



Derleme / Review

KALSİTİN YÜZEY MODİFİKASYONU: BÖLÜM II. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ VE KALİTE KONTROL SÜREÇLERİ

SURFACE MODIFICATION OF CALCITE: PART II. CHARACTERIZATION METHODS AND QUALITY CONTROL PROCESSES

Serkan Çayırılı^{a,*}

^a Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Niğde, TÜRKİYE

Geliş Tarihi / Received : 21 Mayıs / May 2019

Kabul Tarihi / Accepted : 11 Aralık / December 2019

Anahtar Sözcükler:

Kaplanmış kalsit,
Karakterizasyon,
Analiz yöntemleri.

Keywords:

Coated calcite,
Characterization,
Analysis methods.

ÖZ

Kalsitin dolgu malzemesi olarak kullanıldığı sektörlerde yapıya uyumluluk ve kazandırdığı avantajlar açısından yüzeyinin modifiye edilmiş (kaplanmış) olması istenmektedir. Hem laboratuvar çalışmalarında hem de endüstriyel ölçekte mikronize kaplanmış kalsit üretimi öncesinde, sırasında ve sonrasında cevheri karakterize etmek için birçok yöntem ve süreç uygulanabilmektedir. Kullanılan bu yöntem ve analizler oldukça faydalı bilgiler sunarken kalsitin kullanım yerinin teknolojik gereksinimine uygun sürecin seçimine, mevcut sürecin sağlıklı bir şekilde kontrolüne ve ar-ge çalışmalarının gerçekleştirilmesine olanak sağlamaktadır. Mikronize kalsitin yüzey modifikasyon mekanizması, kullanılan sistemler ve donanımlar Bölüm I'de aktarılırken, karakterizasyon yöntemleri, kalite kontrol süreçleri ve yapılan çalışmalar bu derleme kapsamında sunulmuştur.

ABSTRACT

In the sectors where calcite is used as filling material, it is desirable to have the surface modified (coated) in terms of compatibility with the structure and its advantages. Many methods and processes can be applied to characterize the ore both in laboratory scale and industrial scale before and after industrial micronized calcite production. These methods and analyzes provide useful knowledge. In addition, they allow the selection of the process appropriate to the technological requirement of usage of calcite, the proper control of the existing process and the realization of R & D studies. Surface modification mechanism of micronized calcite, processes and equipment used are explained in Part I, characterization methods, quality control processes and some of the previous studies are presented in this review.

* Sorumlu yazar / Corresponding author : scayirli@ohu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-3348-6601>

GİRİŞ

Sanayinin birçok alanında dolgu malzemesi olarak kullanılan mikronize kalsitin hidrofilik yapısı, düşük yüzey enerjisi, kolay dağılım karakteri, yüksek homojenizasyon, mukavemet artışı, kimyasal dayanım, organik ortamlara uyumluluk, daha parlak ve düzgün yüzey, daha az kalıp aşınması, makine verimliliklerinde artış gibi avantajlar sağlaması nedeniyle bir yağ asidi ile (genellikle stearik asit) kaplanması yoluna gidilmektedir. Kalsit tesislerinde elde edilen mikronize ürünlerin katma değerinin yükseltilmesi ve özellikle plastik gibi bazı sanayi kollarında kullanılabilmesi için hidrofik (su sever) yüzey yapısının hidrofob (su sevmez) hale getirilmesi zorunluluk arz etmektedir (Uçurum vd, 2015). Polimerler (organik) ile inorganik olan kalsit mineralinin (doğal) yüzey gerilim ve polarite farkı nedeniyle, özellikle plastik veya kompozit üretim sürecinde önemli sorunlar oluşmakta, son ürünlerde topaklanmalar ve buna bağlı olarak kırılabilirliği artırıcı zayıflık noktaları oluşmaktadır. Buna karşın yüzeyi kaplanmış kalsitin kullanılmasıyla son üründe daha iyi mekanik özellik değerleri elde edilmekte, düşük yüzey enerjisi oluşmakta, kolay dağılılabilen, akıcılığı artırılmış ve daha parlak düzgün yüzey oluşumları elde edilebilmektedir (Toraman vd, 2017).

Kalsit ürünleri içinde önemli bir yer tutan ve mikronize kalsit üreten fabrikalar için anahtar ünitelerden biri olan kalsit kaplama, ülkemizde yaygın olarak iki sistemle gerçekleştirilmektedir. Bunlardan biri raymond değirmen sistemi diğeri ise pimli değirmen sistemidir (Uçurum, 2014). Bunların dışında da nadiren kesikli sistemler kullanılmakta, farklı ülkelerde ise geliştirilmiş kaplama sistemleri (rotor değirmen sistemi vb.) ile kaplanmış kalsit üretilmektedir.

