler üretilmiştir. İnsanoğlunun yüzyıllar süren gelişim ve değişim göstergeleri sonucunda pigment endüstrisi de 18. yüzyılda Berlin mavisi, kobalt mavisi, Şili yeşili ve krom sarısı ile hız kazanmıştır. Ancak 20. yüzyılda, pigmentler tam anlamıyla genişleyen bilimsel bir buluş konusu haline gelmiştir. Günümüzdeki teknolojik ilerlemeler sayesinde pigment endüstrisine ait çalışmalarda oldukça yaygınlaşmıştır (Eppler, 2000).

Her ne kadar teknolojinin gelişimiyle pigment endüstrisinde yapılan çalışmalar oldukça ilerlemiş olsa da özellikle seramik endüstrisinde kullanılan pigmentlerin yüksek sıcaklıklarda kararlı yapılarını ve renk etkilerini muhafaza edebilmeleri konusunda bazı sorunlar yaşanabilmektedir. Bu nedenle sınırlı sayıdaki bu pigment yapıları kullanılarak daha ucuz ve kararlı sentetik pigmentlerin üretilebilmesi için yeni yöntemlerin araştırılmasını da gerekli kılmaktadır.

Pigmentler, küçük partikül büyüklüğüne sahip, organik veya inorganik yapıda olan kimyasallardır. Başka bir deyişle, pigmentler metal oksitler veya metal oksit içeren hammaddelerin karıştırılması sonucunda yüksek sıcaklıklarda (800-1500⁰C) ısıtılma işlemlerinden geçirilmesi ile elde edilen sentetik minerallerdir (Özel, 2004).

Pigmentlerin ısıtılma işlemi tabii tutulmasındaki amaç, tek başına sıcaklığa dayanıksız olan malzemeleri, kendi başına renksiz ve yüksek sıcaklığa dayanıklı kristallerin kristal yapısını oluşturan yapı haline getirerek, yüksek sıcaklıkta pişirme koşullarına karşı uygun malzemeler üretebilmektir.

Pigmentleri doğrudan boya olarak tanımlamak uygun değildir. Boya ve renklendiriciler matris içinde çözünerek yapısal ve kristalin özelliklerini kaybederler. Ancak pigmentler bu yapısal özelliklerini korumaktadırlar. Pigmentler renk verici etkilerinin yanı sıra dolgu malzemesi olarak da görev yapabilmektedirler.

3.1. Pigmentlerin Genel Özellikleri

Pigmentler, kimyasal yapı fiziksel ve optik özellikler bakımından büyük çeşitlilik gösterirler. Boyaya renk, örtme, koruyuculuk (antikorozyon) ve dayanıklılık gibi özellikler verirler. Pigmentlerin özellikleri doğrudan kimyasal yapıları ile ilgilidir. Renk, tanecik boyutu, taneciğin yapısı, yüzey alanı gibi özellikler pigmentin kristal yapısı tarafından belirlenir.

Pigmentler herhangi bir çözeltide çözünmeyen maddeler olup tane boyutları genellikle 1 mikronun altındadır. Özellikle renklerinden dolayı önem kazanan ve bu yüzden çok yüzey örtme işlemlerinde kullanılan, suda çözünmeyen inorganik ya da organik maddelerdir. Ticari olarak satılan pigmentlerin büyük bir çoğunluğunun tane boyutu oldukça düşük olup bu boyutlar 0,01 ile 1,00 μm arasındadır (Gündüz, TMMOB).

Pigmentler, amorf ve belli kristal yapıda olabilir. Üretim parametreleri bazı moleküllerde kristal bozukluklarına veya birden fazla kristal örgünün ortaya çıkmasına yol açabilir. Bunun sonucu olarak da pigmentte renk değişiklikleri ve parlaklık değişimi meydana gelebilir. Pigmentlerin renk özelliklerini, öncelikle pigment molekülünün kimyasal yapısında yer alan renk verici gruplar (kromofor gruplar) ve yardımcı renk grupları (oksofom gruplar) belirlemektedir. Ayrıca pigmentlerin bu renkleri değişik etkenlerle ortaya çıkmaktadır. Örneğin, demir oksitlerin ve yeşil krom oksitin rengi kristal yapıdaki elektronik geçişlerden kaynaklanmaktadır. Bunun dışında kurşun kromatın koyu sarı rengi ise CrO_4^{2-} yapısındaki oksijenin elektronunun kroma geçişi nedeniyle, bir tür yük aktarımıyla ortaya çıkmaktadır (Zollinger, 2003).

Daha öncede belirtildiği üzere, pigmentleri doğrudan boya olarak ifade etmek uygun değildir. Çünkü boya ve renklendiriciler matris içerisinde çözünerek yapısal ve kristalin özelliklerini kaybederken, pigment kristalleri yapılarını koruduğu unutulmamalıdır.

Birçok sanayi dalında aktif olarak kullanılan pigmentler yapısal özelliklerine bağlı olarak belirli niteliklere sahiptirler. Bu nitelikleri kısaca şu şekilde ifade edebiliriz:

- ✓ Tanecik büyüklükleri 1 mikrondan düşüktür,

- ✓ Doğal veya sentetik yapıda olabilirler,
- ✓ Anorganik veya organik özelliğini taşırlar,
- ✓ Suda çözünmezler,
- ✓ Yağlarda çözünmez veya az çözünebilirler,
- ✓ Işık ve atmosferik etkilerden etkilenmezler,
- ✓ Örtücü niteliğe sahiptirler,

Pigmentlerin en önemli işlevi boyaya örtücülük kazandırmalarıdır. Çünkü boyanın sürüldüğü yüzeyi örtme gücü doğrudan pigmentlerin özelliği ile ilgilidir. Örtme gücüne etki eden iki önemli değişken bulunmaktadır. Bunlardan biri kırınım indisi, diğeri tanecik boyutudur. Örtücülük pigmentinişığı kırma indisi ile verniğin kırma indisi arasındaki farka doğrudan bağlıdır. Yanipigmentin kırma indisi büyüdükçe örtücülüğü de artar. Çizelge 2.1. 'de farklı malzemelere ait kırma indis değerleri yer almaktadır. Örneğin rutil TiO_2 ' in kırma indisi 2,76 ve anataz TiO_2 'in ise 2,55 olduğu içinbeyazpigment olarak en çok tercih edilenpigmentrutil TiO_2 'dir.

Kırınım indisi birimsiz bir sayı olup ışığın boşluktaki hızının söz konusu maddenin içindeki hızına oranıdır. ($n=c/v$) Işık en yüksek hızına boşlukta eriştiği için kırınım indisi her zaman birden büyük bir değerdir. Işık boya tabakasından geçerek boyanın sürüldüğü yüzeye çarpar, oradaki atomlarla etkileşimde bulunup yansyarak geri döner. Pigment kendi içinden geçen ışık ile ne kadar çok etkileşimde bulunursa onu yolundan o kadar çok saptırır. Bu saptırma ışığın daha çok yol kat etmesini gerektireceği için yüzeyden yansıyan ışığın hızı yavaşlamış gibi olur. Dolayısıyla kırınım indisi de büyür. Bir maddenin kırınım indisi ne kadar büyük olursa üzerine çarpan ışığı o kadar çok etkiler, onu saptırır ve altında bulunan yüzeyin atomlarına erişmesini zorlaştırır. Bunun sonucu olarak da pigmentin örtme gücü artar (Gündüz, TMMOB).

Çizelge 3.1. Çeşitli pigmentlerin kırınım indisleri (Gündüz, TMMOB).

MADDE	KIRINIM İNDİSİ
Rutil TiO ₂	2,76
Anataz TiO ₂	2,55
ZnS	2,37
Antimon oksit	2,09
Çinko oksit	2,02
Bazik kurşun karbonat	2,00
Bazik kurşun sülfat	1,93
Baritler	1,64
Kalsiyum sülfat	1,59
Magnezyum silikat	1,59
Kalsiyum karbonat	1,57
Kaolin	1,56
Silika	1,55
Fenolik reçineler	1,55-1,68
Melamin reçineleri	1,55-1,68
Üre formaldehit reçineleri	1,55-1,60
Alkid reçineleri	1,55-1,60
Doğal reçineler	1,50-1,55
Çin ağacı yağı	1,52
Keten tohumu yağı	1,52
Soya fasulyesi yağı	1,48

Pigmentin tane şekli boyanın özelliklerini de etkiler. Tanecikler küresel, iğne veya yaprak şeklinde olabilirler. Titanyum dioksit, litopan ve kurşun beyazında tanecikler küresele yakın bir yapıya sahiptir. Çinko oksit ise iğnemsî yapıdadır. İğne yapılı pigmentler boyanın mekanik özelliklerini de artırır. Çünkü iğne yapılı pigment içeren boyalarkompozit malzemelere benzerler (Gündüz, TMMOB).

Ayrıca pigmentler boyaya kimyasal ve fiziksel etkilere karşı direnç de kazandırır. Boyanın asidik veya bazik ortamlara uygun olması ve parlaklığı gibi özellikler pigmentlerin cinslerine ve kullanım şekillerine bağlıdır.

Pigmentlerin önemli olan diğer bir özelliği de tane boyutu alanıdır. Yüzey alanının büyük olması yüzey aktif maddelerin ve reçinenin iyi yapışmasına yol açar.

Birçok sektörde yaygın olarak kullanılan pigmentlerin belirtilen bu genel özellikleri dışında, özellikle seramik endüstrisindeki uygulamaları için yüksek sıcaklığa dayanıklılık, kimyasal kararlılık, renk kararlılığı, tane boyut dağılımı ve çevresel etkileri gibi karakteristik niteliklere sahip olması beklenmektedir.

3.1.1. Yüksek sıcaklığa dayanım

Sıcaklık parametresi yalnızca pigment üretiminde değil, pigmentin maksimum kullanım sıcaklığı esnasında da dikkate alınmalıdır. Her iki durumda meydana gelecek rengi belirli ölçüde etkilemektedir. Dolayısıyla hem pigment üretimi hem de üretilen pigmentin kullanıldığı pişirim sıcaklığı ayrıntılı biçimde optimize edilmelidir (Shaw, 1968).

3.1.2. Kimyasal kararlılık

Pigmentlerin kimyasal yapısında meydana gelebilecek iyon değişimleri nedeniyle yüksek sıcaklıklarda kararlı yapıda olmaları gerekmektedir. Silikat camlarındaki iyonların renkleri, oksidasyon derecelerine ve koordinasyon sayılarına bağlıdır. Koordinasyon sayısı, ağ oluşturuvcu veya ağ düzenleyicinin pozisyonuna bağlıdır ve belirli bir atoma temas eden atomların sayısı veya en yakın komşuların sayısı olarak ifade edilir (Eppler, 2000).

3.1.3. Renk kararlılığı

Renklendiriciler, silikat sistemleri içerisinde, inert ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olmalıdır. Bu özelliğe sahip olan pigmentlerin çoğu oksit esaslıdır. Örneğin, CoAl_2O_4 mavi, $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ yeşil ve $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ sarı renkli pigmenttir.

3.1.4. Tane boyut dağılımı

Tane şekli ve boyut dağılımı, pigment tozlarının renk ve reolojik özelliklerini etkilemektedir. Maksimum yansıma ile 1 ile 7 mikron arasındaki tane boyutlarında gerçekleşir ve pigment kristalleri opaklaştırıcı olarak görev yapar. Küçük tane boyutlarında renk etkinliği azalır ve sır veya emaye içerisinde kolayca çözünür. Büyük tane boyutlarında maksimum parlaklık elde edilir. En uygun tane boyutu 5 mikrondur (Kingery, 1976). Tane boyutuna bağlı olarak da pigmentin renk verici etkisinin değiştiği yapılan çalışmalar ile tespit edilmiştir.

3.1.5. Çevreye olan etkileri

Pigment üretiminde kullanılan ağır metallerin kanserojen etkileri söz konusudur. Özellikle seramik üretimlerinde kurşun ve kadmiyum emisyonunda sınırlamalar bulunmaktadır (Shoyama, 1999). Son yıllarda yapılan çalışmalarda, toksik etkisi bulunan Cd, Ce ve Co gibi metallerin kullanımının azaltılıp çevreye daha az zararlı olan metallerin kullanımı üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

3.2. Pigmentlerin Kristal Yapısı

Pigmentlerin kristal yapıları yüksek sıcaklığa ve korozif ortamlara dayanabilmeleri açısından büyük önem taşımaktadır. Özellikle yüksek sıcaklıklarda pişirim sonucunda üretilen seramik ürünlerde kullanılan pigmentlerin bu ortamlarda dayanım gösterebilmesi için kristali yapılar oldukça önemlidir (Eppler, 2000). Seramiklerin renklendirilmesinde kullanılan pigmentler genellikle spinel, zirkon, korund ve rutin kristali yapılarından oluşmaktadır. Ayrıca metal iyonlarının kristal yapı içerisindeki konumu ve dağılımı da renk özelliklerini etkilemektedir. İyonik, inorganik katı malzemelerin kristal kimyası ve kristal yapı oluşumunda bazı prensipler söz konusudur.

Birinci prensibe göre; oda sıcaklığında seramik malzemenin serbest enerjisi o malzemenin latis enerjisidir (latis enerjisi atomların kararlı yapı oluşturdıklarında yaydıkları enerjidir) ve bu değer en yakın katyon mesafesi ile hesaplanmaktadır (Eppler, 2000). Başka bir deyişle seramik pigmentlerin kararlılığı, iyon yüklerine ve yarıçaplarına bağlı olarak değişmektedir.

İkinci prensibe göre; her bir katyonun etrafında anyonların koordinasyon polihedraları katyonun anyona olan iyonik boyut oranıyla hesaplanır. Bu, katyonun anyona olan oranı olarak ifade edilir ve yarıçap oranı şeklinde adlandırılır.

Üçüncü prensibe göre; katyon ve anyonların kombinasyonundan oluşan yapı elektrostatik nötrülük kanununa uymalıdır. Diğer bir deyişle kararlı iyonik yapıda her bir anyonun değeri, o anyonla yapılan elektrostatik bağların toplamıyla tam veya yaklaşık olarak eşit olmalıdır.

Dördüncü prensibe göre ise, katyonun koordinasyonu arttıkça anyonun şarjı azalır ve bu da alan dayanımını artırır. Bu da malzemenin muhtemel yapısının oluşumunu sağlar (Eppler, 2000).

