

MADEN ATIKLARININ SÜRDÜRÜLEBİLİR MANYETİK PİGMENT OLARAK TEKSTİL SEKTÖRÜNE GERİ KAZANIMI

Ecehan Aygül GÖNÜL¹, Birgül BENLİ^{2*}

¹ İstanbul Bilgi Üniversitesi, Uygulamalı Bilimler Yüksekokulu, Moda Tasarımı Bölümü, 34440, Türkiye,

ORCID No : <http://orcid.org/0000-0001-6720-3740>

² İstanbul Teknik Üniversitesi, Nanobilim ve Nanomühendislik Yüksek Lisans Programı & Maden Fakültesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü, 34469, Maslak, Türkiye,

ORCID No : <http://orcid.org/0000-0001-7386-5003>

Anahtar Kelimeler

Doğal Pigmentler
Demir Oksit
Asit Maden Drainajı
Geri Dönüşüm
Sürdürülebilir Boya

Öz

Tekstil Endüstrisinin gün geçtikçe artan tüketici sayısı ile çevreye verdiği zararda artmaktadır, bu zararın en büyük sebeplerinden biri ise kullanılan sentetik boyalardır. Bu boyalara alternatif olarak doğal pigmentlerin kullanımı hem insan sağlığı hemde çevre açısından önemli olacaktır. Bu çalışmada, sentetik boyalara alternatif olarak çeşitli renk ve manyetik özelliklere sahip demir oksit esaslı pigmentler incelendi. Manyetik pigmentlerin geliştirilmesinde eski maden sahasından alınan asidik maden drainajından yararlanıldı. Stabiliteyi artırmak için, yerinde sentez esnasında ortama % 3 kil (sepiolit ve halloysit) katılarak kompozit yapılar hazırlandı. Bu yapılarda dijital baskılara uygun olması için manyetik duyarlılık arandı. Halloysit katkılı numunelerin manyetik özelliklerinin bir miktar azaldığı gözlenirken, Sepiyolitli numuneler manyetik özelliklerini korumuşlardır. Pigmentlerden elde edilen renkler RGB (Red Green Blue) renk değişkenliği testlerine tabi tutularak, renk değerleri onaltılık biçime işlenerek dönüştürüldüğünde kırmızımsı toprak tonundan koyu siyaha kadar pigmentlerin renginin derinleştiği görülmüştür. Renk kartelasında en kırmızı renk #4a0f07, en açık sarı #783c00 ve en siyah renk #1b100c ile sırasıyla halloysit, sepiyolit ve kilsiz edilmiştir. Böylece, farklı renklerde ve manyetik özelliklerde pigmentlerin üretiminde, terk edilmiş ve çevreye zarar verebilecek maden atıklarının ikincil bir kaynak olarak değerlendirilebileceği görülmüştür.

RECOVERY FROM MINEFIELD WASTES TO THE TEXTILE SECTOR AS SUSTAINABLE MAGNETIC PIGMENTS

Keywords

Natural Pigments
Iron Oxides
Acid Mine Drainage
Waste Treatment
Sustainable Colorants

Abstract

With the increasing number of consumers of the Textile Industry day by day, one of the biggest causes of the environmental damage it creates is synthetic dyes. The use of natural pigments as an alternative to these dyes will be important for both human health and environmental use. In this study as an alternative to synthetic dyes, iron oxides with various colors and magnetic effects were investigated. In order to increase their stability, composite structures were prepared by adding 3% clay (sepiolite and halloysite) to the in-situ synthesis solution medium. Magnetic sensitivity was sought in these structures to be suitable for digital printing. It has been observed that the magnetic properties of halloysite decreased however no such behavior was found in sepiolite-based structures. The colors obtained from the pigments were subjected to RGB (Red Green Blue) color variability tests and experimentally converted into hexadecimal form. While it was observed that the magnetic properties of the Halloysite-added samples slightly decreased, the Sepiolite samples preserved their magnetic properties. The colors obtained from the pigments were subjected to RGB (Red Green Blue) color variability

* Sorumlu yazar; e-posta : benli@itu.edu.tr



Bu eser, Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) hükümlerine göre açık erişimli bir makaledir.

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

tests, and when the color values were converted into hexadecimal form, it was observed that the color of the pigments from reddish earth tone to dark black became deeper. In the color chart, the reddest color # 4a0f07, the lightest yellow # 783c00, and the blackest color # 1b100c were halloysite, sepiolite, and clay-free, respectively. Thus, in the production of pigments with different colors and magnetic properties, it has been seen that abandoned and environmentally damaging mine wastes can be used as a secondary source.