Mikronize kalsitin kaliteli ve ihtiyaca göre kaplanması süreç olarak önemli parametreler içerirse de, ürün özelliklerinin ortaya konması, geliştirilmesi ve kalite kontrolünün yapılması da önem arz etmektedir. Kaynaklarda birçok araştırmacı tarafından farklı testler kullanılarak kaplanmış kalsitin ürün özelliklerinin karakterize edildiği birçok çalışma yapılmıştır. Bu testlerin

bazıları ve/veya basitleştirilmiş halleri fabrikaların ar-ge laboratuvarlarında kalite kontrol sürecinde de (hammaddeden başlayarak son ürüne kadar) gerçekleştirilmektedir.

Bu çalışmada, mikronize kaplanmış kalsit üzerinde gerçekleştirilen karakterizasyon yöntemleri ile kalite kontrol süreçleri hakkında bilgiler sunulmuş, bu konuda ar-ge çalışmaları yürüten firmalara ve araştırmacılara fayda sağlayacak bilgilerin aktarılması amaçlanmıştır.

1. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ VE KALİTE KONTROL SÜREÇLERİ

Kaplanmış kalsit üretiminde, mikronize kalsit yüzeyi bir kaplama ajanı kullanılarak (genellikle stearik asit) hidrofilik yapıdan hidrofobik yapıya dönüştürülmektedir. Kalsitin kaplanmasından önce (hammadde aşamasında) ve sonra karakterize edebilmek ve satışa sunmadan kontrolünün yapılması için birçok test gerçekleştirilmektedir. Bu testler arasında kimyasal analiz, tane boyutu analizi, yüzey alanı analizi, renk analizi, aktivasyon oranı, kaplama oranı, yığın ve gerçek yoğunluk analizi ve yağ emme analizi hem akademik çalışmalarda hem de kalite kontrol süreçlerinde, SEM analizi (Taramalı Elektron Mikroskobu), FTIR analizi (Fouirer Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi), XPS analizi (X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi), TGA analizi (Termogravimetrik Analiz), temas açısı ölçümü gibi analizler ise akademik ve ar-ge çalışmalarında yer almaktadır.

1.1. Kimyasal Analiz

Kalsit sektöründe en çok kullanılan kimyasal analiz yöntemi X-Işınları Floresans (XRF) spektroskopisidir. Bu metot bir malzemenin kalitatif ve kantitatif analizini belirleme imkânı sağlar. Genellikle mikronize kalsit öğütme yapan tesislerde en çok pelet veya eritiş yöntemleriyle numunenin elementel konsantrasyonu belirlenmektedir. İlk yatırım olarak pahalı olan bu analiz cihazları, yüksek kapasiteli kalsit ve kalsitten farklı endüstriyel hammadde

(talk, barit vb.) üretimi yapılan tesislerde bulundurulmaktadır. Kalsitin kullanıldığı sektörler tarafından teknolojik gereksinimlerine bağlı olarak belirli kalsiyum karbonat oranına sahip ürünler talep edilmektedir. %98 CaCO₃ oranına sahip kalsit ürünler iyi kalitede, %99 üstü orana sahip olanlar çok yüksek saflık sınıfına dahil edilmektedirler. Bunun yanı sıra içerisinde MgO, SiO₂ ve Fe₂O₃ gibi safsızlığı bozan bileşenlerle karşılaşmaktadır. Özellikle kalsit yapısında bulunan Fe₂O₃ gibi bileşenlerin varlığı ve oranı kalsitin rengini etkilemektedir. Boya, cam ve kağıt gibi sektörlerde kullanılmak istenen kalsitin demir içeriği önem arz etmektedir. Bu gerekçelerle kalsitin kimyasal analizi hammadden başlayarak kontrol edilmekte ve teknolojik gereksinime göre kullanıma sunulmaktadır.