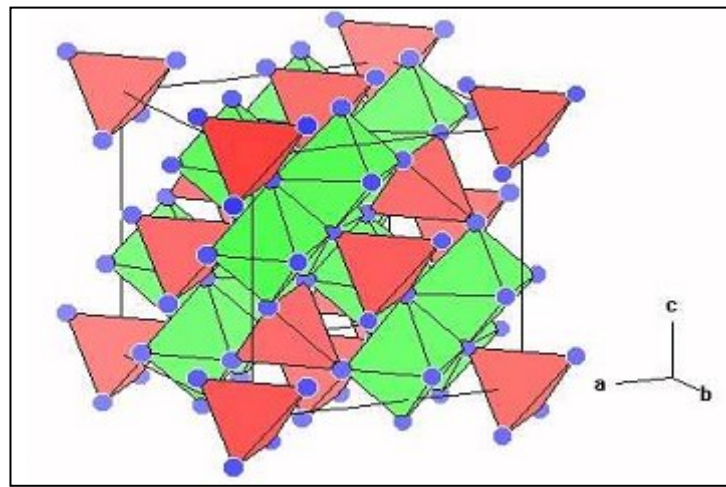
İyon yarıçapları incelendiğinde pigment oluşumunda kullanılan renk verici katyonların yarıçaplarının 0,71 ile 0,97 nm arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Çizelge 3.2. 'de bu değerler detaylı olarak verilmektedir.

Çizelge 3.2.Bazı katyonların iyon yarıçapları(Richerson, 1992).

İyon	Koordinasyon Sayısı		
	4	6	8
	İyon yarıçapı		
Al ⁺³	0,53	0,67	
Ce ⁺³		1,15	1,28
Ce ⁺⁴		0,94	1,11
Co ⁺²	0,71	0,885	
Cr ⁺³	0,76	0,775	
Cu ⁺²	0,76	0,87	
Fe ⁺²	0,77	0,92	
Fe ⁺³	0,63	0,785	
La ⁺³		1,185	1,32
Mg ⁺²	0,72	0,86	1,03
Mn ⁺²		0,97	1,07
Mn ⁺³		0,785	
Ni ⁺²		0,83	
Pb ⁺²		1,32	1,45
Pr ⁺³		1,137	1,28
Pr ⁺⁴		0,92	1,10
Si ⁺⁴	0,4	0,54	
Sn ⁺⁴		0,83	
V ⁺⁴		0,73	
V ⁺⁵	0,495	0,68	
Zn ⁺²	0,74	0,89	1,04
Zr ⁺⁴		0,86	0,98

3.2.1. Spinel yapı (XY_2O_4)

Spinel grubu mineraller izometrik kristal sisteminde kübik sıkı paket yapıda kristalleşirler ve XY_2O_4 genel formülüyle ifade edilirler. X katyonu iki değerlikli, Y katyonu ise iki veya üç değerliklidir. Spinel yapıda genellikle iyon yarıçapı 0,06 ile 0,1 nm arasında değişen katyonlar yer almaktadır. Tetrahedral boşluklar oktahedral boşluklardan daha küçük olduğundan X iyonları Y iyonlarından küçük olmalıdır (Çelik ve Karakaya, 1998).



Şekil 3.1. Spinel kristal yapısı.

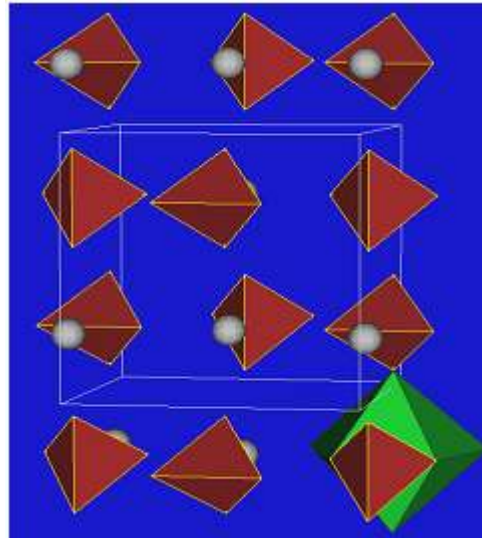
Spinel grubunun kimyası R^{+2} ve R^{+3} değerlikli iyonlarının bulunuşuna göre alt gruplara ayrılabilir. Spinel serisi, magnetit serisi ve kromit serisi şeklinde, Spinel grubunun genel formülü spinel grubunun üyelerinin a hücre parametresi cinsinden iki ve üç değerlikli katyonlarının fonksiyonu olarak verilebilir. Bu gruba ait minerallerin özelliklerine Çizelge 3.3.'te yer verilmiştir.

Çizelge 3.3. Spinel grubu minerallerinin özellikleri (Derin, 2007).

	Yoğunluk	a(Å)	Formül
Spinel	3.55	8.103	MgAl ₂ O ₄
Hersinit	4.40	8.135	Fe ⁺² Al ₂ O ₄
Gahnit	4.62	8.08	ZnAl ₂ O ₄
Galaksit	4.04	8.28	MgFe ₂ ⁺³ O ₄
Magnezioferrit	4.52	8.383	Mg ⁺² Fe ₂ ⁺³ O ₄
Magnetit	5.20	8.396	γ-Fe ₂ ⁺³ O ₃
Maghemit	4.88	8.34	Fe ₂ ⁺³ O ₄
Ulvospinel	4.78	8.536	Fe ₂ ⁺³ TiO ₄
Franklinit	5.34	8.43	ZnFe ₂ ⁺³ O ₄
Jakopsit	4.87	8.505	MnFe ₂ ⁺³ O ₄
Trevorit	4.43	8.334	MgCr ₂ O ₄
Kromit	5.09	8.378	Fe ⁺² Cr ₂ O ₄

3.2.2. Zirkon yapı

Zirkon tetragonal kristal yapısına sahip olup, simetrik olarak düzenlenmiş Si⁴⁺ tetrahedraları ile Zr⁴⁺’ün oluşturduğu distorsiyona uğramış küplerin ağ oluşturmasıyla meydana gelmektedir. Zirkon sisteminde renk verici iyonların iyon boyutu 0,07-1 nm arasında değişmektedir. Şekil 3.2.’de zirkon kristal yapısının görünümüne yer verilmiştir (Eppler, 2000).

**Şekil 3.2.** Zirkon kristal yapısı (Derin, 2007).

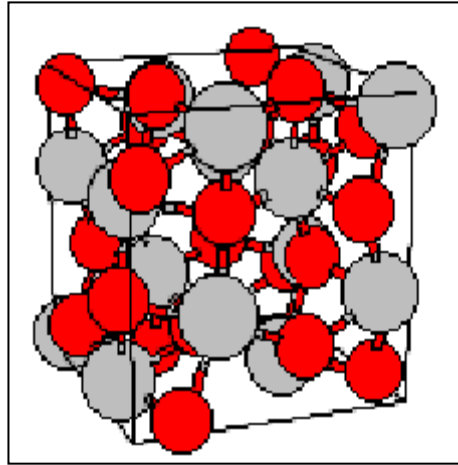
Pigment üretiminde bu yapının kullanımı spinelden farklıdır. Spinelde renk, geçiş elementlerinin kimyasal bileşimde yüksek miktarlarda kullanılması ile elde edilirken,

zirkon yapıda ise renk verici katyonlar kimyasal yapı içerisinde oldukça az miktarda bulunmaktadır.

3.2.3. Korundyada hematit yapı

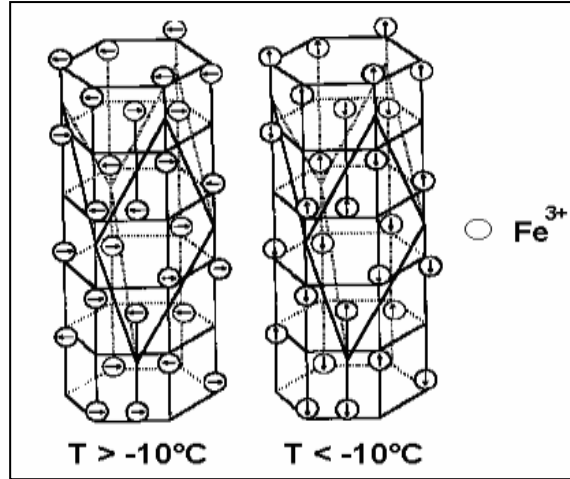
Hematit yadakorund yapısında katyonlar oktahedral koordinasyonda yer almaktadır. Bu yapıda oksijen atomları ise hekzagonal yapıda yer almaktadır.

Korund kafesinde oksijen iyonları yoğun hekzagonal dizilim oluşturur. Korund genellikle saf Al_2O_3 içerir ve bileşiminde demir gibi az miktarda diğer iyonlar bulunabilir. Korund önemli miktarda krom içerirken safirin rengi demir ve titanyum içeriğinden kaynaklanır. Saf korundun kimyasal bileşimi, %52.9 Al, %47.71 O olup, erime sıcaklığı $2000-2050^{\circ}C$ ’ dir. Korund sentetik olarak Al_2O_3 jelinin veya jipsit, böhmit veya dijasporun yaklaşık $450^{\circ}C$ ısıtılması ile elde edilebilir. Ticari anlamda büyük miktarlarda korund boksitin ısıtılması ile elde edilir. Şekil 3.3.’te korund kristal yapısına ait görünüme yer verilmiştir (Çelik ve Karakaya, 1998).



Şekil 3.3.Korund kristal yapısı.

Hematitin yapısı ise, üç dönümlü eksene dik oksijen ve demir tabakalarından oluşur. Oksijen iyonları hafif kusurlu hekzagonal paketleme gösterirken katyon tabakalarının dizilimi altı dönümlü koordinasyonda eşit sayıda iyon bulundurur. Böylece katyonların $2/4$ ’ ü dörtlü koordinasyonda olan spinelden yapıları farklı olur. Hematitin ideal bileşimi Fe_2O_3 olup bir miktar da MnO ve FeO’ da bulunabilir. Şekil 3.4.’te hematit kristal yapısı verilmektedir.



Şekil 3.4. Hematit kristal yapısı.

3.3.Pigment Üretim Yöntemleri

Pigmentler türlerine göre çok çeşitli üretim yöntemlerine sahiptirler. Neredeyse her renk kendi özel üretim yöntemini gerektirmektedir. Bu bölümde iki farklı üretim yöntemine değinilmiştir.

3.3.1. Katı hal reaksiyonları ile üretim

Aynı zamanda seramik yöntem olarak da adlandırılmaktadır. Bu yöntem ile üretilen pigmentlerde hammaddelerin karıştırılması, kalsinasyon sıcaklığı ve fırın atmosferi gibi parametleroluşacak rengi doğrudan etkilemektedir.

➤ Hammaddelerin karıştırılması:

Kullanılacak hammaddelerin homojenizasyonunu sağlamak amacıyla kuru veya sulu karıştırma yöntemi yapılır. Homojenizasyon işlemi istenilen rengin elde edilmesinde büyük önem taşımaktadır.

➤ Kalsinasyon:

Belirli bir kristal yapıya ve bileşime sahip pigmentler kalsinasyon ile elde edilir ve kararlı hale gelir. Isı uygulandığında reaktif malzemeler birbirleriyle reaksiyona girerek yeni kimyasal bileşikler oluşturur. Kararsız renk oluşumu, renk oluşumu için gerekli olan reaksiyonların yeterince tamamlanamamasından kaynaklanır. Kalsinasyon işlemi 40 saate kadar uygulanabilir. Kalsinasyonda fırın atmosfer ve fırın tipi de önem taşımaktadır. Söz konusu işlem pota, döner ve tünel fırınlarda yapılabilir.

➤ *Öğütme:*

Öğütme işleminin amacı pigmentleri reçine ve çözücünden oluşan taşıyıcı madde içinde dağıtmaktır. Öğütme işlemi pigment üretiminde önemli bir rol oynar. Pigmentin optik özellikleri tane boyutundan etkilendiği gibi termal ve kimyasal kararlılığından da etkilenir. Yeterli tane inceliği sağlanamazsa pigment iyi bir dağılım göstermez. Pigmentin aşırı öğütülmesi ise bünye üzerinde toplanmalara neden olabilir. Genel olarak optimum renk gücü elde etmek için, pigment partikülleri 1 ile 8 µm arasında olmalıdır.

3.3.2.Kolloidal-jel ve sol-jel yöntemi ile üretim

Seramik teknikle üretilen pigmentlerde atomik boyutta homojenizasyonsağlanamamakta ve kalsinasyon için daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Sol-jel ile üretilen pigmentte, yüksek seviyede homojenizasyon ve çok daha küçük tane boyutu elde edilebilmektedir. Tane boyutu, pigmentin renk yoğunluğunu, kimyasal kararlılığını ve renk kalitesini etkiler. Bu yöntemde koloidal jel ve polimerik jel olmak üzere iki farklı yöntem izlenmektedir. Kolloidal yöntemde başlangıç malzemesi olarak kolloid ve tuzlar kullanılarak sulu asitler içerisinde çözündürülür. Polimerik-jel yönteminde ise alkoksitler kullanılır (Atkinson, 1998).

3.4.Pigmentlerin Sınıflandırılması

Pigmentler, kimyasal yapılarına, özelliklerine, renklerine ve kullanım alanlarına göre pek çok şekilde sınıflandırılabilir. En yaygın biçimde pigmentler özelliklerine göre kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaktadır.

3.4.1. Özelliklerine göre pigmentlerin sınıflandırılması

- *Beyaz pigmentler:* Genel olarak beyaz pigmentler titanyum, kurşun ve çinkonun inorganik bileşikleridir. Özellikle boya sanayinde en yaygın kullanılan beyaz pigment çeşidi titanyum dioksittir. Pek çok sektörde kullanılan başlıca beyaz pigmentler ise; titanyum dioksit, çinkolu pigmentler, kurşunlu pigmentler, antimon oksit ve zirkonyum oksittir.
- *Renkli pigmentler:* Renkli pigmentler, boyanın rengini vermek üzere boya formüllerinin içerisinde yer alır. Temel tanecik büyüklükleri 0,01 mikron ile 1 mikron arasında değişebilmektedir. İnorganik ve organik renk pigmentleri boya sektöründe

çok kullanılan pigment çeşitleridir. Çizelge 3.4.'te organik ve inorganik renkli pigmentlere yer verilmiştir.

Çizelge 3.4.Renkli pigmentler.