Araştırma Makalesi		Research Article	
Başvuru Tarihi	: 01.12.2020	Submission Date	: 01.12.2020
Kabul Tarihi	: 05.04.2021	Accepted Date	: 05.04.2021

1. Giriş

Kil ve mineral bazlı pigmentler yüzyıllardır renklendirici boyalar olarak çeşitli toplumlar tarafından kullanılmıştır. Eski ve modern sanatçılar tarafından sıklıkla toprak pigmentleri olarak adlandırılan bu renklendiriciler genellikle demir oksihidroksitten meydana gelir ve değişik miktarlarda demir (Fe^{+3} veya Fe^{+2}), oksijen (O) ve hidrojen (H) oluşan doğal yapıllı mineraller içerir (Cornell ve Schwertmann, 2003). Demir açısından zengin oksitler, mağara resimleri, kıyafet boya ve insan dövmele dâhil olmak üzere birçok tarih öncesi toplumlar tarafından kullanılmıştır. Günümüzde Afrika, Amerika, Güney Amerika ve Avustralya' deki pek çok kabile ve toplumda geleneksel olarak saç şekillendirme, yüz ve vücut boyamada güneşten korunma, geç ve statü göstergesi ile estetik amaçlı uygulanmaktadır.

Yeryüzündeki en yaygın minerallerden biri olan Demir oksitler, farklı kıtalarda farklı medeniyetler tarafından MÖ 75.000'den beri pigment olarak kullanılmıştır (Bu, Cizdziel ve Russ, 2013). Turuncudan kahverengiye kadar değişen bir renk skalasına sahip olan demir oksitler, tarihin bilinen en eski rengi olan Kırmızı Okre hazırlamada da kullanılmıştır. Zira Okre, içerisinde renkli demir oksit bileşiklerini içeren doğal kil yapılarından hazırlanan pigmente verilen isimdir. Tekstilde renklendirici boyalar olarak bilenen en eski kullanımı, aynı zamanda demir oksit pigmentlerinin günümüze ulaşan en eski kanıtı olan Türkiye'nin Güney Anadolu Platosu üzerinde bulunan, Çatalhöyük'teki büyük Neolitik antik kenti yerleşimde bulunmuştur (Hürriyet Daily News, 2014).



Şekil 1. Çatalhöyük'ten Kırmızı Okre Boyalı Keten Bezi (Hürriyet Daily News, 2014).

Okre ile yaygınlaşan mineral renklendiricilerin yanı sıra, doğadan bitki çiçek, kök ve meyvelerden elde edilen çok sayıda boyarmaddeler pamuk, ipek ve yün gibi doğal

liflerin boyanmasında kullanılmıştır (Ayele, Tesfaye, Alemu, Limeneh ve Sithole, 2020). Buna karşın, günümüzün en popüler pigmentlerinin azo boya gibi sentetik pigmentler olduğunu görmekteyiz. Pek çok endüstri gibi tekstil endüstrisinde de kullanılan bu kimyasallar ciltte kolayca emilerek dermatit ve solunum yolu hastalıklarından başlayarak tümör ve meme kanserine kadar çeşitli alerjik reaksiyonlara ve sağlık etkilerine neden olabilirler (Brüschweiler ve Merlot, 2017).

Bu boya başka bir büyük etkisi ise çevreye verdiği hasardır, yalnızca bir tişörtün boyanması için en az 16 ile 20 litre civarında su gerekmektedir (Trusted Clothes, 2016). Kullanılan suyun tüketimi ile sentetik boyalardan çevreye yayılan olumsuz etkiler, ancak doğal boya kullanımı ile eko-tekstillerle engellenebileceği T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın sektöre yönelik ÇED Rehberinde yer almaktadır (Solguntekin, 2014).

Boya yarattığı en büyük endişelerden biri de, suya giren güneş ışığının soğurulması ve yansımalarıyla beraber algerin fotosentetik aktivitesinin azaltmasıdır. Yaşamını yitiren algerin iskeletleri dibe çökerek, dip kayalarla karışmaktadır. Canlılara besin sağlama algerin zarar görmesi besin zincirinin bozulmasına yol açarak, su kaynaklarındaki ve çevresindeki her organizmayı etkilemektedir (Cai, Liang, Ning, Lai ve Li, 2020).

Boya tekstil endüstrisinde giderek artan bir çevresel sorun olduğu kadar madencilik alanında Asit Madeni Drenajı (AMD) da gün geçtikçe artan bir problemdir. Gerek üretim esnasında ve gerekse kontrolsüz bir maden atık sahasında pirit (FeS_2) gibi sülfürlü mineraller suyla ve oksijenle temasta kalabilir, bu durumda ise oksidasyon ve hidroliz reaksiyonları sonucunda sülfürik asit (H_2SO_4) ve serbest hidrojen iyonları (H^+) üreterek suyu asitleştirebilir. Bu asidik maden suları temas ettiği her kayacı çözerek geçtiği formasyonların yapısına bağlı olarak ağır metal içeriği yüksek drenaj çözeltilerini oluşumuna yol açarlar. Drenaj çözeltileriyle ilişkili yüksek pH ve yüksek metal konsantrasyonlarının kombinasyonu, ekosistemler ve özellikle su kaynakları üzerinde ciddi toksikolojik etkilere sahip olmaktadır (Vélez-Pérez ve diğ., 2020).