1.2. Tane Boyutu Analizi

Mikronize kaplanmış kalsit ürünlerine en çok uygulanan tane boyutu analizi metodu lazer kırınım yöntemidir. Lazer kırınım yöntemiyle tane boyutunun ve dağılımının hesaplanması için Fraunhofer ve Mie kuramı olmak üzere iki farklı optik kuram bulunmaktadır. Günümüzde mikronize kalsit ürünlerinin tane boyu analizleri Mie kuramı esas alınarak yapılmaktadır. Bu kuramda ölçülecek malzemenin (kalsit) ve ortamın indislerinin ve ışın emme katsayısı değerlendirilmeye alındığı için daha sağlıklı ölçümler yapılabilmektedir. Farklı marka ve özelliklerde kuru ve yaş ölçüm yapabilen cihazlar kullanılmakta olup hemen hemen bütün kalsit firmaları bu cihazların tümünü laboratuvarlarında bulundurmaktadırlar (Şekil 1). Her firma laboratuvarlarında kendi tecrübe ve satış portföylerine göre ölçüm tekniklerini bu cihazlarda geliştirerek tane boyu analizlerini gerçekleştirmektedir. Söz konusu kalsit tesislerinde d₅₀: 1-100 µm ve mikron altı boyutundaki mikronize ürünlerin (kaplanmış veya kaplanmamış) ölçümleri sıklıkla yapılmaktadır. Ayrıca ürünler dışında, sistemde bulunan akış kollarından geçen malzemelerin de tane boyu ölçümleri gerçekleştirilerek sistemin denge durumu kontrol altında tutulmaktadır.



Şekil 1. Farklı marka ve modelde tane boyutu analiz cihazları, (Malvernpanalytical, 2019; Symatec, 2019)

Kaplanmış mikronize kalsit ürünleri genellikle d₅₀: 1-20 µm ve mikron altı boyutlarında satışa sunulmaktadır. Söz konusu ürünlerin tane boyutu analizleri eğer yaş ölçüm yöntemine tabi tutularak gerçekleştirilecek ise hidrofobik yapıda oldukları için yüzey geriliminin düşürülmesi amacı ile bazı yüzey aktif maddelerin kullanılmasına ihtiyaç duyulur. Böylelikle sulu ortamda iyi dağılırlar ve ölçümleri gerçekleştirilebilir. Kuru ölçüm yönteminde ise kaplanmış kalsitin hiçbir ön işleme tabi tutulmadan doğrudan ölçümü gerçekleştirilmektedir. Tesislerde kullanılan kaplanmış kalsit ürünleri bir havalı sınıflandırıcı ürünü oldukları için dar tane boyutundadırlar ve d₁₀, d₅₀, d₉₇ ve d₁₀₀ değerleri tüketici için önem arz etmektedir. Ayrıca iri tanelerin varlığı (kaçak olarak nitelendirilen) tane dağılımını bozan faktörler arasında değerlendirilmekte ve söz konusu ölçümlerle tespit edilmektedir.

1.3. Yüzey Alanı Analizi

Kırma ve öğütme gibi boyut küçültme işlemleri sonucunda elde edilen bir ürünün belli ağırlığı ve hacmindeki yüzey miktarı yüzey alanı olarak ifade edilir (cm^2/g , m^2/kg , m^2/g , m^2/cm^3). Mikronize öğütme yapan tesislerde ürünün tane boyutu ile birlikte yüzey alanı da tespit edilmektedir. Bunun dışında ürünün kullanıldığı sektörlerde de yüzey alanı özellikleri bilinmek istenmektedir. Özellikle, boya sektöründe kullanılan mikronize kaplanmış kalsitin yüzey alanının bilinmesi önem arz etmektedir ve bu firmalar üretici firmadan bu değerleri talep etmektedirler. Öte yandan, aynı tane dağılımdaki kaplanmış kalsit ile kaplanmamış olanı arasında yüzey alanı farkı oluşmaktadır. Kaplanmış kalsitin yüzeyinde adsorblanmış asidin varlığı toplam yüzey alanını artırmaktadır.