Renkli Pigmentler		
Organik Pigmentler		İnorganik Pigmentler
Polisiklik Pigmentler	Azo Pigmentler	
Ftalosiyanin pigmentler	Mono azo sarı ve turuncu pigmentler	Kromatlar
Quinakridron pigmentler	Disazo pigmentler	Kadmiyum bileşikleri
Perilen ve perinon pigmentler	Beta-Naftol pigmentler	Ferro siyanür pigmentler
Thioindigo pigmentler	Naftol kırmızılar	Demiroksitler
Antroprimidin pigmentler	Benzimidazolon pigmentler	
Ftlavanthrone pigmentler	Disazokondenzasyon pigmentler	
Pyranthrone pigmentler	Metal kompleks pigmentler	
Anthanthrone pigmentler	İsoindolinone ve isoindoline pigmentler	
Dioksazin pigmentler		
Triaril pigmentler		
Quinoftalon pigmentler		
Piketopirrolopirrole pigmentler		

- *Siyah pigmentler:* Başta boya olmak üzere pek çok sektörde yaygın olarak kullanılan başlıca siyah pigment türleri; karbon siyahı, bakır-krom kompleks siyahı ve anilin siyahıdır.

- *Dolgu maddeleri:* Dolgular, içinde bulunduğu ortamda çözünmeyen taneciklerden oluşan, temel kullanıma nedeni boya maliyetini düşürmek olan, bununla birlikte boyanın bazı teknik özelliklerinin de iyileşmesini sağlayan katı malzemelerdir. Bu maddeler boyanın hacim ve kütle kazanması ve zımparalanabilir hâle gelmesi için kullanılmaktadır. Aynı zamanda boyanın örtücülüğünü de artırmaktadır. Çoğunlukla dolgu maddesi olarak doğal kaynaklardan elde edilen ve fazla bir işleme gerek duyulmadan kullanılan kalsiyum, magnezyum ve baryum elementlerinin karbonatları, silikatları ve oksitleri kullanılır. Doğal kaynaklardan elde edilen bu malzemeler istenen boyutta öğütülerek boya içerisinde doğrudan kullanılabilir. Bazı durumlarda azda olsa kimyasal işlemlerle saflaştırma yapmak gerekebilir. Ancak bu da genel maliyeti arttırmadığından boyanın en ucuz bileşenleri dolgu maddeleridir. Söz konusu yaygın olarak kullanılan dolgu maddeleri Çizelge 3.5.'te yer almaktadır.

Çizelge 3.5. Yaygın olarak kullanılan dolgu maddeleri.

Dolgu Maddeleri	
Adı	Formülü
Talk	$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Barit	BaSO_4
Kalsit	CaCO_3
Kaolin	$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
Dolomit	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
Kuvars	SiO_2
Mika	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- *Metalik pigmentler:* Metalik yüzey etkisi amacıyla alüminyum, bakır, bakır alaşımları, tunç, nikel veya paslanmaz çelik pulcuklardan oluşan metalik pigmentler kullanılır. Yüzeye uygulanan yağ boya içinde yan yana dizilen metal pulcuklar, boya filminin sertleşmesinden sonra koruyucu bir rol de üstlenir. Yan yana dizilen metal pulcuklar, suyun ve diğer kimyasalların film içine nüfuz etmesini güçleştiren bir engel oluşturur.

- *Korozyon önleyici pigmentler:* Boyaya kazandırdıkları renk ya da görsel etkiler dışında bazı işlevsel özelliklere sahip olduğu için boya bileşimlerinde yer verilen pigmentlerdir. Bu pigmentler korozyon hızını azaltmak için boyanın uygulandığı yüzey ile doğrudan tepkimeye girerler. Fonksiyonel pigmentlerin en geniş grubunu “antikoroziyepigmentler” oluşturur. Antikoroziyepigmentler, içinde yer aldıkları boya filminin kapladığı metalin, korozyona uğrama hızını yavaşlatıcı özellikleri nedeniyle kullanılmaktadır. Kromun +6 değerlikli iyonunu içeren çeşitli kromat bileşikler (çinko kromat, çinko tetraoksikromat, stronsiyum kromat vb.) bilinen en etkin korozyon önleyici pigment grubunu oluşturur (Gündüz, TMMOB). Ancak çevre ve insan sağlığıyla ilgili riskler nedeniyle kromat bileşiklerinin kullanımı çeşitli ülkelerde yasaklanmıştır veya sınırlandırılmıştır. Ülkemizde henüz bu konuda bir kısıtlama söz konusu değildir.

3.4.2. Kimyasal yapılarına göre pigmentlerin sınıflandırılması

- *Organik pigmentler:* Bilindiği üzere özelliklerine göre pigmentler beyaz, renkli vb. şeklinde sınıflandırılmaktadır. Yapılarına göre ise pigmentler organik ve inorganik olmak üzere 2 ayrı başlık altında sınıflandırılmaktadır. Organik pigmentlerin moleküler yapıları basitçe C-C karbon bağlantılarından meydana gelmektedir. Mineral bileşenlerden oluşan doğalorganik pigmentler toprakta ve kayalarda bulunurlar ve binlerce yıldır renklendirme amacıyla kullanılırlar. Yapılarında karbonun yanı sıra hidrojen, azot ve oksijen atomu olan pigmentlerdir. Organik pigmentler genel olarak çok sağlam bir aromatik yapı üzerinde renge duyarlı bir işlevsel grubun bulunduğu kimyasal maddelerdir. Bu grup spektrumda hangi rengin dalga boyu aralığında ışığı soğuruyorsa geri kalan renk pigmentin rengini oluşturur. Organik bir pigmentin özelliği deyince aklımıza çok değişik özellikler gelir. Bunlar, kimyasal yapısı, çözünürlüğü, tanecik boyutu, tanecik şekli, yüzey özelliği, kimyasal ve fiziksel kararlılığı, yoğunluğu, kırınım indisi ve ışık soğurma özelliğidir. Kullanım alanına göre bu özelliklerin her birinin önemi vardır (Gündüz, TMMOB).
- *İnorganik pigmentler:* İnorganik pigmentler renk verici geçiş elementlerini veya toprak elementleri içerirler ve dekoratif veya koruyucu kaplamaların

renklendirilmesinde kullanılırlar. Seramik pigmentler inorganik yapılardır ve renk verici iyon olankromofor elementlerini içerirler. İnorganik pigmentler, bünye veya sır içerisinde çözünmeden veya reaksiyona girmeden, matris içerisinde dağılarak heterojen karışım oluşturup seramiklere renk vermektedirler. Metal oksitlerin seramiklere doğrudan ilave edildiğinde yüzey ve renk hatalarıyla sıklıkla karşılaşıldığından seramik ürünlerin renklendirilmesinde inorganik pigmentler tercih edilmektedir.

Çizelge 3.6. İnorganik pigmentlerin yapıları ve oluşturdukları renkler (Eppler, 2000).

Sınıf	Yapı	Formül	Renklendirici İyon	Renk
I	Badeleyit	$ZrVO_2$	Zr, V	Sarı
II	Borat	$(Co,Mg)B_2O_5$	Co	Kırmızı-mavi
III	Korundum-hematit	$(AlCr)_2O_3$ $(MnAl)_2O_3$ $(CrFe)_2O_3$ Fe_2O_3	Cr Mn Cr, Fe Fe	Pembe Pembe Siyah Kahverengi
IV	Garnet	$3CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3SiO_2$	Cr	Viktorya yeşili
V	Olivin	Co_2SiO_4 Ni_2SiO_4	Co Ni	Mavi Yeşil
VI	Periklas	$(Co,Ni)O$	Co, Ni	Gri
VII	Fenasit	$(Co,Zn)_2SiO_4$	Co	Mavi
VIII	Fosfat	$Co_3(PO_4)_2$	Co	Mor
IX	Priderit	$2NiO \cdot 3BaO \cdot 17TiO_2$	Ni	Gri
X	Piroklor	$Pb_2Sb_2O_7$	Sb	Sarı
XI	Rutil-kasiderit	$NiSbTiO_2$ $CrSbTiO_2$ $(Sn,Cr)O_2$	Ni,Sb, Ti Cr,Sb,Ti Sn, Cr	Yeşil Kahverengi Pembe
XII	Sifen	$CaO \cdot SnO_2 \cdot SiO_2 \cdot Cr_2O_3$ $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2 \cdot Cr_2O_3$	Cr Cr, Ti	Pembe Kahverengi
XIII	Spinel	$CoAl_2O_4$ $CoCrO_4$ $Zn(AlCr)_2O_4$ $Zn(FeCr)_2O_4$	Co Co, Cr Cr Fe, Cr	Mavi Yeşil Pembe Kahverengi
XIV	Zirkon	$(ZrV)SiO_4$ $(ZrPr)SiO_4$ $(ZrFe)SiO_4$ $(ZrCr)SiO_4$ $(ZrMn)SiO_4$	V Pr Fe Cr Mn	Mavi Sarı Pembe, kırmızı Yeşil

4. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Pigmentler tüm dünyada gıda, tekstil, otomotiv, seramik gibi hemen hemen her sektörde yaygın olarak tüketilmektedirler. Ancak bu yapılar üretim süreçlerinin oldukça güç ve pahalı olması nedeniyle pek çok ülkeyi dışa bağımlı hale getirmektedirler. Ayrıca, pigment üretiminde kullanılan ağır metaller de çevre ve insan sağlığı açısından çok ciddi tehditler oluşturmaktadır. Dolayısıyla, özellikle son yıllarda dışa bağımlılığı minimize etmek ve ekolojik tehditlere son vermek adına alternatif pigment üretim yöntemleri geliştirilmektedir. Geçmişten bugüne farklı hammadde ve üretim teknikleri kullanılarak üretilmiş sayısız pigment çeşidi bulunmaktadır. Bu bölümde, pigment üretimi ile ilgili yapılan çalışmalara değinilecektir.

Tanişan ve Turan'ın (2010) yaptığı çalışmada demir oksit kaynağı olarak Ereğli Demir Çelik Fabrikalarında yan ürün olarak elde edilen hematit ile krom oksit kaynağı olarak Gensa A.Ş. 'den temin edilen ferrokrom başlangıç hammaddesi olarak kullanılarak Fe-Cr siyah pigment üretilmiştir. Bu çalışmada saf oksitlere göre daha ucuz hammaddeler kullanılarak siyah renkli pigmentlerin üretimi amaçlanmıştır. Katı hal reaksiyonları yöntemi kullanılarak yapılan bu çalışmada kalsinasyon işlemi 1000-1200⁰C aralığında 5 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen pigmentler porselen bünjelere ilave edilerek tablet haline getirilmiş ve pişirim sonrasında spektrofotometre kullanılarak gerekli renk ölçümleri yapılmıştır. Sonuçta ticari siyah pigmente oldukça benzer kahve ağırlıklı siyah renkli pigmentlerin elde edildiği gözlemlenmiştir.

Özel ve Turan (2006) tarafından yapılan çalışmada özellikle seramik endüstrisinde güçlü opaklaştırıcı olarak görev yapan zirkon hammaddesinden farklı renklerde zirkon pigmentleri elde edilmiştir. Bu çalışmada zirkon mineraline ilave olarak çeşitli oranlarda SiO₂, FeSO₄·7H₂O, NH₄VO₃, NaF, NaCl ilave edilerek farklı kombinasyonlarda birçok reçete çalışması yapılmıştır. Hazırlanan bu karışımlar 3 saat kadar yaş öğütmeye tabi tutulmuştur. Homojenize olan karışım kurutulduktan sonra 900 ve 1100⁰C sıcaklıkta 3 saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyon ile oluşan pigmentler istenmeyen tuzların uzaklaştırılması amacıyla su ve H₂SO₄ ile yıkanmıştır. Sonuçta farklı kombinasyonlar ile elde edilen pigmentler %5 oranında sır içerisine ilave edilerek 1125⁰C'de 45 dakika seramik fırınlarında pişirilmiştir ve her kombinasyonda çeşitli renk etkilerine rastlanmıştır.

Bayer ve ark. yaptığı çalışmada ise ferrokromeldesisi sırasında ortaya çıkan yüksek oranda Cr_2O_3 ve Fe_2O_3 içeren uçucu kül duvar karosu sırasında renklendirici olarak kullanılmıştır. Uçucu kül, 1000, 1100 ve 1160 $^{\circ}\text{C}$ ' de 6 saat süre ile kamara tipi elektrikli fırında ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Duvar opak ve mat sırlara %1-5 arasında ham ve kalsine edilmiş haldeki uçucu kül ilave edilerek yaş öğütme yöntemiyle homojenlik sağlanmıştır. Meydana gelen sırlar pistole uygulaması ile duvar karolarına çekilerek 1145 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 30 dakika endüstriyel şartlarda sinterlenmiştir. Pişmiş karoların renk ölçüm cihazı kullanılarak renk değerleri numerik olarak tespit edilmiştir. Sonuçta ilave edildikleri sıra göre farklı tonlarda kahvetonlarındarenklerin oluştuğu tespit edilmiştir.

Costa ve ark. (2007), yaptığı bir diğer çalışmada başlangıç hammaddesi olarak Fe, Cr ve Ni elementlerince zengin endüstriyel atıklar kullanılmıştır. Bu çalışmada, iki farklı nitelikte kimyasal yapıya sahip endüstriyel atıklardan oluşan numuneler 1000 ve 1100 $^{\circ}\text{C}$ ' de 3 saat süresince kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Oluşan pigmentler farklı karakterlerdeki sır ve seramik bünyeler içerisine belirli oranlarda ilave edilerek endüstriyel fırınlarda sinterlenmiş ve sinterlenme sonrasında renk ölçümleri yapılmıştır. %50-75 aralığında endüstriyel atık içeriğine sahip karışımlar arasında 1000 $^{\circ}\text{C}$ ' de gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi sonrasında kahve ve yeşil renklere ulaşıldığı gözlemlenmiştir.

Prim ve ark. (2011), yaptığı çalışmada çelik endüstrisinde meydana gelen atıklardan hematit pigment üretimi amaçlanmıştır. Ana hammadde olarak metal endüstrisinden elde edilen atıkların kullanımı hedeflenmiştir. Farklı kombinasyonlarda hematit ve silis içerikleri kullanılmıştır. Bu çalışmada kuvars ve amorf yapıdaki silika içerisine % 5-15 arasında hematit ilave edilmiştir. Söz konusu karışımlar homojen hale getirilmek için belirli sürelerde öğütülmüştür. Kalsinasyon işlemi 1050–1300 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında 2 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen pigmentlerin XRD analizleri yapılarak kimyasal incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Son olarak farklı kombinasyonlar ile üretilmiş bu pigmentler %3 oranında porselen bünyeye ilave edilerek seramik fırınlarda pişirilmiştir ve renk ölçümleri yapılmıştır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Günümüzde birçok sektörde yaygın olarak kullanılan pigmentler, çeşitli başlangıç hammaddeleri kullanılarak farklı yöntemlerle üretilmektedir. Hemen hemen her renk kendi özel üretim yöntemini beraberinde getirmektedir. Genellikle geçmişten günümüze pigment sentezi ile ilgili yapılan çalışmalar daha çok demir oksit kaynaklarının değerlendirilmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle pigment üretiminde doğada kolay bulunmaları, kararlı ve güçlü renk tonlarının meydana gelmesinde aktif rol oynamaları dolayısıyla limonit, kromit, hematit gibi inorganik yapıların yaygın kullanımı söz konusudur.