Türkiye, demir açısından zengin oksitlerin bulunabileceği büyük kömür rezervlerine ev sahipliği

yapmaktadır. Bu küçük ve orta ölçekli madencilik faaliyetlerinden bazıları üretimi durdurmuş ve terk edilmiştir. Uygun rehabilitasyon olmadan bu alanlarda büyük delikler ve bozulmalar gelişmiştir ve oluşmuş asidik sızıntının sulara boşalması zamanla yüksek metal konsantrasyonları biriktirmiştir. Şekil 2' de ülkemizde bu şekilde bozulmuş su birikintisinin görüntüsü farklı açılardan verilmektedir (Yucel ve Baba, 2016). Bu birikintiler ve göletlerden alıcı ortamlara ulaşarak yüzey ve yeraltı sularını kirletebilecek ciddi bir kirlilik kaynağıdır.



Şekil 2. Türkiye'de Kontamine Olmuş Bir Yapay Gölün Panoramik Çekimleri (Yucel ve Baba, 2016).

Bu çalışmada doğal killerden sepiyolit ve halloysit örnekleri kullanılarak sentetik pigmentlere alternatif pigment yapıları geliştirilmiştir. Bu yapıların geliştirilmesinde AMD kaynaklı çözeltilerle demir oksitler sentezlenmiş ve kil yapıları katkılanarak kompozit yapılar oluşturulmuştur. Oluşturulan pigmentlerle ulaşılan renkler ise RGB (Red Green Blue) renk çizergeleri üzerinden gösterilerek renk kartelası çıkarılarak sunulmuştur.

2. Bilimsel Yazın Taraması

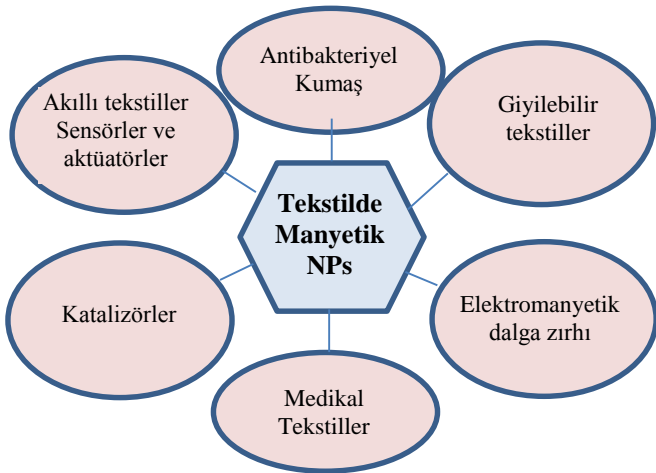
Literatürde demir oksitlerin pigment olarak uygulanmasına yönelik araştırmalar mevcuttur. Ishimitsu (1969) ve He ve diğ. (2010) manyetize kavurma tekniği ile pirit cürufurundan demir oksit konsantresi hazırlamışlardır. Bu ulaşılan konsantrelerden demir oksit pigmentleri elde etmişlerdir. Das, Prakash, Reddy ve Misra (2007) ve Legodi ve Waal (2007) de demir oksitlerden pigment üretmişlerdir. Zheng, Chen ve Huang (2006) demir oksit pigmentleri ile farklı renk skalaları elde edebilmiştir, bu renk skalalarını elde edebilmek için yine pirit cürufurunu yani metalurji atıklarını kullanmıştır. Guidice (2000) demir oksit pigmentlerinin özellikle antikorozyon bariyer kaplamalarda manyetik malzeme ve koruyucu kaplama olarak kullanılabilirliğini öne sürmüştür. Zheng ve Liu (2011) bu pigmentlerin ekonomik ve çevresel olarak kabul edilebilir standartlarda olduğunu başarı ile göstermiştir.

Günümüzde demir oksit pigment pazarı, milyonlarca ton civarındadır ve global inorganik pigment tüketiminin yarısından fazlasını oluşturmaktadır (MM Ltd, 2020). Kırmızı, sarı ve siyah demir oksit pigmentleri, kimyasal stabilite ve düşük maliyetleri ile dikkat çekici bir inorganik pigment sınıfıdır (İlter, 2015). Bu pigmentlerin ışık emme verimini azaltması ve dolayısı ile pigmentlerin ışık altında yaşlanmasını engellemesi onları dış mekan uygulamaları ve kaplamalarda cazip kılmaktadır (Butylina, Martikka ve Karki, 2015).

Demir oksit pigmentlerini sentetik pigmentlerden daha cazip kılan etkenlerin başında, sentetik pigmentlere göre daha basit kimyasal reaksiyonlarda ve oksidasyonla var olması ve doğal olarak topraktan elde edilmesidir. Buna karşılık olarak çoğu sentetik boya petrokimyasallardan ve kömür katranlarından elde edilmektedir. Demir oksitler genellikle düşük akut toksisiteye sahip güvenli gıda pigmentleri olarak kabul edilir. JECFA (Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından ortaklaşa yönetilen uluslararası bir bilimsel uzman komitesi), kabul edilebilir günlük demir oksit alımını 0,5 mg / kg vücut ağırlığı / gün olarak belirlemiştir (JECFA, 1980). Buna kıyasla sentetik pigmentler yutmaya güvenli değildir.