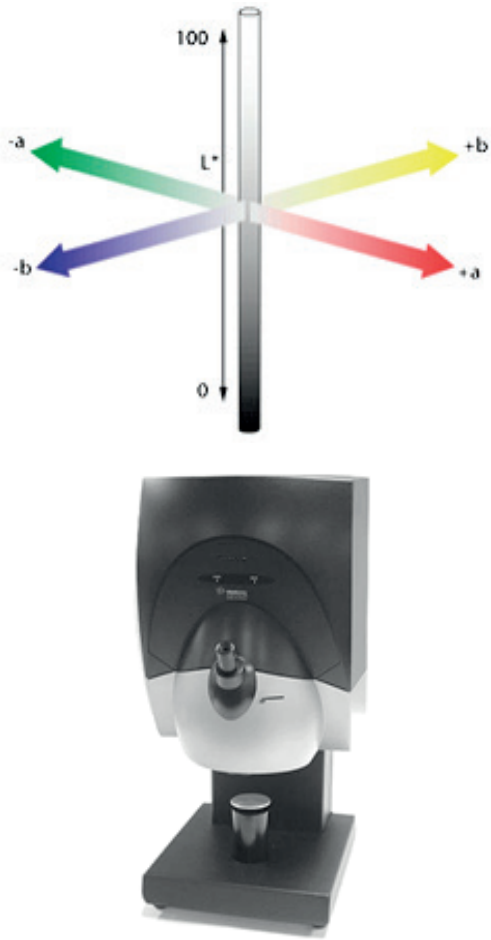
Malzeme boyutu küçüldükçe toplam yüzey alanında artış görülmekte ve yüzey alanı değerleri çoğu tane boyutu cihazında belirli bir hesaplama elde edilmektedir. Buna karşın, BET (Brunauer-Emmett-Teller) cihazı kullanılarak yapılan yüzey alanı ölçüm yöntemi (gaz adsorblama tekniğine dayanan) daha doğru sonuç verirken, gözenek boyutu ve dağılımı hakkında da sayısal sonuçlar göstermektedir (Şekil 2). Dihayati vd. (2007) yaptıkları çalışmada kalsiyum karbonat nanopartiküllerinin stearik asitle kaplanmasında, asit miktarı arttıkça yüzey alanının arttığını belirlemişlerdir. Ayrıca ticari uygulamalarda kaplanmış kalsit kullanımı için yeterli yüzey alanına %3 stearik asit kullanımıyla ulaşılabileceğini öne sürmüşlerdir. Uçurum vd. (2016) endüstriyel ölçekte yaptıkları çalışmada mikronize kalsitin (kaplanmadan önce) yüzey alanı (BET cihazı ile) değerini $5,67 \text{ m}^2/\text{g}$ ölçmüş olup, pimli değirmende stearik asit ile kaplanmasından sonra yüzey alanı değerinin $7,26 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a yükseldiğini gözlemlenmiştir. Buna ilaveten, mikronize kalsitin gözenek hacmi ve gözenek çapı $0,027 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve $0,83 \text{ nm}$ bulunurken, kaplanmış kalsit için değerler sırasıyla $0,019 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve $1,44 \text{ nm}$ olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak, yüzey modifikasyonunun gözenek hacmini düşürürken, gözenek çapını arttırdığı tespit edilmiştir.



Şekil 2. Yüzey alanı ölçüm cihazı (Quantachrome, 2019)

1.4. Renk Analizi

Günümüzde hemen hemen tüm modern renk ölçümü, renk spesifikasyonu, CIE (Uluslararası Aydınlatma Komisyonu) sistemine dayanmaktadır. Renk ölçümünde, ışık kaynağı, gözlemci ve yüzey daima göz önünde tutulmalıdır. CIELAB koordinat sisteminde rengin tanımı L^* , a^* ve b^* şeklindeki üç koordinatı bulunan bir düzlemle yapılmıştır. Bu parametrelerdeki "*" işareti, daha önce geliştirilmiş farklı renk sistemlerindeki benzer formüllerden CIE formüllerini ayırt edebilmek için kullanılmaktadır (Yeşil, 2010). CIELAB renk sisteminde; renklerdeki farklılıklar ve bunların yerleri L^* , a^* , b^* renk koordinatlarına göre tespit edilmektedir. Burada, L^* siyah-beyaz (siyah için $L^*=0$, beyaz için $L^*=100$) ekseninde, a^* kırmızı-yeşil (pozitif değeri kırmızı, negatif değeri yeşil) ekseninde, b^* ise sarı-mavi (pozitif değeri sarı, negatif değeri mavi) ekseninde yer almaktadır (Oliver vd, 1992; McGuire, 1992). CIELAB koordinat sistemi ve kalsit sektöründe en çok tercih edilen renk tayini cihazı Şekil 3'de gösterilmiştir. Bunlarla birlikte, ışıklılık veya reflektans olarak da adlandırılabilen parlaklık değeri de (R_y) beyazlık ölçüm sonuçlarından elde edilebilmektedir (Uçurum, 2014).