Bu çalışmada ise inorganik malzemelere ilave olarak biyokütle atığının kullanılabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla biyokütle atığına ilave inorganik bir mineral ile iki farklı kombinasyon geliştirilerek, kromoksit ve demiroksit katkıları ile üretilen pigmentlerin renk kalitesi ve sinterlemeye katkısı araştırılmıştır.

5.1. Kullanılan Hammaddeler

Biyokütle atığının pigment sentezinde kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla yapılan bu çalışmada öncelikli olarak ihtiyaç duyulan biyokütle atığının tespiti gerçekleştirilmiştir. Bu tespit yapılırken pigment üretiminde kullanılabilecek en uygun niteliklere sahip biyokütle seçilmiştir. Birçok farklı biyokütle atıkları arasında kalorifik değerinin yüksek olması, günümüzde bitkisel kökenli pek çok kozmetik ürününde kullanımının bulunması sebebiyle pigment üretiminde biyokütle atığı olarak fındık kabuğu külleri kullanılmıştır. Söz konusu fındık kabukları Karadeniz bölgesinden tedarik edilmiştir.

Fındık kabuğu küllerinin yanı sıra başlangıç hammaddesi olarak kullanılan kuvars ve zirkon mineralleri tedarik edilmiştir. Ayrıca renklendirici olarak toz halde Cr_2O_3 ve Fe_2O_3 oksitleri kullanılmıştır.

Elde edilen pigmentlerin renk özelliklerini belirlemek amacıyla duvar karosu çift pişirim transparant sır kullanılmış ve bu sır Bien Yapı Ürünleri A.Ş.'den tedarik edilmiştir. Kullanılan bu sır %90 oranında frit %10 kaolen içermektedir.

5.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Pigment üretiminde kullanılan başlangıç hammaddeleri ve biyokütle atığı olarak kullanılan fındık kabuğu küllerinin kimyasal analizleri X-ışınları difraktometresi (XRF) ile yapılmıştır.

Yaş öğütme işlemi için alümina bilyalı değirmenler kullanılmıştır. Kalsinasyon işlemi Nabertherm markalı kamara fırın içerisinde gerçekleştirilmiştir. Numunelerin kurutulması amacıyla etüv kullanılmıştır.

Farklı sıcaklıklarda farklı kompozisyonlar ile kalsine edilen pigmentlerin SEM görüntüleri Merkez Araştırma Laboratuvarındaki Taramalı Elektron Mikroskobu, kimyasal analizleri için EDX ve XRD cihazları kullanılmıştır. Kullanılan XRD cihazı Panalytical marka Empyrean modelidir. Ayrıca Merkez Araştırma Laboratuvarında yer alan Perkin Elmer marka, Spectrum 100 modelinde Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresinde FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Sırlanmış karoların endüstriyel seramik fırınlarda pişirilmesi ile meydana gelen numunelerin renk ölçümleri Konica CR-400 renk ölçüm cihazı kullanılarak yapılmış ve elde edilen sonuçlar $L^*a^*b^*$ parametreleri ile ifade edilmiştir. Bu cihaza ait görüntü Şekil 5.1.'de yer almaktadır.



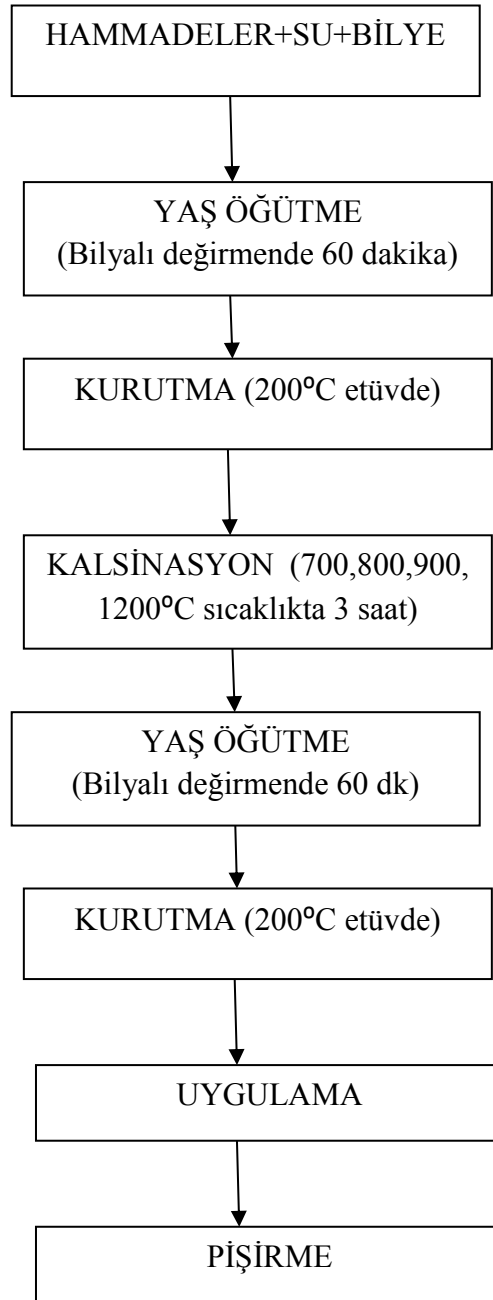
Şekil 5.1. Renk ölçüm cihazı.

5.3. Pigment Üretimi

Önceki bölümde iki farklı pigment üretim yönteminden bahsedilmişti. Bunlar; katı hal reaksiyonları ile üretim ve koloidal-jel ve sol-jel yöntemleridir. Bu bölümde ikinci yöntemin pahalı ve güç olması sebebiyle tercih edilen ve uygulanan katı hal reaksiyonları (seramik yöntem) ile pigment üretim yönteminden detaylı olarak bahsedilmiştir.

Bu çalışmada ilk olarak belirlenen kompozisyonlar için gerekli hammaddeler tartılmıştır. 100'er gramlık karışımlar halinde bulunan bu harmanlara 100 gram su ilave edilerek 200 gram porselen porselen bilye ile 1 saat yaş öğütme işlemi yapılmıştır. Öğütme işlemi sonrasında homojenize olan karışımlar 200⁰C sabit ısıda kurutulmuştur. Katı hale gelen numuneler kalsinasyon sırasında meydana gelebilecek hataları önlemek adına kuru öğütme yöntemiyle toz haline getirilmiştir. Küçük partiküller haline getirilen toz karışımlar 700, 800, 900 ve 1200⁰C olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyon işlemi sonrasında oluşan numunelere porselen değirmenlerde 1 saat süre ile yaş öğütme işlemi uygulanmıştır. Son olarak öğütülmüş haldeki pigment karışımları 200⁰C sabit ısıdaki etüvde kurutulmuştur. Detaylı üretim akış şeması Şekil 5.2.'de yer almaktadır.

Elde edilen pigmentler renk etkilerinin tespit edilebilmesi amacıyla çift pişirim duvar karosunda kullanılan sıra ağırlıkça %3 oranında ilave edilerek 40 ml su ile 20 dakika süre ile porselen değirmende karıştırılmıştır. Oluşan bu renkli sır, slayt adı verilen çekme aparatı kullanılarak duvar karosu bisküvi üzerine uygulanmıştır. Duvar karoları 1060⁰C 30 dakika seramik fırınlarda pişirilmiştir.



Şekil 5.2. Pigment üretim akış şeması(seramik yöntem).

5.4. Biyokütle Atığının Oluşturulması

Karadeniz Bölgesi Düzce ilinden tedarik edilen fındık kabukları öncelikle kolayca kül haline getirilmek için öğütülmüştür. Küçük parçalar halindeki bu kabuklar kamara fırın içerisinde 600⁰ C ve 30 dakika ısıtılma tabi tutularak kül haline getirilmiştir. Oluşan küllerin görünümü Şekil 5.3.'de yer almaktadır.



Şekil 5.3. Fındık kabuğu kül görüntüsü.

5.5. İnorganik Malzemenin Seçimi

Pigment üretiminde ana hammadde olarak kullanılan doğru inorganik mineralin seçimi oldukça önemlidir. Literatürde titanyum oksit, alüminyum oksit, kuvars ve zirkonyum mineralleri ile yapılmış pek çok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmanın başlangıcında mevcut durumda kolayca tedarik edilebilmesi nedeniyle zirkonyum ve kuvars mineralleri kullanılmıştır. Her iki malzemenin fiziksel ve kimyasal yapıları detaylı olarak incelenmiş avantaj ve dezavantajları göz önünde bulundurulmuştur. Zirkonyum mineralinin pigment üretiminde stabilleştirici olumlu etkisinin yanı sıra örtücü özelliği dolayısıyla hedeflenen renklerin eldesinde dezavantaj yaratabileceği düşünülmüştür. Ayrıca zirkon mineralinin oldukça pahalı ve daha zor tedarik edilebilmesi nedeniyle bu çalışmalarda biyokütle atığına ilave olarak renk alımına yardımcı aynı zamanda örtücülük sağlayan kuvars minerali kullanılmıştır.

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Biyokütle Atığı ve Hammaddelerin Karakterizasyonu

Biyokütle atığı olarak kullanılan fındık kabuğu külünün yanı sıra kuvars ve zirkon minerallerinin kimyasal analiz sonuçları aşağıdaki çizelgede yer almaktadır.

Çizelge 6.1. Kuvars ve zirkon mineralinin kimyasal analizi.

	Kuvars (SiO ₂)	Zirkon (ZrSiO ₄)
SiO ₂	98,57	35,88
Al ₂ O ₃	0,75	1,13
Fe ₂ O ₃	0,15	0,2
CaO	0,1	0,08
BaO	0,23	/
P ₂ O ₅	/	0,06
ZrO ₂	/	60,67

600⁰ C’ de 30 dakika ısıtma işlemine tabi tutularak elde edilen fındık kabuğu külünün kimyasal yapısının test edilebilmesi adına XRF cihazından alınan sonuçlar Çizelge 6.2.’de yer almaktadır.

Çizelge 6.2.Fındık kabuğu külünün kimyasal analizi.

	Fındık Kabuğu Külü
Mg	2,71
Al	1,40
Si	1,55
P	2,46
K	40,58
Ca	46,49
Fe	0,98
Co	0,20
Cu	0,16
Zn	0,2

6.2. Fındık Kabuğu Külü, Zirkon ve Kuvars ile Pigment Üretimi

Fındık kabuğu külüne yalnızca belirli miktarlarda zirkon veya kuvars mineralleri ilave edilerek 100'er gramlık karışımlar elde edilmiştir. Hazırlanan karışımlara 80 mL su ilave edilerek 1 saat bilyalı değirmenlerde 1 saat yaş öğütme yapılmıştır. Homojen haline gelen her iki karışım 200°C' de etüvde 1 saat kadar kurutularak toz haline getirilmiştir. Elde edilen her iki toz karışım porselen krozelere içerisinde yerleştirilerek 1200°C'de 3 saat süresince kalsine edilmiştir. Kalsine olmuş her iki numune tekrar 1 saat boyunca yaş öğütülüp kurutulmuştur. Numunelerin renk verici etkisinin tespit edilebilmesi amacıyla çift pişirim duvar karosu sırtına % 3 oranında ilave edilerek 1060°C'de 30 dakika endüstriyel seramik fırınlarda pişirilerek renk ölçümleri yapılmıştır.

6.3. Fındık kabuğu külüne demir oksit ve krom oksit ilave edilerek pigment üretimi

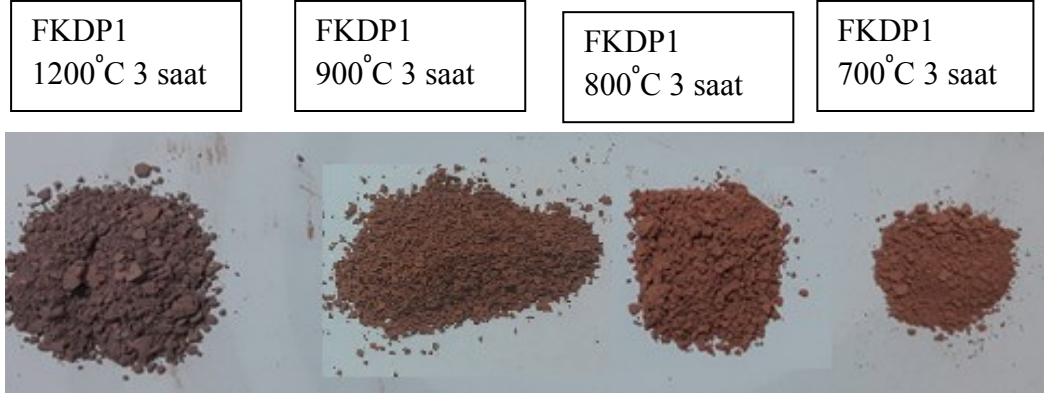
Bu çalışmada fındık kabuğu küllerine kuvars minerali ile sırasıyla demir oksit ve krom oksit ilave edilerek 700, 800, 900 ve 1200°C kalsinasyon sıcaklığında pigment üretimi gerçekleştirilmiştir. Her iki oksitin kullanımında Çizelge 6.3.'te yer aldığı gibi iki farklı kompozisyon hazırlanmıştır.

Çizelge 6.3.FKDP1, FKDP2, FKKP1 ve FKKP2 numunelerinin kompozisyonu.