Metal tabanlı yapılandırılmış nanopartiküller, manyetik özelliğe sahip sıfır boyutlu inorganik malzemelerdir. Metallerin işlenemez, ağırlığı fazla, maliyeti yüksek olmasına rağmen manyetik nanopartiküllerin ise kolayca manüple edilebilir ve şekillendirilebilir olduğu, üretilen kumaşların dikilebilir ve katlanabilirliği ile kanıtlanmıştır (Shahidi, 2021). Bu nanopartiküller, tekstil fiberleriyle biraraya getirildiklerinde ister kaplanabilirler, istenirse nanokompozit matrisi içinde yapıya katkılanırlabilirler, böylece elektrospun nanofiberler yani dokumasız tekstiller gibi 3 boyutlu yapıların yanı sıra özel makas veya katlanacak şekilde kolayca manüple edilebilir ve şekillendirilebilir.

Demir yapılarla (Şekil 3) pek çok tekstil kumaşını hazırlamak mümkündür. Manyetik tekstiller hazırlamanın bir diğer yolu ise 3D yazıcılarla baskı ve ferromanyetik filamanlarla yapılabilir. Kullanılan manyetik tozun kumaşın performansını etkilemediğini, ancak kumaşın aşınma kabiliyeti üzerinde önemli etkisinin olduğunu söyleyebiliriz (Ehrmann ve Blachowicz, 2016).



Şekil 3. Su Arıtımı Dışında Tekstil Sektöründe Nanopartiküller (NPs)

3. Yöntem

3.1. Materyal

Doğal killerden Sepiyolit ve Halloysit örnekleri Türkiye'den Tolsa, Ltd. ve ESAN Ltd.' den temin edilmiştir. Hidrate magnezyum silikat olan sepiyolit, $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$ formülüne sahip iken, halloysit ise $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ formülünde alüminasilikat yapılarıdır. Her ikisi de fiber yapıları doğal killer olup, öncelikle laboratuvar ortamında kademeli proseslere tabi tutularak saflaştırılarak zenginleştirildi. Dolgu malzemesi olarak bu killerden hazırlanan modifiye kil yapıları kullanıldı.

Demir bazlı sentetik konsantreler, demir bazlı AMD çözeltisi, demir sülfat heptahidrat ve demir klorür heksahidrat tuzlarından ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ve $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) hazırlandı. Eski terk edilmiş maden sahasından alınan AMD çözeltisi ile karıştırılmıştır.

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, NaOH ve NH_4OH gibi analitik saflıkta kimyasallar ve tüm çalışma boyunca çift distille su kullanıldı.

Bu çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

3.2. Modifiye kil yapılarının hazırlanması

Ayrı ayrı saf su ile yıkanıp kurutulmuş killerin ileri zenginleştirilmesinde, önceki bir çalışmadan (Benli, 2014) yararlanılmıştır. Kısaca killere uygulanan kademeli saflaştırma yöntemi şöyledir; yüksek hızlı bir karıştırıcı yardımıyla %3 ağırlıkça katı oranında, suda yaklaşık 12.000 rpm'de 2 dakika boyunca karıştırma ardından, minimum 2.600 rpm'de santrifüjleme sonrasında çökelmiş yapıların süzülmesi ve üst kısmın yeniden hacmi kadar su ilavesiyle üstteki prosedürün tekrarlanması, kademeli karıştırma, santrifüjle çöktürme, sedimentasyon, ve ayırma işlemleri sonunda

ele geçen yapıların $80^\circ C$ 'de 12 saat boyunca kurutulması sağlandı.

3.3. Demir oksit sentezi

Fe_3O_4 'ün hidrotermal sentezi için, stokiometrik olarak hesaben yarı yarıya AMD çözeltisi ve sırasıyla ferrik iyon ve demir iyonu demir kaynağı olarak kullanıldı. Fe_3O_4 sentezi için Fe^{+3}/Fe^{+2} molar oranı bir olarak tutuldu. Tipik sentezde, ferrik ve ferröz iyon kaynakları 100 mL deiyonize su içinde çözüldü. Bir termokulp kontrollü manyetik karıştırıcı yardımıyla sabit $60^\circ C$ ' sıcaklıkta ve sabit hızlı karıştırma altında çözelti içine 37,5 mL NaOH (1N) damlalık yardımıyla damlatıldı. Daha sonra 37,5 mL NaOH (5 N) solüsyona yavaşça eklendi ve iki saat karıştırmaya devam edildi. Bu yöntem düşük temp-syn ve 60C kodlu olarak adlandırıldı. Bu solüsyonun üçte biri daha sonraki renk analizinde kullanılmak üzere buzdolabında $+4^\circ C$ sıcaklıkta muhafaza edildi. Geri kalan çözeltiden yüksek sıcaklıkta demir oksit üretimine geçildi. Çözelti bir Teflon astarlı otoklava yerleştirildi. Otoklavlanan çözelti 24 saat $200^\circ C$ 'de etüvde bekletilmiş ve 200C kodu olarak tanımlandı.