Şekil 3. CIELAB renk koordinat sistemi ve renk tayini cihazı (Datacolor, 2019)

Gerek mikronize kalsitte gerekse kaplanmış kalsitte en önemli kalite parametrelerinin başında beyazlık derecesi gelmektedir. Genel olarak kalsit kaplanmasından sonra beyazlık değerlerinde kısmen düşmeler meydana gelmektedir. Bu durum kaplama süreçlerinin kaçınılmaz bir sonucudur. Meydana gelen renk değişikliğinin daha somut ve bilimsel hale getirilebilmesi için renk bilimcileri tarafından kullanılan "Toplam Renk Değişimi, ΔE " değerinin mikronize kalsit sektöründe de kullanılması ürün özelliklerinin ortaya konmasında yararlı bir parametre olmaktadır. Bu değer hesaplanmasına ait formül Eşitlik 1'de verilmiştir (Lakatos vd, 2005; Toraman vd, 2016).

$$\Delta E: [(L^f - L^i)^2 + (a^f - a^i)^2 + (b^f - b^i)^2]^{1/2} \quad (1)$$

Burada, formül parametreleri mikronize ve kaplanmış kalsit için yorumlanırsa;

ΔE : Toplam Renk Değişimi

L^i : Mikronize kalsit numunesinin değeri

L^f : Kaplanmış kalsit numunesinin değeri

a^i : Mikronize kalsit numunesinin değeri

a^f : Kaplanmış kalsit numunesinin değeri

b^i : Mikronize kalsit numunesinin değeri

b^f : Kaplanmış kalsit numunesinin değeri olarak tanımlanır.

Örneğin kaplanmamış ve kaplanmış kalsit renk parametreleri (L^* - a^* - b^*) sırası ile 98,70-0,03-1,06 ve 97,90-0,05-1,15 olan bir ürünün toplam renk farkı $\Delta E=0,81$ olarak bulunur. Bu değer 1'in altında olması, "çok küçük değişikliğin" olduğu anlamını taşımaktadır (Özcan, 2008). Renk ölçüm parametre değerleri kullanılarak elde edilen renk farklılıklarının ΔL^* , Δa^* ve Δb^* şeklinde üç bileşene ayrılmasına rağmen, ΔL^* değeri daha önemli bir yer tutmakta olup bu değer pozitif olması numunenin referans numuneden daha açık olduğunu, negatif olması ise daha koyu olduğunu göstermektedir (Yeşil, 2010). Bununla birlikte kaplanmış kalsit için L^* den sonra en önemli renk parametresi olan b^* 'nin ise yükselmesi kaplanmış kalsitte sarılık değerinde artış olduğunu bir göstergesidir. a^* değerindeki artış ise söz konusu üründe yeşilden kırmızıya geçiş olduğunu simgelemektedir (Uçurum, 2014). Bu bilgilere ek olarak; renk tayini cihazları L , a , b değerleri dışında diğer sistemlerde ve standartlarda (Hunter Lab., ISO vb.) kabul görmüş bazı değerleri (R_y , R_{457} , E_{313} , $DIN 6167$) de hesaplamaktadır. Özellikle sektörde renk faktörünün önemli olduğu kullanımlarda ve mikronize boyutlar göz önünde bulundurulduğunda kaplanmış kalsitin R_y : 96 ve üstü, L : 98 ve üstü $a < 0,10$ ve $b < 0,10$ olması istenmektedir. Kalsitin kullanıldığı tüketim alanının teknolojik gereksinimine göre bu değerler farklılaşabilmektedir.

1.5. Aktivasyon Oranı

Kaplanmış mikronize kalsitin ne kadar kaplandığını yani hidrofobik yapının bir ölçüsü olarak sayısal değerle ifade etmek için aktivasyon oranı olarak adlandırılan standardı olmayan bir test yapılmaktadır. Kalsit firmalarında bu test bardak testi olarak da adlandırılmaktadır. Belirli bir miktar kalsitin yarısına kadar su dolu behere ya da bardağa atılıp hızlı ve sert bir şekilde bir süre çalkalanmasıyla yapılan testtir. Bu işlem sonucunda kaplanmış kalsitin bardak ya da beher de çökme durumu başka bir değişle suyun bulanıklık durumu gözlemlenerek fikir edinilmektedir. Bilimsel alanda ise aktivasyon testi ya da yüzdürme testide olarak bilinen bir işlemle gerçekleştirilmektedir (Sheng vd, 2004). Bu test, 3-5 g kalsitin 250-300 cc (beher) suda mekanik bir karıştırma cihazı yardımıyla yüksek hızda belirli bir süre karıştırılması ile yapılmakta olup, deney sonucunda yüzen ve batan kısımların birbirinden ayrılarak tartılması esasına dayanmaktadır (Toraman vd, 2017). Kalsitin ve modifiye kalsitin suda dağılılırlıklarının irdelendiği aktivasyon testi Şekil 4'de resmedilmiştir.