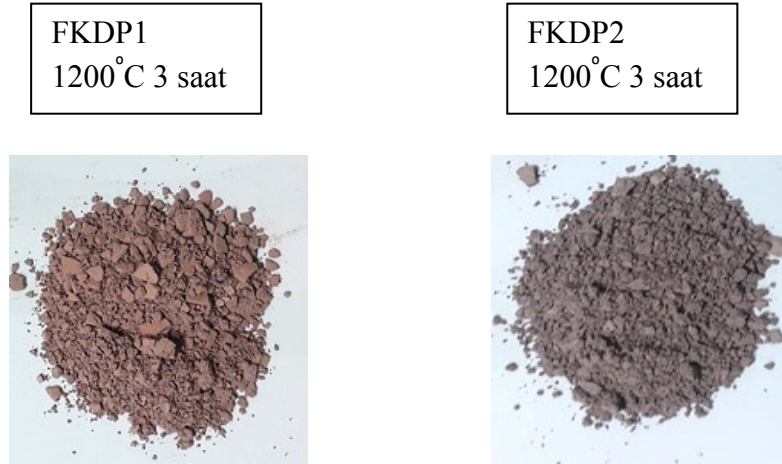
	FKDP1 (gr)	FKDP2 (gr)	FKKP1(gr)	FKKP2 (gr)
Fındık Kabuğu Külü	10	26	10	26
Kuvars	85	64	85	64
Demir oksit	5	5	/	/
Krom oksit	/	/	5	5

FKDP1, FKDP2, FKKP1 ve FKKP2 numuneleri Çizelge 6.3.'te verilen oranlarda tartıldıktan sonra 100 ml su ilavesi ile 1 saat yaş öğütmeye tabi tutulmuştur. Öğütülen numuneleryaklaşık 1 saat etüvde kurutulduktan sonra kalsinasyon için porselen krozelere yerleştirilmiştir. Söz konusu 4 farklı numune 700, 800, 900, 1200°C ' de 3 saat kamara fırın içerisinde sırasıylakalsine edilmiştir. Kalsinasyon süresi sabit tutularak, değişen kalsinasyon sıcaklıklarının pigment üretimine etkisi tespit edilmiştir.

Fındık kabuğu külü ile kuvars mineraline demir oksit veya krom oksit ilave edilerek farklı sıcaklıklarda üretilen pigmentlerin oluşturduğu renkler Şekil 6.1., Şekil 6.2.'de yer almaktadır.



Şekil 6.1.FKDP1 numunesinin 700, 800, 900 ve 1200°C sıcaklıktaki görüntüsü.



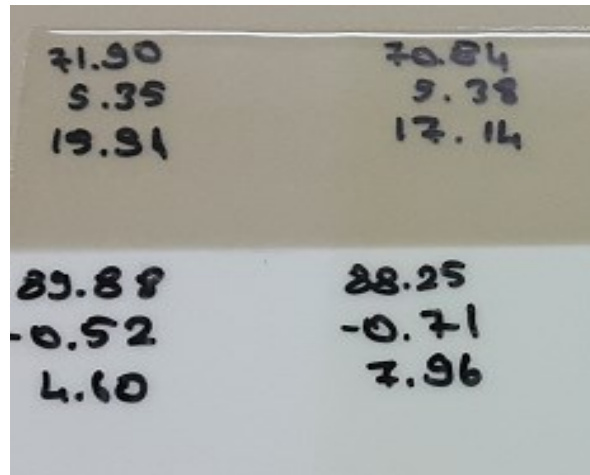
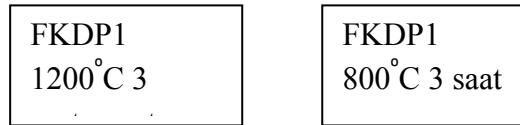
Şekil 6.2.FKDP1 ve FKDP2 numunesinin 1200°C sıcaklıktaki görüntüsü.

FKDP1 ve FKDP2 numunelerinden 4 farklı sıcaklıkta üretilen pigmentler duvar karosu çift pişirim transparant sırina % 3 oranında ilave edilerek 20 dakika porselen değirmenlerde öğütülmüştür. Oluşan karışımlar slayt adlı aparat yardımıyla çift pişirim seramik karo üzerine uygulanarak endüstriyel seramik fırında 1060°C sıcaklıkta 30 dakika pişirilmiştir. Pişme sonrasında oluşan sırların hem bisküvi hem de engop katmanı üzerinde renk ölçümleri yapılarak $L^*a^*b^*$ değerleri tespit edilmiştir. Renk

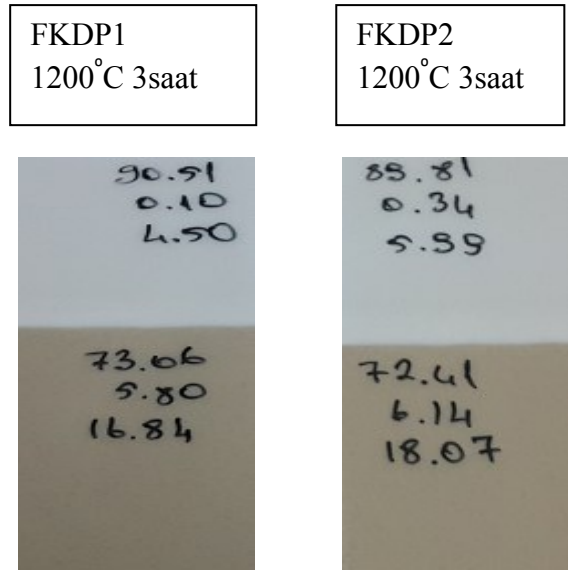
ölçüm skalasında L:beyazlık, a: kırmızılık, b: sarılık değerinin ifade etmektedir. Bu değerler Çizelge 6.4.'de yer almaktadır.

Çizelge 6.4. FKDP1 ve FKDP2 numunelerinin farklı sıcaklıklarda kalsine edilmesiyle oluşan pigmentlerin renk ölçüm değerleri.

Numune adı	Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	Engopsuz			Engoplu			Renk
		L	a	B	L	a	B	
FKDP1	1200	73,06	5,80	16,84	90,51	0,10	4,5	Şeffaf
FKDP1	900	76,08	4,77	13,87	91,00	-0,29	3,83	Şeffaf
FKDP1	800	73,67	5,67	16,44	90,57	-0,30	3,84	Şeffaf
FKDP1	700	72,41	5,68	17,03	90,11	-0,62	5,00	Şeffaf
FKDP2	1200	72,41	6,14	18,07	89,81	-0,34	5,99	Şeffaf
FKDP2	900	74,93	5,35	15,31	91,12	-0,27	3,86	Şeffaf
FKDP2	800	73,60	5,21	15,42	90,16	-0,32	3,82	Şeffaf
FKDP2	700	73,90	5,12	15,66	90,33	-0,91	6,53	Şeffaf



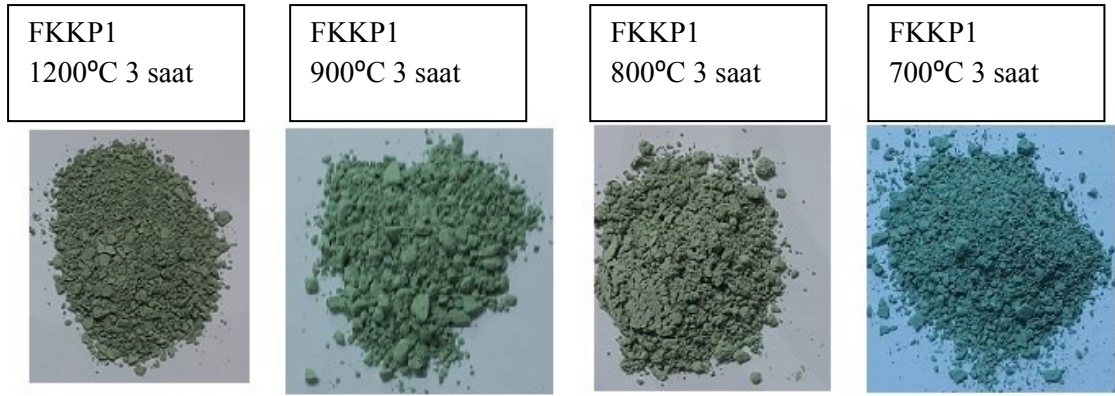
Şekil 6.3. FKDP1 numunesinden 1200°C ve 800°C sıcaklıkta kalsinasyon ile üretilen pigmentin karo üzerinde oluşturduğu renkler.



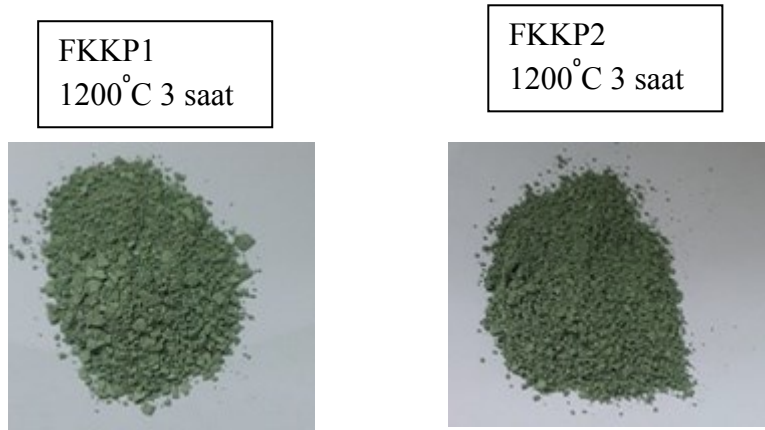
Şekil 6.4. FKDP1 ve FKDP2 numunelerinden 1200°C sıcaklıkta kalsinasyon ile üretilen pigmentin karo üzerinde oluşturduğu renkler.

Yapılan bu çalışmada kuvars minerali ile fındık kabuğu külüne demiroksit ilave edilmiştir. FKDP1 ve FKDP2 olmak üzere hazırlanan 2 farklı kompozisyon 5 farklı sıcaklıkta (700,800, 900 ve 1200) kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemleri sonrasında kırmızı-turuncu tonları elde edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça elde edilen pigmentin kırmızı tonunun güçlendiği, düşük sıcaklıklarda daha turuncu tonların elde edildiği gözlemlenmiştir. Ancak üretilen bu pigmentler şeffaf sıra uygulanıp 1060°C sıcaklıkta endüstriyel seramik fırında pişirildiğinde her iki kompozisyonda ve bütün kalsinasyon sıcaklıklarında da pigmentin renk verici etkisinin olumsuz olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak demir oksit ilavesi ile yüksek sıcaklıklarda pişirilerek şeffaf bej tonları elde edilmiştir.

Krom oksit içeren FKPP1 ve FKPP2 numuneleri 700, 800, 900, 1200°C sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine tabi tutulduğunda oluşan pigmentler Şekil 6.5’de yer almaktadır.



Şekil 6.5. FK KP1 numunesinin 700, 800, 900 ve 1200°C sıcaklıktaki görüntüsü.



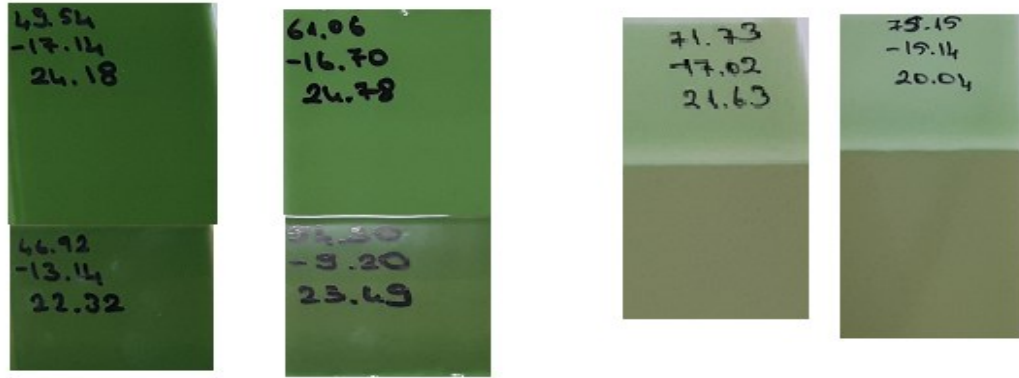
Şekil 6.6. FK KP1 ve FK KP2 numunelerinin 1200°C sıcaklıktaki görüntüsü.

FK KP1 ve FK KP2 numunelerinden 5 farklı sıcaklıkta üretilen pigmentler duvar karosu çift pişirim transparant sırina % 3 oranında ilave edilerek 20 dakika porselen değirmenlerde öğütülmüştür. Oluşan karışımlar slayt adlı aparat yardımıyla çift pişirim seramik karo üzerine uygulanarak endüstriyel seramik fırında 1060°C sıcaklıkta 30 dakika pişirilmiştir. Pişme sonrasında oluşan sırların hem bisküvi hem de engop katmanı üzerinde renk ölçümleri yapılarak $L^*a^*b^*$ değerleri tespit edilmiştir. Renk ölçüm skalasında L:beyazlık, a: kırmızılık, b: sarılık değerinin ifade etmektedir. Bu değerler Çizelge 6.5.'te yer almaktadır.

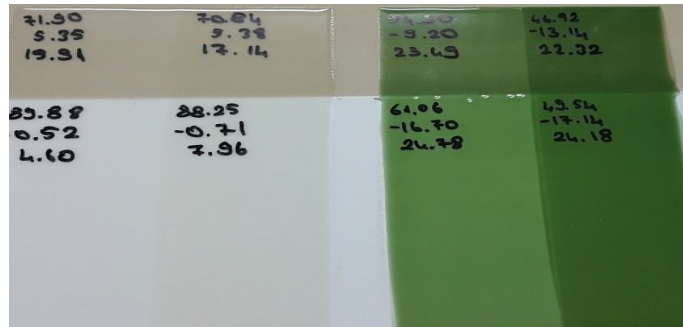
Çizelge 6.5. FK KP1 ve FK KP2 numunelerinin farklı sıcaklıklarda kalsine edilmesiyle oluşan pigmentlerin renk ölçüm değerleri.