Manyetik özellikleri iyileştirmek için ise ortama NH_4OH eklendi. Bu yöntemde, ferrik ve ferröz iyon kaynakları, 60 dakika boyunca $40^\circ C$ 'de sabit karıştırma altında 150 mL deiyonize suda ayrı ayrı çözüldü. Bir araya getirilen demir çözeltilerine 30mL NH_4OH (% 26 ağırlıkça) damlalıkla 1 saat boyunca damlatılarak, ardından da karıştırma şartlarında 2 saat boyunca $60^\circ C$ sabit sıcaklıkta tutuldu.

Sentezlenen siyah çökeltiler, çözeltiden bir miktarla ile toplandı ve birkaç kez damıtılmış su ile yıkandı ve gece boyunca $200^\circ C$ 'de ve ardından 2 saat boyunca $600^\circ C$ 'de kurutuldu.

3.4. Kil ilaveli demir oksidin yerinde sentezi

Demir oksit sentezi yöntemlerine benzer olarak, NaOH veya NH_4OH damlatmadan sadece kil ilavesi yapılarak kompozit partiküller hazırlandı. Ferrik klorür çözeltisinin hazırlama aşamasında karıştırma ortamına saflaştırılmış doğal kilden hazırlanan modifiye killeri (sepiyolit veya halloysit) eklendi. Eşit kütle oranları hesaplandı ve nihayetinde, NaOH yönteminde, 7,5 g kil, NH_4OH yönteminde ise 3 g kil ilave edildi.

3.5. Renk Değişkenliği Testleri

Renk değişkenliği testleri standart RGB değerleri kullanılarak değerlendirildi. RGB renk modeli, renkli görüntü üretme teknolojisinde ağırlıklı olarak televizyonlar ve bilgisayarlar gibi elektronik sistemlerde kullanılır. Standart RGB değerleri sayesinde üç ana renk kullanılarak, geliştirilen renk modeli sayesinde, boyalar veya fosforlar gibi renk öğeleri ve bunların tepkileri standardize edildi, böylece üreticiden

üreticiye ve hatta bazen aynı cihazda farklılık gösteren renk bileşenlerinin tamamen cihazdan bağımsız olarak algılanması sağlandı.

Testler için 12 megapiksel, f/1.8 kamera kullanıldı ve örneklerin görüntüleri uygulamadan 24 saat sonra çekildi. Resimler daha sonra, görüntü işleme yazılımı yardımıyla RGB değerleri onaltılık biçime işlenerek dönüştürüldü.

3.6. Manyetik duyarlılık Testleri

Çalışmada, düşük ve yüksek manyetik duyarlılığı test etmede, 9.000 ve 22.000 Gauss çekim kuvvetlerinde 32 cm çaplı ve kulplu, çubuk mıknatıslar kullanıldı. Numune üzerine değiştirilerek, duyarlılık tespit edildi. Şekil 4.b ve 4.d' de mıknatıslar ve duyarlı taneler görülmektedir.

4. Bulgular

AMD ilaveli demir çözeltilerinden yaş ayırma işlemi ve demir oksit pigmentlerinin kurutma sonrası üretim aşamaları Şekil 4'de görülebilir. Sentezlenen demir oksit pigmentlerinde manyetik hassasiyet aranmıştır. Zira söz konusu manyetik pigmentle boyanmış kumaşlardan hazırlanan manyetik hassasiyeti yüksek yapılar, güvenlik, tekstil, sanat ve mimarlık endüstrilerinde birçok avantajla çalışılabilir. Bu pigmentlerle boyanan tekstiller, insanların her gün kullandığı elektrikli cihazlara kolayca dahil edilebilen yüksek teknoloji ürünü manyetik kumaşlar olarak işlev görebilir. Manyetik pigmentler, fotokopi ve lazer yazıcılarda toner pigmentleri olarak kullanılabilir ve banknotların yanı sıra tekstillerin basılması gibi özel baskılarda uygulama alanı bulabilir (Pfaff, 2017). Susuz baskı teknolojileri, tekstil boyamada giderek yaygınlaşan çevreci uygulama olarak eko-tekstillerde ve/veya tekstil endüstrisinde teşvik edilen uygulamaların başında gelmektedir.



Şekil 4. (a) Pigmentin Öğütülmesi, (b) Mıknatıs Çubukla Manyetik Özelliklerinin Öğütme Sonrası Kontrol Edilmesi, (c) Kurutulmuş Pigment ve (d) Kurutma Öncesi Mıknatıs Çubuk Kullanılarak Demir Oksidin Çözeltiden Ayrılması

Manyetik özellikler iki farklı biri yüksek biri düşük hassasiyetli olmak üzere mıknatıslar ile test edilmiş ve

bulgular Tablo 1'de verilmiştir. Sonuçlar kil içermeyen demir oksit ile karşılaştırılmıştır. Fe-oksitlerin homojenliklerinin artırılması ve ince tane boyutunun eldesi için öğütülmesi ardından 200 mesh (74 µm) elekten geçirilmiş ve manyetik duyarlılıklarının devam ettiği görülmüştür.