Şekil 4. Suya bırakılan kaplanmamış (solda) ve kaplanmış (sağda) mikronize kalsitin davranışı

Bu testte aktivasyon oranı aşağıda verildiği şekilde hesaplanmaktadır;

$$AO (\%) = [Mp/(Mp+Mt)] * 100$$

Burada, Mp: Yüzen ürün miktarı (gr) ; Mt: Batan ürün miktarı (gr)

Bu test kalsit sektöründe önemli olup sayısallaştırılması kalsitin stearik asitle ne kadar kaplandığı hakkında bilgi vermektedir. Bu değer %100'e ne kadar yakınsa o kadar iyi kaplandığını göstermektedir. Genellikle tesislerden elde edilen ürünlerin aktivasyon oranı %99 üstü değerlerde elde edilmektedir.

Bu test ayrıca literatür de birçok araştırmacı tarafından çalışmalarında kullanılmış ve sonuçlara katkı sağlamıştır. Wu ve Lu (2003) tarafından karıştırmalı değirmende kalsiyum karbonatın polimer aşılama (grafting) tekniği ile yüzey modifikasyonu kuru olarak gerçekleştirilmiştir. Kimyasal reaktif olarak benzen (C₆H₆), styren (C₆H₅C₂H₃) ve benzil peroksit (C₁₄H₁₀O₄) kullanılmıştır. Yapılan çalışmada, aktivasyon oranının öğütme zamanına, kimyasal dozajına, süreye ve sıcaklığa göre nasıl değiştiği gözlemlenmiştir. Ding vd. (2007) kalsiyum karbonatın sodyum stearat ile yüzey modifikasyonunda yüzeylerin hidrofobiklik özellikleri hakkında aktivasyon oranını kullanarak değerlendirmede bulunmuşlardır. Yoğurtcuoğlu (2010) ise yaptığı tez çalışmasında kalsitin sodyum oleat ve stearik asit ile yüzey modifikasyonunu test etmiştir. Çalışmada kullanılan parametrelerin etkileri aktivasyon oranı ile belirlenmiştir.

1.6. Kaplama Oranı

Kaplama oranı analizi mikronize kalsit tesislerinde belirli periyotlarda kaplanmış kalsit ürünleri için kalite kontrol amaçlı yapılan bir testtir. Tesislerde kaplama veriminin artırılması için tane boyutu küçüldükçe (yüzey alanı büyüdükçe) ton başına kullanılan stearik asit miktarı artırılabilir. Yüzeyi stearik asit kaplanmış mikronize kalsit ürünlerinin kaplama oranı sıcaklık karşısında kütle kaybına dayalı olarak hesaplanmaktadır. Bu test basit olarak kaplanmış kalsitin nemi alındıktan sonra seramik krozelere kullanılarak kül fırınında 400°C (stearik asidin ortalama buharlaşma ısısı 383°C) bekletilmesiyle gerçekleştirilmektedir (Şekil 5). Kaplama oranının hesaplanmasına ait formül Eşitlik 2'de verilmiştir.

Kaplama oranı: $[(\text{Toplam kütle kaybı}/\text{Numune miktarı})] \times 100$ (2)

Elde edilen sonuçlar kaplamada kullanılan ton başına stearik asit baz alınarak değerlendirilmektedir. Örneğin; 6 kg/ton stearik asit kullanılarak kaplanmış bir mikronize kalsit ürünün, kaplama oranının % 0,6 civarında çıkması beklenir. Bu test TGA (Termogravimetrik analiz) analizinin tesis ölçeğinde basitleştirilmiş bir versiyonu olarak değerlendirilebilmektedir (Uçurum, 2014; Toraman vd, 2017). Mikronize kalsit kaplama yapılan tesislerde bu test yöntemi aktif olarak kullanılmakta, kaplama oranının ölçülmesiyle birlikte kaplama işleminde açığa çıkan serbest asit miktarı da (istenmeyen) ortaya çıkmaktadır. Serbest asit miktarı çoğu sektörde tüketici tarafından istenmemekte ve kaplamanın başarılı bir şekilde yapılmadığının da göstergesini ortaya çıkartmaktadır.