Numune adı	Kalsinasyon sıcak.(°C)	Engopsuz			Engoplu			Renk
		L	A	B	L	a	B	
FKKP1	1200	55,23	-10,60	23,55	63,19	-17,79	24,54	s.yeşil
FKKP1	900	64,01	-5,69	21,53	71,51	-17,47	23,13	Yeşil
FKKP1	800	62,08	-7,82	23,45	75,15	-15,14	20,04	Yeşil
FKKP1	700	62,63	-16,36	24,78	75,82	-23,97	27,73	b.yeşil
FKKP2	1200	52,01	-12,94	23,48	58,25	-19,17	25,12	Ksyeşil
FKKP2	900	64,63	-6,33	21,02	69,73	-17,02	21,63	k.yeşil
FKKP2	800	65,20	-6,18	20,89	70,80	-16,87	21,08	Yeşil

Bu çalışmada kuvars minerali ile fındık kabuğu külüne belirli oranda krom oksit ilave edilmiştir. FK KP1 ve FK KP2 olmak üzere hazırlanan 2 farklı kompozisyon 5 farklı sıcaklıkta (700, 800, 900 ve 1200) kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemleri sonrasında yeşil tonlarında pigmentler elde edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça elde edilen pigmentin yeşil tonunun güçlendiği gözlemlenmiştir. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında elde edilen bu pigmentler şeffaf duvar karosu sıra uygulanarak 1060°C sıcaklıkta endüstriyel seramik fırında pişirilmiştir. Pişirim sonrasında farklı kalsinasyon sıcaklıklarında sinterlenen her iki kompozisyona ait pigmentlerde açık ve koyu yeşil tonları elde edilmiştir. Özellikle en düşük kalsinasyon sıcaklığı olan 700°C’ de açık yeşil renkli, 1200°C sıcaklıkta ise daha koyu yeşil renkli karoların başarılı bir şekilde elde edildiği tespit edilmiştir.



Şekil 6.7. FKKP1 numunesinden 1200°C, 900°C, 800°C ve 700°C sıcaklıkta kalsinasyon ile üretilen pigmentlerin karo üzerinde oluşturduğu renkler.



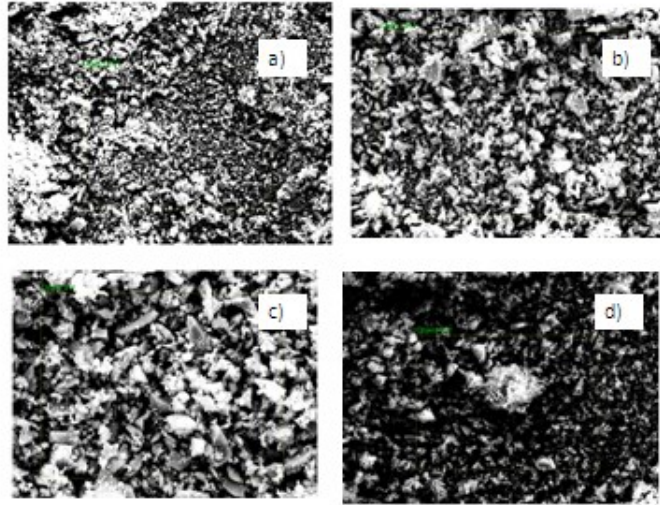
Şekil 6.8. FKKP1 ve FKKP2 numunelerinden 1200°C sıcaklıkta kalsinasyon ile üretilen pigmentlerin karo üzerinde oluşturduğu renkler.

6.4. Fındık Kabuğu Külüne Demir Oksit ve Krom Oksit İlave Edilerek Üretilen Pigmentlerin Karakterizasyonu

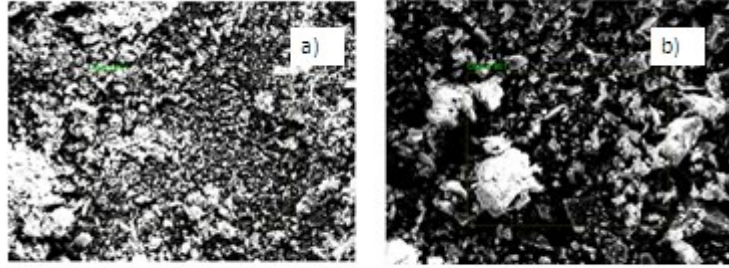
Fındık kabuğu külü ve kuvars mineraline demir oksit ve krom oksit ilave edilerek üretilen pigmentlerin karakterizasyonu için farklı analiz tekniklerin yararlanılmıştır. Bu bölüme ait alt başlıklarda yapılan analizlerin sonuç ve yorumlarına yer verilmiştir.

6.4.1. SEM ve EDX analizleri

Krom oksit ve demir oksit ilave edilerek üretilen pigmentlerden FKDP1 numunesine ait 4 farklı sıcaklıktaki SEM görüntüleri Şekil 6.9. ve Şekil 6.10.'da yer almaktadır.



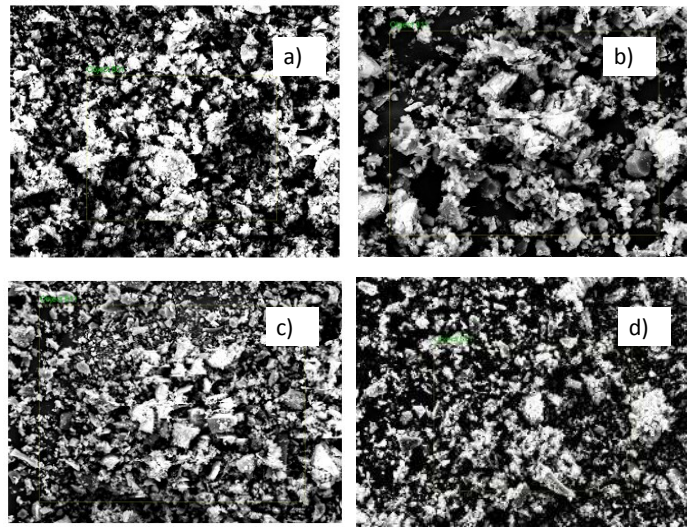
Şekil 6.9. FKDP1 numunesinin a)1200°C b) 900 °C c)800°C d) 700°C'de taramalı elektron mikroskobunda (SEM) 2000 büyütmede elde edilen görüntüleri.



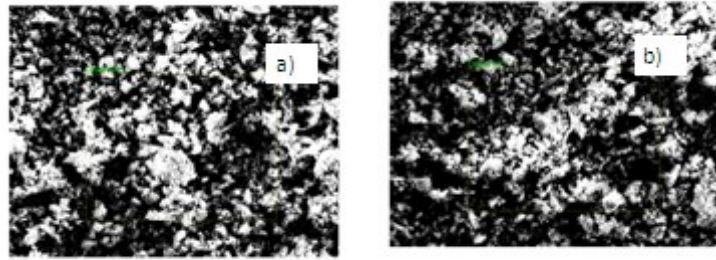
Şekil 6.10. 1200°C 'de a) FKDP1 b)FKDP2 numunelerinin taramalı elektron mikroskopunda (SEM) 2000 büyütmede elde edilen görüntüleri.

Şekil 6.9 ve Şekil 6.10.'da yer alan görüntülerden yola çıkılarak FKDP1 numunesinin sıcaklıkve pigment kompozisyonuna bağlı olarakıçeriğindeki elementlerin oranı değiştiğinden partikül görüntüsünde de değişimler meydana geldiği söylenebilir.

Krom oksit ilave edilerek üretilen FKKP1 numunesine ait 4 farklı sıcaklıktaki SEM görüntüleri Şekil 6.11 ve Şekil 6.12'de yer almaktadır.



Şekil 6.11.FKKP1 numunesinin a)1200⁰C b) 900 ⁰C c)800⁰C d) 700⁰C'de taramalı elektron mikroskopunda (SEM) 2000 büyütmede elde edilen görüntüleri.



Şekil 6.12. 1200⁰C ‘de a) FKPP1 b)FKPP2 numunelerinin taramalı elektron mikroskobunda (SEM) 2000 büyütmede elde edilen görüntüleri.

FKKP1 numunesine ait (Şekil 6.11.) 1200, 900, 800, 700°C; FKKP1 ve FKPP2 numunesine ait 1200°C kalsinasyon sıcaklığında (Şekil 6.12.) alınan SEM görüntüleri yukarıda yer aldığı gibidir.Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında elde edilen FKDP ve FKKP numunelerine ait enerji dağılımlı X-ışınları analizi (EDX) neticesinde elde edilen, elementel kompozisyonunu içeren sonuçlar Çizelge 6.6.’da verilmektedir.

Çizelge 6.6. FKDP1 numunesinin EDX ile belirlenen 1200’ 900, 800 ve 700°C’de elementel analizi.

Element	Atom.C [at.%]			
	1200°C	900°C	800°C	700°C
O	57,36	59,275	67,12	67,21
Al	7,97	4,295	2,46	3,90
Si	18,19	22,285	25,66	24,64
Pt	4,66	3,035	1,13	0,99
Fe	4,44	3,855	2,38	2,48
Na	3,74	/	/	0,43
K	3,62	2,395	0,56	0,36
Ca	/	2,635	0,70	/
Mg	/	2,153	/	/

Çizelge 6.7. FKDP1 ve FKDP2 numunelerinin 1200°C’de EDX ile belirlenen elementel analiz karşılaştırması

Element	Atom.C [at.%]	
	FKDP1	FKDP2
Si	18,19	18,54
O	57,36	59,51
Na	3,74	/
Al	7,97	5,51
Pt	4,66	3,285
K	3,62	2,645
Fe	4,44	4,56
Ca	/	3,09
Mg	/	2,48

Çizelge 6.8. FKDP1 numunesinin EDX ile belirlenen 1200°C, 900°C, 800°C ve 700°C’de elementel analizi

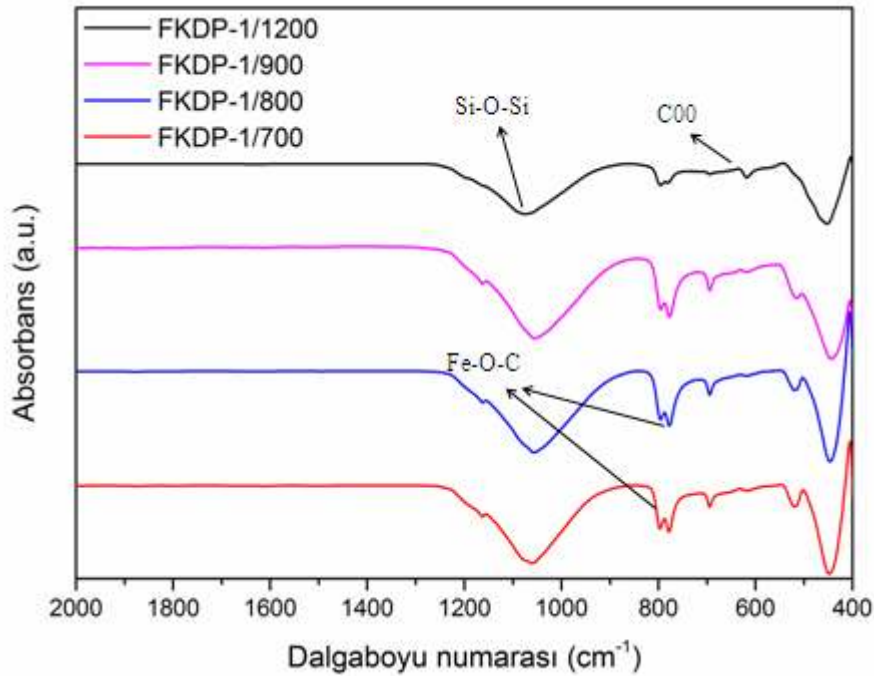
Element	Atom.C [at.%]			
	1200°C	900°C	800°C	700°C
O	64,29	54,75	68,11	68,70
Al	8,43	5,58	2,96	5,17
Si	23,26	18,51	25,31	21,96
Pt	1,31	4,02	0,88	1,47
Cr	2,21	4,66	1,53	2,05
Na	/	/	0,28	0,34
K	0,5	3,64	0,3	0,42
Ca	/	3,83	0,52	/
Mg	/	/	0,12	/

Çizelge 6.9. FK KP1 ve FK KP2 numunelerinin 1200⁰C’de EDX ile belirlenen elementel analiz karşılaştırması.

Element	Atom.C [at.%]	
	FK KP1	FK KP2
Si	23,26	17,68
Al	8,43	10,67
O	64,29	65,26
Pt	1,31	1,04
Cr	2,21	3,48
Ca	/	1,05
K	0,5	0,48
Mg	/	0,36

6.4.2. FTIR analizleri

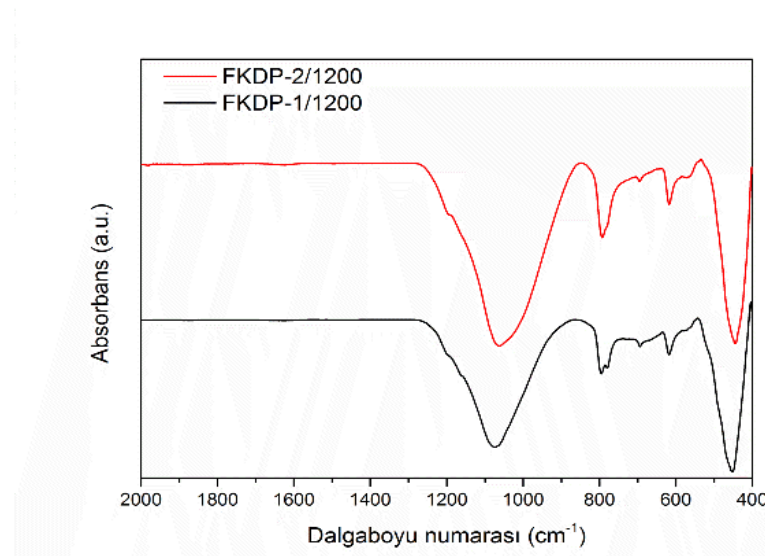
Fındık kabuğu külünün demir oksit ilavesi ile üretilen pigmentin karakterize edilebilmesi adına yapılan FTIR analizlerine ait sonuçlar Şekil 6.13’te yer almaktadır. Analizler 400-4000 cm⁻¹ aralığında ATR metodu ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.13. FKDP1 numunesinin 1200⁰C, 900⁰C, 800⁰C ve 700⁰C sıcaklıkta FTIR analiz sonuçları.

1200°C’de 3 saat kalsinasyon işlemi uygulanarak oluşan pigmentin FTIR spektrumunda öne çıkan bantlar $395,46\text{ cm}^{-1}$, $461,69\text{ cm}^{-1}$, $617,52\text{ cm}^{-1}$, $694,41\text{ cm}^{-1}$, $795,66\text{ cm}^{-1}$ ve $1074,81\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında görülmüştür. Bu dalga numaraları arasında $1074,81\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlemlenen pikin Si-O-Si bağından, $617,52$ ve $694,41\text{ cm}^{-1}$ ’deki bantların ise C-O-O titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. 300-600 cm^{-1} aralığındaki dalga numaraları ise serbest Fe içeriğini işaret etmektedir. 900°C kalsinasyon ile üretilen pigmentte $392,43\text{ cm}^{-1}$, $514,45\text{ cm}^{-1}$, $694,26\text{ cm}^{-1}$, $777,12\text{ cm}^{-1}$, $795,34\text{ cm}^{-1}$, $1057,67\text{ cm}^{-1}$ ve $1162,37\text{ cm}^{-1}$ olmak üzere 7 adet zayıf veya kuvvetli belirgin pike rastlanmıştır. 800°C kalsinasyon ile üretilen pigment numunesi için en belirgin bantlar ile $393,18\text{ cm}^{-1}$, $446,95\text{ cm}^{-1}$, $518,55\text{ cm}^{-1}$, $694,50\text{ cm}^{-1}$, $777,40\text{ cm}^{-1}$, $795,67\text{ cm}^{-1}$ ve $1056,11\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısındaki boylarında karşılaşmıştır. 700°C sıcaklıkta üretilen pigment için $394,36 - 1060,01\text{ cm}^{-1}$ aralığında 7 farklı şiddette pike rastlanmıştır.