Tablo 1

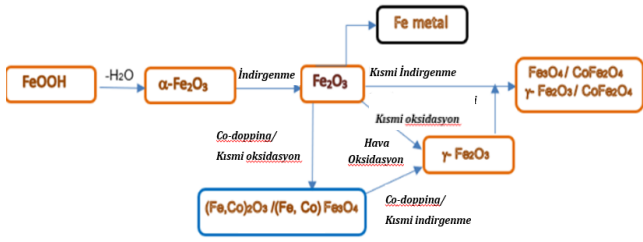
Sentezlenmiş Fe-kil Pigmentlerinin Manyetik Duyarlılık Testi

Örnek	Yüksek	Alçak
Fe-NPs	+	+
Fe-Hal	+	+
Fe-Sep	+	+
Fe-Hal, 200°C	+	+
Fe-Sep, 200°C	+	+
Fe-Hal, 600°C	+	+
Fe-Sep, 600°C	+	-
Fe-Hal, amonyaklı, 200°C	-	-
Fe-Sep, amonyaklı, 200°C	-	-
Fe-Hal, amonyaklı, 600°C	+	-
Fe-Sep, amonyaklı, 600°C	+	-

Sepiyolit karışık pigmentler manyetik stabilitelerini korurken, halloysit ile karışımlar düşük manyetik özelliklerdeki mıknatıslara karşı manyetik hassasiyet belirtisi göstermemiştir. Bunun nedeni, özel adsorban özellikleri veren, lif yönünde içi boş bir kanala sahip, sepiyolit yapısından kaynaklanmaktadır (Benli, Du ve Çelik, 2012). Ayrıca, saflaştırma kademesinde modifiye kil hazırlama işlemlerine tabi tutulmuş doğal yapılar olduğu unutulmamalıdır. Ülkemizin dünyanın en önemli sepiyolit rezervlerine sahip olduğu düşünülürse, çalışmanın neticesinde ulaşılan bulgunun önemi daha anlaşılacaktır.

Kumaşlardaki manyetik hassasiyet güvenlik, tekstil, sanat ve mimari endüstrilerinde birçok avantaj sağlayacaktır. Demir oksitten manyetik pigment üretiminin genel bir görünümü Şekil 5' teki gibidir. Görüldüğü gibi tamamen indirgenme sonrasında, metalik demir yapıları yanı sıra kısmi oksidasyonla üç değerlikli demir nanoyapıları sentezlenebilir. Uygulanabilecek yüzey işlemleri ve nihai nanoyapıların eldesinde, üretim yöntemlerinin önemli olduğu görülmektedir. Halloysit ve sepiyolit yapılarından farklı duyarlılıkta pigmentlerin eldesi ortama ilave edilen kil yapısına bağlı olarak değişmiştir. Manyetik duyarlılığı yüksek yapılarla metalik Fe nanopartikülleri oluşurken,

bazı amonyakla işlem gören kil kompozitlerde kısmi indirgenmenin neticesinde manyetik duyarlılık düşmektedir.



Şekil 5. Demir Oksitten Manyetik Pigmentlerin Üretimi

Düşük manyetik özelliklere sahip pigmentler, RGB Renk Şeması ve Onaltılık sayılara göre daha yüksek Chroma kahverengi renklerin elde edilebileceği görülmüştür. Demir oksit seviyeleri arttıkça ve renk kırmızımsı toprak tonundan koyu siyaha değiştikçe pigmentlerin rengi daha da derinleşmiştir, bu renk paleti Şekil 6'da görülebilir. En koyu siyah renk, manyetik özelliklerde olduğu gibi beklenen şekli ile kil katkısız saf demir oksit partiküllerinden elde edilmiştir. Renk paletinde sarı alt tonları sepiyolit kili ile elde edilirken, halloysit tipi killerde daha kırmızı alt tonlu renkler elde edilmiştir.



Şekil 6. Sentezlenen Fe-kil Nanopigmentlerinin RGB Değerleri ve Renk Kartelası

5. Tartışma

Washington Üniversitesi'ndeki araştırmacılar, parmaklarının ucuna iletken kumaş dikilmiş bir eldiven geliştirmiş, bu araştırmacılar, bir cebe gömülü bir akıllı telefon üzerinde hareket ederken, bir telefon aramasını cevaplamak veya duraklatmak veya müzik çalmak gibi belirli eylemleri kontrol edebilmişlerdir bu icat için kumaşa entegre edilmiş manyetik pigmentleri

kullanmışlardır (Markovich, 2017).

Doğal toprak pigmentleri, her bir tasarımı benzersiz, türünün tek örneği yapan, tekrarlanmazlıkları ve renklerin tekdüze olmamaları nedeniyle bir tasarımcı için benzersiz imkânlar yaratabilir. Tekstil boyamada batık veya dikiş, baskı, şablon, batık vb. dâhil olmak üzere çeşitli yöntemler kullanılabilen, aynı zamanda çevreye olan duyarlılıkları sebebiyle de gündelik hayata uygun pigmentler olarak kullanılabilirler.