Şekil 5. Kül fırını

1.7. Yığın ve Gerçek Yoğunluk Analizi

Cevher hazırlama tesislerinde malzemelerin stoklanmasında, zenginleştirilme sırasında ve depolanmasında yoğunluk değerlerinin bilinmesi önem arz etmektedir. Bu yoğunluk değerlerine göre kullanılacak silolar, nakliye makineleri, depolar ve tertibatlar boyutlandırılarak kurulmaktadır. Bir yığını oluşturan malzemenin yoğunluğuna “Yığın yoğunluğu” veya “Bulk yoğunluğu” denir. Yığın yoğunluğu, yığını oluşturan parçaların ağırlığının hacmine oranıdır

(Ergin vd, 1996). Kalsit sektöründe mikronize boyutlara öğütülen ve kaplanan kalsitin yığın yoğunluğu sanayide Tap yoğunluk olarak adlandırılmakta, Autotap tap density tipi cihazlar ile ölçülmektedir (Şekil 6). Bu testte, ağırlığı bilinen (M) ortalama 100 cc numune dereceli bir silindire konulduktan sonra Autotap tap density tipi cihazına yerleştirilerek 1250 vuruş işlemi gerçekleştirilir. Daha sonra yeni hacim (Vson) okunarak $g_{tap} = M/V_{son}$ formülü ile tap yoğunluk (gr/cm^3) elde edilmektedir (Uçurum, 2014; Çayırılı, 2015). Öte yandan, öğütme hesaplamalarında da kullanılan, bazı tüketiciler tarafından istenmekte olan ve cevherin ocak çıkışı veya yerinde gerçek yoğunluğunun bilinmesi gerekmektedir. Gerçek yoğunluğun pratik olarak ölçümü helyum piknometresi olarak da adlandırılan cihazlarda gerçekleştirilmektedir (Şekil 7). Bu cihaz, Arşimet'in akışkan taşması prensibini ve Boyle Kanunu'nu kullanarak hacim ve gerçek yoğunluğu bulmaktadır. Piknometrede kullanılan gazın helyum olması, helyumun ideal gaz davranışı sergilemesi ve analiz edilecek numunenin en küçük gözeneklerine dahi girebilen etkisiz bir gaz oluşu sebebiyle tercih edilmektedir (Çayırılı, 2014). Kalsitin gerçek yoğunluğu içerisindeki farklı bileşenlere de bağlı olmak koşuluyla genellikle $\sim 2,70 g/cm^3$ değerindedir.



Şekil 6. Autotap™ and Dual Autotap™ yoğunluk ölçer (Quantachrome, 2019)



Şekil 7. Piknometre cihazı (Çayırılı, 2014)

1.8. Yağ Emme Analizi

Mikronize kalsit stearik asit ile işlem gördükten sonra hidrofobik hale geçer. Kalsitin bu yüzey özelliğinin değişikliği ile dop ve/veya keten yağı emme oranlarındaki azalmalar oluşmaktadır. Bu azalma oranı kaplama kalitesinin de bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir. Kaplanmış kalsit ürünlerinin kaplama oranlarına dolayısı ile kaplama kalitesine bağlı olarak dop ve keten yağı emme miktarlarında %50 ve daha fazla oranlarda düşüşler kendini gösterebilmektedir (Uçurum, 2014).

1.9. SEM Analizi

Taramalı elektron mikroskopları temelde bir elektron kaynağından salınan elektronların numune ile etkileşimleri sonucunda elde edilen verilerin algılayıcılar tarafından işlenerek görüntü oluşumunu sağlarlar. Bu görüntüleme sayesinde taranan numune alanı üzerindeki tanelerin ortalama çapları, topaklanma durumları, bir takım yüzey özellikleri (dağılımları,