4 farklı kalsinasyon sıcaklığından elde edilen pigmentin FTIR sonuçlarında yola çıkılarak oluşan pikler “parmak izi bölgesinde” yani 1500-650 cm^{-1} dalga boyundadır. Düşük kalsinasyon sıcaklığındaki faz geçişlerinin daha sık ve belirgin olduğu ve özellikle 300-600 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki piklerin sıklığı Si-Fe-C arasında gerçekleşebilecek reaksiyonları ifade etmektedir. Ayrıca 1200 cm^{-1} ’den sonra herhangi bir pike rastlanmaması O-H, N-H, C-H arasında titreşimlerin olmadığını göstermektedir.

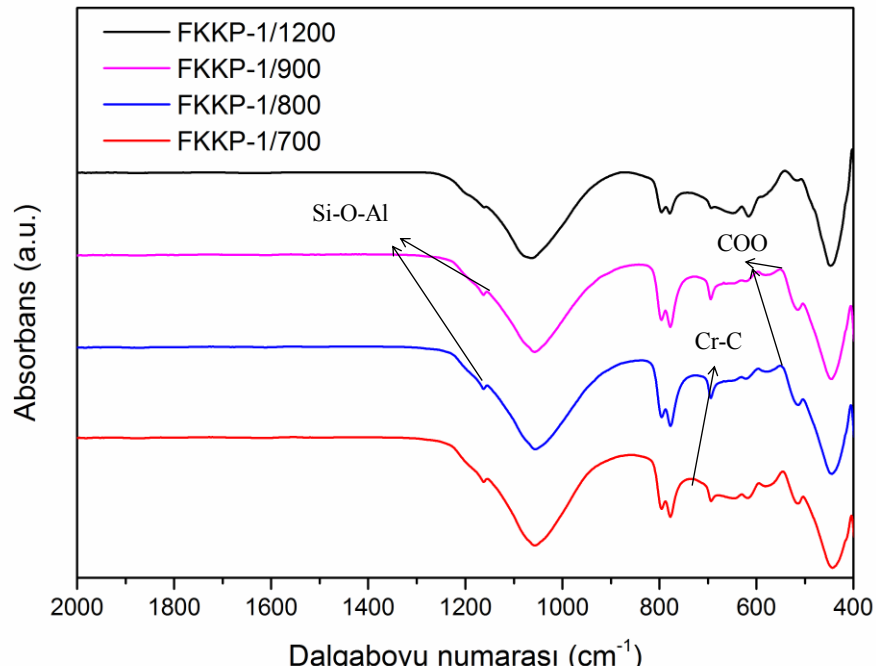


Şekil 6.14. FKDP1 ve FKDP2 numunelerinin 1200°C sıcaklıkta FTIR analiz sonucu.

Şekil 6.14.'de FKDP2 numunesine ait sonuç aynı kalsinasyon sıcaklığında üretilen FKDP1 numunesi ile karşılaştırıldığında FKDP2 kompozisyonu ile hazırlanan pigmentte FKDP1 numunesine kıyasla demir içeriğinin arttığını ve özellikle 700-800 cm^{-1} dalga boyundaki pik şiddetinin belirgin biçimde değiştiği gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak 4 farklı kalsinasyon sıcaklığında FKDP1 numunesine ait ortaya çıkan elementler hemen hemen aynıdır. Ancak bu elementlerin bulunma yüzdeleri kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Özellikle demir elementinin bulunma yüzdesi düşük sıcaklıklarda daha fazladır. Buna bağlı olarak ortaya çıkan renk tonu da FTIR analizlerini destekleyici niteliktedir.

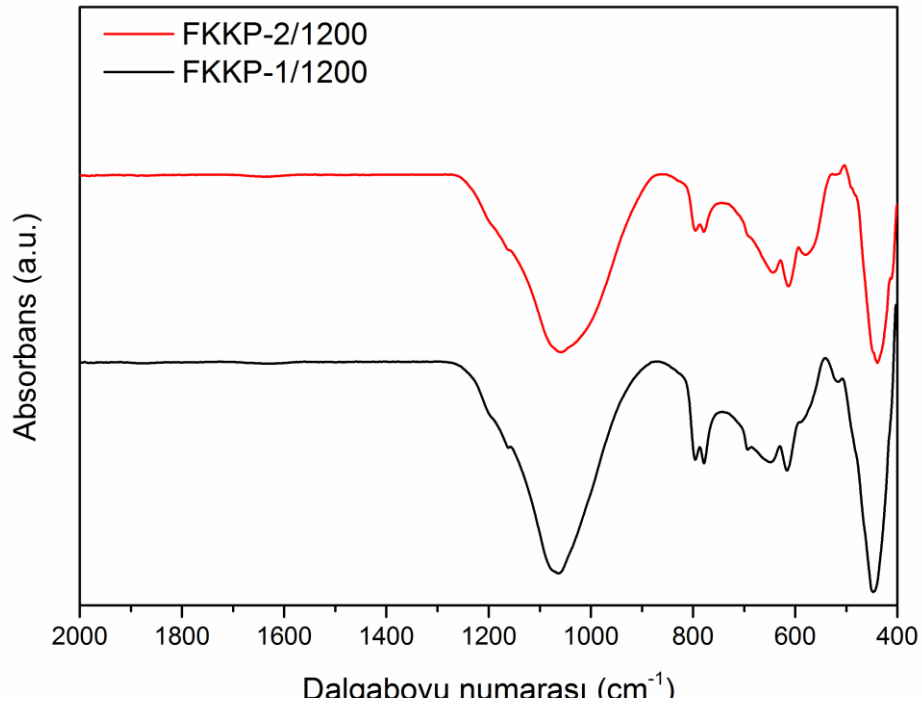
Krom oksitin ilave edildiği çalışmalarda ise FKKP1 numunesine ait sonuçlar Şekil 6.15.'de yer almaktadır.



Şekil 6.15. FKKP1 numunesinin 1200⁰C, 900⁰C, 800⁰C ve 700⁰C sıcaklıkta FTIR analiz sonuçları.

1200⁰C sıcaklık 3 saat süren kalsinasyon ile üretilen pigment için yapılan analiz neticesinde 343,86 cm^{-1} , 447,28 cm^{-1} , 616,00 cm^{-1} , 648,03 cm^{-1} , 778,43 cm^{-1} , 795,65 cm^{-1} ve 1063,93 cm^{-1} dalga boylarında farklı şiddetlerde piklere rastlanmıştır. 800⁰C kalsinasyon sonucunda elde edilen pigmentin Şekil 6.8.'de yer alan FTIR analizi

incelendiğinde $1162,44\text{ cm}^{-1}$, $1056,06\text{ cm}^{-1}$, $795,50\text{ cm}^{-1}$, $777,13\text{ cm}^{-1}$, $694,19\text{ cm}^{-1}$, $578,61\text{ cm}^{-1}$ ve $514,27\text{ cm}^{-1}$ olmak üzere zayıf ve kuvvetli olmak üzere 7 farklı şiddette pike rastlanmıştır. 1000 cm^{-1} dalga boyunun üzerinde Si-O-Si ve Si-O-Al bağlarına rastlanmıştır. Özellikle $500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasında farklı şiddetlerde sayıca fazla piklerin görülmesi C-O arasında çok sayıda titreşimin meydana geldiğini düşündürmektedir. Ayrıca Cr içeriği dolayısıyla Cr-Si-O elementleri farklı yapıların meydana geldiği düşünülmektedir. 700°C sıcaklıkta kalsine edilmiş pigmentin öne çıkan bantları $1162,38\text{ cm}^{-1}$, $1056,33\text{ cm}^{-1}$, $795,60\text{ cm}^{-1}$, $777,42\text{ cm}^{-1}$, $693,52\text{ cm}^{-1}$, $646,84\text{ cm}^{-1}$, $617,87\text{ cm}^{-1}$, $581,70\text{ cm}^{-1}$, $514,41\text{ cm}^{-1}$, $342,37\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında meydana gelmiştir. Bu numunede 1200 cm^{-1} dalga boyu üzerinde herhangi pike rastlanmaması O-H, N-H, C-C, C-N gibi grupların yer almadığını göstermektedir.



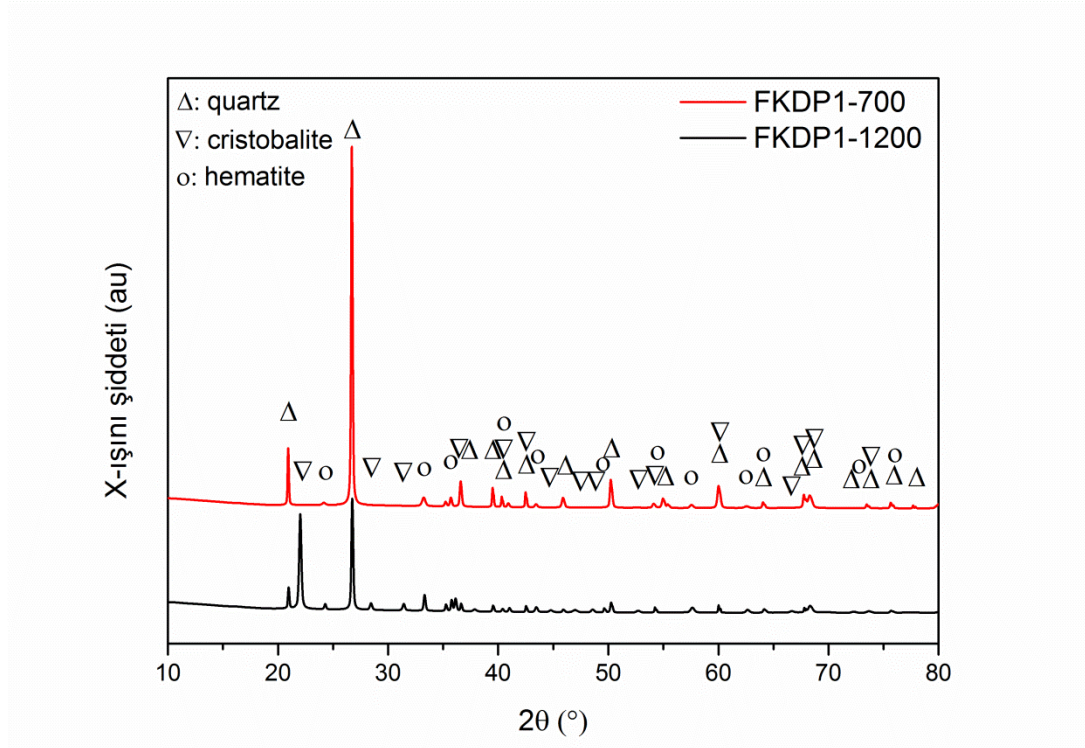
Şekil 6.16.FKKP1 ve FKKP2 numunelerinin 1200°C sıcaklıkta FTIR analiz sonucu.

FKKP2 numunesinin 1200°C sıcaklıkta kalsinasyonu ile meydana gelen pigmentin FTIR analiz sonucunda en yoğun piklerin gözlemlendiği dalga boyları $1057,28\text{ cm}^{-1}$, $776,68\text{ cm}^{-1}$, $643,76\text{ cm}^{-1}$, $613,32\text{ cm}^{-1}$, $579,58\text{ cm}^{-1}$, $439,36\text{ cm}^{-1}$ ve $388,79\text{ cm}^{-1}$ 'dir. Aynı kalsinasyon sıcaklığında elde edilen FKKP1 ve FKKP2 numuneleri kıyaslandığında

500-700 cm^{-1} dalga boyu aralığında pik şiddetinin belirgin ölçüde değiştiği tespit edilmiştir.

6.4.3. XRD analizleri

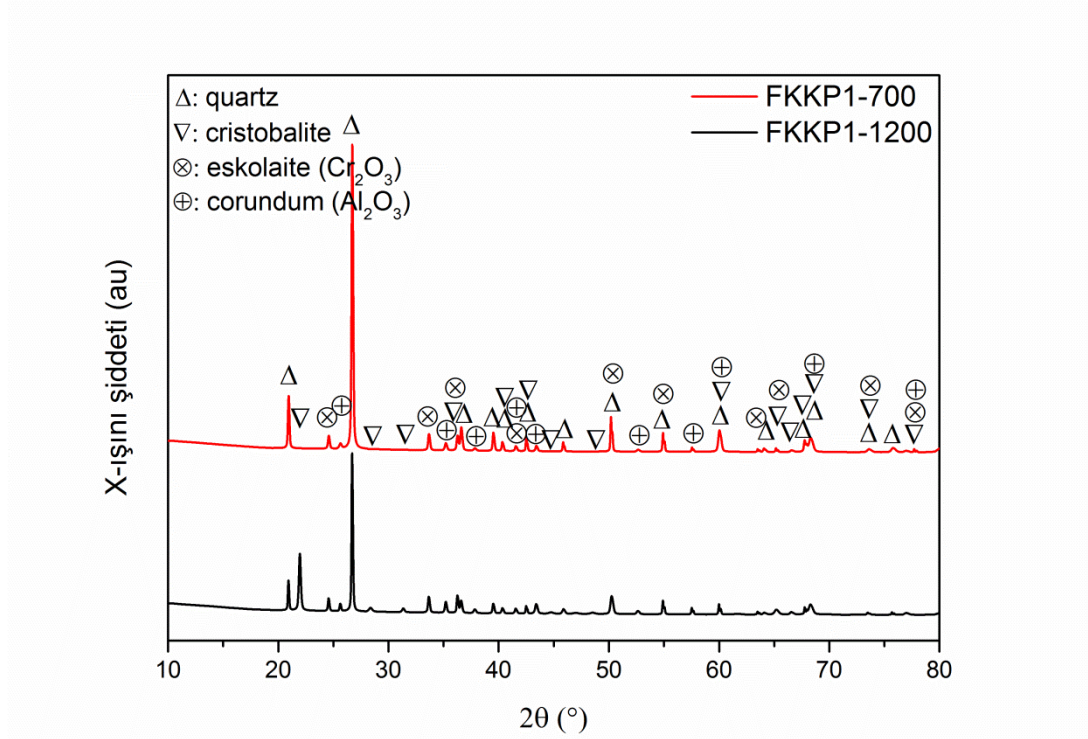
FKDP1 ve FKKP1 numunelerinin karakterizasyonu için XRD analizi yapılmıştır. 700 ve 1200°C sıcaklıkta kalsine edilerek oluşturulan pigmentlerden FKDP1 numunesine ait sonuçlar Şekil 6.17’de yer almaktadır.