6. Sonuçlar

Günümüzde en yaygın kullanılan reklendiriciler sentetik pigmentlerdir, bu pigmentlerin oluşturdukları boyalar çevreye ve insan sağlığına pek çok zararlı etkiler göstermektedir. Bu yüzden sağlığa ve çevreye duyarlı doğal pigmentlerin önemi gün geçtikçe artmaktadır. Aynı zamanda çoğunlukla terk edilmiş kömür madenlerinden meydana gelen asit maden drenajlarında ekolojik endişe yaratmaktadır. AMD'lerin ikincil bir kaynak olarak değerlendirilmeleri hem azaltmak hem de ortamı rehabilite etme amacı ile önemlidir. Bu yüzden çalışmamızda demir kaynağı olarak AMD çözeltilerinden yararlanılmış, bu çözeltinin stabilitesini artırmak için halloysit ve sepiyolit killerinden yararlanılarak doğal inorganik pigmentler elde edilmiştir.

Çalışmalarda kullanılan sepiyolit ve halloysit doğal kil yapıları olup, öncelikle saflaştırma ve fiziksel dağıtımdan geçirilerek sentez ortamına katılmıştır. Özellikle dünyadaki en büyük sepiyolit rezervlerine sahip olan Türkiye için bu bulgu oldukça önemlidir.

Sentez ortamına 1:1 katılan AMD çözeltisinin verimi arttırdığı gözlenmiştir. Böylece, 200 ve 600 C°' lerde iki farklı sıcaklıkta yapılan sentez koşulları sonrası, demir oksitler nanopartikül dispersiyonları ile saflaştırılmış sepiyolit ve halloysit kil yapıları ile stabil, dayanıklı yüksek performanslı, yüksek kroma ve renk doygunluklu pigmentler olarak üretilmiştir. Sentezlenen yapıların tekstil endüstrisinde boya olarak kullanmaya uygun olduğu görülmüştür.

İkincil bir kaynak olarak AMD'lerin kullanılabilirliği vurgulanmış, bu sayede, demir oksitlerin renklendirici olarak kullanılması ile aksi halde terk edilmiş ve çevreye zarar verebilecek maden atıklarının da değerlendirilebileceği bu makalede vurgulanmıştır.

Aynı zamanda sentetik boyalara alternatif olmanın dışında daha üstün gösterdiği manyetik özellikler ile de baskılarda kullanılan boyalarda alternatif olabileceği vurgulanmıştır, bu özellikleri onları tekstil sektörü yanı sıra, otomotiv sektöründen elektronik baskılara dâhil birçok sektöre uygun kılmaktadır. İleride bu pigmentlerin kumaşa entegre edilmesi hakkında çalışmalar yapılmalı ve yalnızca tekstil sektöründe değil bu pigmentlerin manyetik özelliklerinin de farklı

sanayilerde, teknolojik sistemlerde ve yenilikçi ürünlerde kullanılabileceği göz ardı edilmemelidir.

Teşekkür

Yazarlar, çalışmanın yapılmasını İTÜ-BAP, Proje No. MGA-2018-41405 numaralı proje kapsamında destekleyen İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' ne teşekkür ederler.

Araştırmacıların katkısı

Bu çalışmada, Ecehan Aygül Gönül pigment formülasyonlarının geliştirilmesi, renk değişkenliği testleri ve pigmentlerin renk skalasının çıkarılması, makalenin yazımında; Birgül Benli deney tasarımlarının yapılması, numunelerin temini, makalenin genel kontrollerinin yapılması konularında katkı sağlamışlardır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

Kaynaklar

- Ayele, M., Tesfaye, T., Alemu, D., Limeneh, M. ve Sithole, B. (2020). Natural dyeing of cotton fabric with extracts from mango tree: A step towards sustainable dyeing. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 17, 1-8. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100293>
- Benli, B. (2014). Effects of humic acid release from sepiolite on the interfacial and rheological properties of alkaline dispersions. *Applied Clay Science*, 102, 12/2014, 1-7. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.10.004>.
- Benli, B., Du, H. ve Çelik, M.S. (2012). The anisotropic characteristics of natural fibrous sepiolite as revealed by contact angle, surface free energy, AFM and molecular dynamics simulation. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*. 408, 22-31. doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.04.018>.
- Brüschweiler, B.J. ve Merlot, C. (2017). Azo dyes in clothing textiles can be cleaved into a series of mutagenic aromatic amines which are not regulated yet. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 88, 214-226. doi: <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2017.06.012>.
- Bu K., Cizdziel, J.V. ve Russ, J. (2013). The source of iron-oxide pigments used in Pecos river-style rock paints.

Archaeometry, 55 (6) 1088-1100. doi: <https://doi.org/10.1111/arcm.12011>

- Butylina, S., Martikka, O. ve Karki, T. (2015). Weathering properties of coextruded polypropylene-based composites containing inorganic pigments. *Polymer Degradation and Stability*, 120, 10-16. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2015.06.004>
- Cai, H., Liang, J., Ning, X., Lai, X. ve Li, Y. (2020). Algal toxicity induced by effluents from textile-dyeing wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Sciences*, 91, 199-208. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.01.004>
- Cornell, R.M. ve Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. doi: <https://doi.org/10.1080/15440478.2019.1691118>
- Das, B., Prakash, S., Reddy, P.S.R. ve Misra, V.N. (2007). An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. *Resources, Conservation and Recycling*, 50 (1), 40-57. doi: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2006.05.008>
- Ehrmann, A. ve Blachowicz, T. (2016). *Examination of textiles with mathematical and physical methods; Chapter 3: magnetic yarn, fabrics and coatings*. New York: Springer International Publishing.
- He, B.H., Tian, X.K., Sun, Y., Yang, C., Zeng, Y.L., Wang, Y.X., ... Pi. Z.B. (2010). Recovery of iron oxide concentrate from high-sulfur and low-grade pyrite cinder using an innovative beneficiating process. *Hydrometallurgy*, 104, 241-246. doi: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.06.009>
- Centuries-old fabric found in Çatalhöyük. (2014). *Hürriyet Daily News*. Erişim adresi: <https://www.hurriyetdailynews.com/centuries-old-fabric-found-in-catalhoyuk-61883>
- Ishimitsu, A. (1969). Process of obtaining a granular charge for the blast furnace from a pyrite cinder and iron manufacture dust or powdered iron ore, United States Patent. Erişim adresi: <https://patents.google.com/patent/US3615342>
- İlter, M. (2015). *Tekstil Üretimi ve Yardımcı Kimyasallar*. TMMOB Kimya Mühendisleri Odası. İzmir. Erişim adresi: https://www.kmo.org.tr/resimler/ekler/ae5e4a388eea976_ek.pdf
- JECFA. (1980). Twenty-third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, World Health Organization & Food and Agriculture Organization of the United Nations. Evaluation of certain food additives: twenty-third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. [meeting held in Geneva from 2 to 11

- April 1979]. World Health Organization. Erişim adresi: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/41403>
- Legodi, M.A. ve de Waal, D. (2007). The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. *Dyes and Pigments*, 74 (1), 161-168. doi: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.01.038>
- Markovich, M. (2017). A shirt that doubles as your password) UW researchers creating 'high-tech' fabrics, *Komonews*. Erişim adresi: <https://komonews.com/news/local/uw-researchers-creating-high-tech-fabrics-that-can-store-data>
- MM Ltd. (2020). Inorganic Pigments Market by Pigment Type (Titanium Dioxide, Iron Oxide, Carbon Black), Application (Paints & Coatings, Plastics, Inks). End-Use Industry (Building & Construction, Automotive, Packaging, Textiles). Region - Global Forecast to 2024. Erişim adresi: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/inorganic-pigment-market-267172103.html>.
- Pfaff, G. (2017). *Inorganic pigments*. Walter de Gruyter GmbH, Berlin. doi: <https://doi.org/10.1515/9783110484519>
- Shahidi S. (2021). Magnetic nanoparticles application in the textile industry—A review. *Journal of Industrial Textiles*, 50(7), 970-989. doi: <https://doi.org/10.1177/1528083719851852>
- Solguntekin, B. (2014). Çevresel Etki Değerlendirmesi, Sektörel Rehberleri, ÇED Rehberi - Tekstil Fabrikalar. *T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Yayınları*. Erişim adresi: <https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=15572&MevzuatTur=9&MevzuatTertip=5>
- Trusted Clothes. (2016). "Impact of dyes" Trusted Clothes, Erişim adresi: <https://www.trustedclothes.com/blog/2016/06/23/impact-of-dyes/>
- Vélez-Pérez, L.S., Ramirez-Nava, J., Hernández-Flores, G., Talavera-Mendoza, O., Escamilla-Alvarado, C., Poggi-Varaldo, H.M., ... López-Díaz, J.A. (2020). Industrial acid mine drainage and municipal wastewater co-treatment by dual-chamber microbial fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (26), 13757-13766. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.037>
- Yucel, D.S. ve Baba, A. (2016). Prediction of acid mine drainage generation potential of various lithologies using static tests: Etili coal mine (NW Turkey) as a case study. *Environmental Monitoring and Assessment*. 188, 473. doi: <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5462-5>
- Zheng, Y., Chen, M. ve Huang, G. (2006), Preparation of potassium iron blue from pyrite cinders. *Zhongnan Daxue Xuebao (Ziran Kexue Ban)/Journal of Central South University (Science and Technology)*, 37 (2), 252-256. Erişim adresi: https://www.researchgate.net/publication/279710626_Preparation_of_potassium_iron_blue_from_pyrite_cinders
- Zheng, Y. ve Liu, Z. (2011). Preparation of monodispersed micaceous iron oxide pigment from pyrite cinders, *Powder Technology*, 207 (1-3), 335-342. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.11.015>