Şekil 6.17. FKDP1 numunesinin 1200°C ve 700°C sıcaklıkta XRD analizi.

XRD analiz sonuçlarına göre A numunesi her iki sıcaklıkta da kuvars, ve hematit fazlarında belirgin piklere rastlanmıştır. 700°C sıcaklıkta üretilen pigmentin XRD grafiğine bakıldığında en belirgin pikin kuvars fazında meydana geldiği tespit edilmiştir. 1200°C sıcaklıkta üretilen pigmentte ise diğer sıcaklıktan farklı olarak kuvars dışında kristobalit fazında ortaya çıktığı gözlemlenmektedir. Bu durumda yüksek sıcaklıkta malzemenin kristali yapısının kuvarstan kristobalite dönüştüğü öngörülebilir. Ayrıca her iki sıcaklıkta da demir içeriği dolayısıyla hematit fazın oluştuğu tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıklardaki faz geçişleri düşük sıcaklığa oranla daha sık ancak zayıftır. Şekil 6.5 ve Şekil 6.6.’da alınan FTIR sonuçları da bu durumu desteklemektedir.

FKKP1 numunesinin 700°C ve 1200°C sıcaklıkta kalsine edilmesi ile oluşan pigmentlere ait XRD sonuçları ise Şekil 6.18. 'de yer almaktadır.



Şekil 6.18. FKKP1 numunesinin 1200°C ve 700°C sıcaklıkta XRD analizi.

XRD analiz sonuçlarına göre FKKP1 numunesi her iki sıcaklıkta en yüksek piki kuvars fazında vermiştir. 700°C sıcaklıkta üretilen numunenin XRD grafiği incelendiğinde kuvars fazının yanı sıra eskolaite, korundum fazına da rastlanmıştır. Bu sıcaklıkta ikinci en belirgin pike ise eskolaite fazında rastlanmıştır. 1200°C sıcaklıkta üretilen numune 700°C 'den farklı olarak kristobalite faz da tespit edilmiştir. 1200°C sıcaklıktaki numunenin eskolaite ve korundum içerikleri 700°C sıcaklıkta üretilen numuneye oranla daha zayıftır. Bu da krom içeriğinin değişkenliği ile açıklanabilir. Yukarıdaki sonuçlardan da anlaşılabacağı üzere yüksek sıcaklıkta kısa ve sık aralıklarla faz geçişleri gözlemlenmektedir.

7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Hemen hemen her sektörde yaygın olarak kullanılan pigment yapılarının üretimlerinin oldukça güç ve pahalı olması, çevre ve insan sağlığı açısından bir takım olumsuzlukları beraberinde getirmesi dolayısıyla bu çalışmalarda pigment üretiminde biyokütle atığının kullanılabilirliği incelenmiştir.

Özellikle seramik sektöründe yaygın olarak kullanılan pigment tanecikleri sektörün gelişimi açısından da büyük önem arz etmektedir. Doğal kaynak kullanımı ile üretilen seramik yapılar oldukça yüksek sıcaklıklarda pişirildiklerinden bu sıcaklıklarda kararlı yapı gösterecek, ekonomik, çevre ve insan sağlığını tehdit etmeyecek niteliklerde pigmentlerin kullanımına ihtiyaç duymaktadırlar. Bu ve bunun gibi pek çok etmen göz önüne alındığında özellikle ülkemiz için alternatif pigment üretim yöntemleri ve pigment hammaddelerinin araştırılması, incelenmesi seramik sektörü adına hayati önem taşımaktadır.

Biyokütle atığı olarak kalorifik değerinin yüksek olması, yapısındaki elementlerin içeriği ve bitkisel kökenli pek çok kişisel bakım ürününde kullanımı dolayısıyla fındık kabukları kullanılmıştır.

Söz konusu kullanılacak kabuklar başlangıçta üretim kolaylığı sağlanabilmesi adına kül haline getirilmiştir. İlk olarak oluşan fındık kabuk külleri kuvars ve zirkon mineralleri ile farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş ve duvar karosu sır bünyesine ilave edilerek seramik fırınlarda pişirilmiştir. Ne yazık ki her iki mineralinde ayrı ayrı kullanıldığı bu ilk durumda beklenen renk verici etkiye rastlanamamıştır.

Tek başına fındık kabuğu külü ve kuvars minerali ile elde edilen pigmentin yüksek sıcaklıklarda renk verici etkisi olumsuz sonuçlanmıştır. Bu nedenle bu karışımlara düşük miktarlarda sırasıyla demir oksit ve krom oksit ilave edilerek üretilen pigmentlerin sır bünyesi içerisinde renk verici etkileri tespit edilmiş ve aynı zamanda XRD, EDX ve FTIR analizleri ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Farklı kompozisyonlardaki fındık kabuğu külü ve kuvars mineraline demir oksit ilave edilerek yapılan çalışmalarda kalsinasyon ve öğütme süresi sabit tutularak, farklı kalsinasyon sıcaklıklarında üretilen pigmentlerin renk verici etkileri tespit edilmiştir. Bu

çalışmada kalsinasyon sonrasında kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak kırmızı-turuncu tonlarında pigmentler elde edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça bünyesindeki silis miktarının da etkisi ile rengin kırmızıya dönüştüğü gözlenmiştir. Yapılan analizlerde bu tespiti doğrulamıştır. Demir oksit ilaveli bu çalışma, oluşan rengin kararlılığını ve doğruluğunu tespit etmek amacıyla endüstriyel denemeye tabi tutulmuştur. % 3 oranında çift pişirim duvar karosu sırina ilave edilerek 1060⁰ C sıcaklıkta 30 dakika endüstriyel seramik fırınlarda pişirilmiştir. Pişirim sonrasında oluşan pigmentin kararsız ve uçucu özellikte olduğu tespit edilmiştir.

Bir diğer çalışma ise kuvars minerali ve fındık kabuğu küllerine krom oksit ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Aynı şekilde bu çalışmada da kalsinasyon ve öğütme süreleri sabit tutularak farklı kalsinasyon sıcaklıkları denenmiştir. Kalsinasyon sonrasında oluşan pigmentlerin sıcaklığa bağlı olarak farklı yeşil tonlarını aldığı belirlenmiştir. Üretilen pigmentlerin endüstriyel alanda kullanımını tespit etmek için duvar karosu sırina % 3 oranında ilave edilerek öğütülmüştür. 1060⁰ C sıcaklıkta 30 dakika kadar seramik fırında pişirilen karolarda kararlı yeşil tonları gözlenmiştir. Oluşan bu renkli karoların renk ölçüm cihazı yardımıyla renk verici etkileri belirlenmiştir. L*a*b* olarak ifade edilen bu değerlerden yola çıkılarak yüksek kalsinasyon sıcaklığında üretilen pigmentin a değerinde fark edilir bir artış olduğu bu da daha koyu yeşil renginin oluşumuna neden olmuştur.

Sonuç olarak yapılan tüm bu çalışmalardan yola çıkılarak pigment üretiminde biyokütle atığı kullanımının pigment üzerinde bir olumsuz yaratmayacağı tespit edilmiştir. Ancak fındık kabuğu külü tek başına her ne kadar kalorifik değeri yüksek, mineral içeriği fazla da olsa yüksek sıcaklıklara dayanıklı renk verici, endüstriyel kullanıma uygun pigmentlerin elde edilmesinde yetersiz kalmıştır. Olumlu sonuçlara ancak metal oksit katkılarının ilave edilmesi ile ulaşılabilmektedir.

Elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında yapılması önerilen çalışmalar şu şekilde sıralandırılabilir:

- Farklı biyokütle atıkları kullanılarak pigment bünyesinde kullanılabilen metal iyonlarını azaltmak amacıyla ekonomik, kararlı yapıda pigmentler sentezlenebilir,

- Biyokütle atıkları ile kuvars ve zirkon minerali dışında inorganik malzemeler kullanılarak pigment üretimine etkisi incelenebilir,
- Biyokütle kullanımını amaçlayan daha düşük sıcaklıklara dayanabilen pigmentler sentezlenebilir.

KAYNAKLAR

- Özel, E., “Seramik Pigmentlerin Üretimi, Karakterizasyonu ve Uygulaması”, Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir (2004).
- Gündüz G., “Boya Bilgisi”, *Ümit Ofset Matbaacılık*, Orta Doğu Teknik Üniversitesi.
- Tanışan, B., “Fe-Cr Siyah Pigment Üretiminde Ferrokrom Kullanımı”, *OGÜ Mühendislik Mimarlık Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 23(2):53-65 (2010).
- Gazulla, M.F., Gomez, M.P., Barba, A. And Orduna, M., “Chemical and Phase Characterisation of Ceramic Pigments”, Doktora Tezi, *Instituto de Tecnologia Ceramica*, Spain (2006).
- Kimya Mühendisleri Odası, “7. Uluslar arası Boya ve Yardımcı Maddeler Sanayi Kongresi”, *Euromat Entegre Matbaacılık A.Ş.*, İstanbul (2008).
- Zollinger, H., “Color Chemistry”, *Wiley-VCH*, İsviçre (2003).
- Stoyanova, T., Ocana, M., Carda, J., “Brown Ceramic Pigments Based on Chromium(III)-doped Titanite Obtained by Spray Pyrolysis”, *Dyes and Pigments*, 79:265-269 (2008).
- Bondioli, F., Manfredini, T., Siligardi, C., Ferrari, A.M., “A New Glass-Ceramic Red Pigment”, *Journal of the European Ceramic Society*, 24:3593–3601 (2004).
- Özel, E., Turan, S., “Production of Colored Zircon Pigments from Zircon”, “Seramik Pigmentlerin Üretimi, Karakterizasyonu ve Uygulaması”, *Journal of the European Ceramic Society*, 27:1751–1757 (2007).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Prim, S.R., Folgueras, M.V., Lima, M.A., Hotza, D., “Synthesis and Characterization of Hematite Pigment Obtained from a Steel Waste Industry”, *Journal of Hazardous Materials*, 192:1307–1313(2011).
- Costa, G., Della, V.P., Ribeiro, M.J., Oliveira, A.P.N., Monros, G., Labrincha, J.A., “Synthesis of Black Ceramic Pigments from Secondary Raw Materials” *Dyes and Pigments*, 77:137-144 (2008).
- Yılmaz, İ., “ Renk Sistemleri, Renk Uzayları ve Dönüşümler”, *Selçuk Üniversitesi Jeodezi ve Fotogrametri Mühendisliği Öğretiminde 30. Yıl Sempozyumu*, Konya (2002).
- T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, “Pigmentler”, Ankara (2003).
- Özel, E., Turan, S., ““Design, Synthesis and Characterisation of New Ceramic Pigments Obtained by Industrial by products with Insight into Dissolution Mechanisms and Kinetics into Different Traditional Ceramic Products”, Eskişehir (2008).
- Yıldız, Y., “Seramik Boyalarının Üretiminde Uygulanan Teknikler ve Bunların Boya Özelliklerinin Üzerindeki Etkileri”, Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul (1993).
- Dondi, M., Matteucci, F., Cruciani, G., “Zirconium Titanate Ceramic Pigments: Crystal Structure, Optical Spectroscopy and Technological Properties”, *Journal of Solid State Chemistry*, 179:233–246(2006).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Selvaraj, M., Palraj, S., Maruthan, K., Venkatachari, G., “Physico-chemical Properties of Ceramic Pigments for High-temperature Application”, *Progress in Organic Coatings*, 62 :326–330 (2008).
- Munoz, R., Maso, N., Julian, B., Ma´rquez, F., “Environmental Study of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ Green Ceramic Pigment Synthesis”, *Journal of the European Ceramic Society*, 24:2087–2094(2004).
- Nassau, K., “The Origins of Colour in Minerals”, *American Mineralogist*, 63:219-229(1978).
- Richerson, D.W., “Modern Ceramic Engineering 2th ed.”, *Marcel Dekker Inc.*, USA (1992).
- Çelik, M., Karakaya, N., “Sistematik Mineroloji”, *Lal Kitap*, Konya (1998).
- Eppler, R.A., “Glazes and Glass Coatings”, *A.M. Ceramic Soc.*, Westerville (2000).
- Nassau, K., “The Physics and Chemistry of Color:fiften Causes of Color”, *John Wiley&Sons*, USA (2001).
- Atkinson, A., Doorbar, J., Segal, D.L., White, P.J., “Sol-gel Ceramic Pigments”, *KeyEng. Mater.*, (1998).
- Türkcan, S., “Boya”, (1970).
- Çapoğlu, A., “Seramik Sırları Ders Notları”, (2003).
- Shaw, K., “Ceramic Colours and Pottery Decoration”, *Maclaren and Sons LTD.*, London (1968).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

Kingery, D.,Bowen, H.K., Uhlmann, D.R., “Introduction to Ceramics”, **Wiley Publication**, USA (1976).

Shoyama, M., Hashimoto, K., “ Iron-zircon Pigments Prepared by the Sol-gel Method”, **J. Ceramic Soc.**, Japan (1999).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Cansu BALLI
Doğum Yeri ve Tarihi : Zonguldak / 1986



Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Gazi Üniversitesi – Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce, Almanca
Bilimsel Faaliyetleri : 7. Ulusal Öğrenci Seramik Kongresi /Poster Sunumu

İş Deneyimi

Stajlar : Ereğli Demir Çelik Fabrikaları T.A.Ş.
Bolu Çimento
Çalıştığı Kurumlar : Bien Yapı Ürünleri A.Ş.

İletişim

Adres : Hürriyet Mah. Meşelik Cad. Atasev Apartmanı/BİLECİK
Tel : 05412810723
E-Posta Adresi : cansu.balli@gmail.com

Tarih:04/12/2014