oluşumları, tabakaları, hataları), tane şekilleri gözlemlenebilmektedir. Kalsit sektöründe SEM cihazları kalite kontrol laboratuvarlarında kullanım alanı bulmamaktadır. İlk yatırımı ve işletilmesi pahalı bir yöntem olmakla birlikte belirli bir düzeyde operatör becerisi gerektiren bir analiz yöntemidir. Bununla birlikte sektörün daha çok arge faaliyetlerinde veya rutini dışın da gözlemek istediği çalışmalarda yer verdiği bununla birlikte akademik çalışmalarda çok sık kullanılan bir yöntemdir. Kim ve Lee (2002) çöktürülmüş kalsiyum karbonatın (PCC) fluosilik asit (FA) ile yüzey modifikasyonu işleminde kaplanmış ürünler ile kaplanmamış ürün arasındaki farkı SEM analizi ile ortaya koymuşlardır (Şekil 8). Oluşan morfolojik değişiklikler gözlemlendiğinde 0,1 mol ve 0,2 mol FA ile yapılan kaplama işleminde (Şekil 8a ve 8b) küresel amorf silika ve kübik kristalli CaF_2 'den oluşan mikron altı büyüklükteki partiküllerin kaplanmış PCC yüzeyi boyunca dağıldığı ortaya çıkmıştır. Bir diğer çalışmada Dihayati vd. (2007) kalsiyum karbonat nanopartiküllerinin stearik asitle kaplanmasında asit miktarı arttırıldıkça (%3-%6-%9) elde edilen SEM görüntüleri ve kaplanmamış ürünün SEM görüntüsünü karşılaştırmışlardır. Bu görüntülerden, aglomeratların boyutunun % 3 stearik asit ile kaplandığında en küçük olduğu gözlenmiştir. Stearik asit miktarının % 3'den % 6 ve 9 arttırılması ile topaklanmanın daha da arttığı tespit edilmiştir. Bir diğer çalışmada Sayan (2005) kalsiyum karbonat tanelerinin Na-oleat ile kaplanması sonucunda, Na-Oleat konsantrasyonunun artmasıyla birlikte, $CaCO_3$ kristallerinin yüzeyinin ilk önce pürüzsüzlüğünü kaybetmeye başladığını daha sonra ise, yüzeyin küçük Ca-Oleat çekirdekleriyle kaplandığını gözlemlemiştir.



Şekil 8. PCC'nin kaplamadan (a) önce ve sonraki (b-0,1 mol FA; c-0,2 mol FA) SEM görüntüleri (Kim ve Lee, 2002)

1.10. FTIR Analizi

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır (Şekil 9). Matematiksel Fourier dönüşümü spektroskopisinde ışın şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gerekmesizin hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilebilir. Bu yöntem ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı belirlenebilir.



Şekil 9. FTIR cihazı (Perkinelmer, 2019)

FTIR analizi akademik alanda yapılan çalışmalarda daha çok kullanılan, kaplama ajanın malzeme yüzeyine olan adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesine katkı sunan bir yöntemdir. Sayan (2005) yaptığı çalışmada Na-Oleat'ın adsorpsiyon mekanizmasının kalsiyum karbonat üzerinde incelenmesinde FT/IR spektroskopisi yöntemini kullanmıştır. Sonuç olarak, Na-Oleat'ın oleat iyonlarıyla etkileşime giren CaCO_3 yüzeyine kimyasal olarak adsorbe olduğunu ve yüzeye Ca-Oleat ürünü verdiğini bulmuştur. İlaveten, bu çalışmada ve benzer sonuçlar içeren diğer çalışmalarda (Kawashima vd, 1986; Yoğurtcuoğlu ve Uçurum, 2011) kalsiyum karbonat yüzeyinde oluşmuş kimyasal reaksiyon yazılabilmektedir. Bir başka çalışmada Yang vd. (2013) silan kaplama ajanının, modifikasyondan sonra CaCO_3 nanopartiküllerinin yüzeyine başarıyla aşılacağını FTIR analizi ile ortaya koymuşlardır.

1.11. XPS Analizi

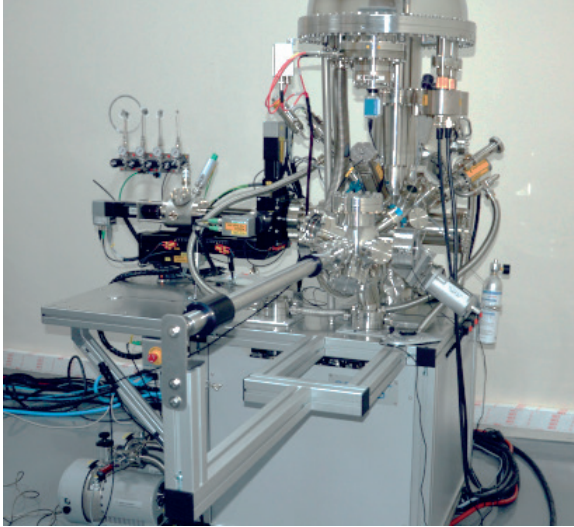
X-Ray fotoelektron spektroskopisi katı malzemelerin yüzeyleri hakkında kimyasal bilgi elde etmek için kullanılan gelişmiş bir yüzey analiz tekniğidir (Şekil 10). XPS ölçümleri ile malzeme yüzeyi X-ışınlarına maruz bırakılarak, yüzeydeki atomlardan elektronların sökülmesi ile fotoelektronlar oluşturulur. Oluşan fotoelektronlar elektron analizöründe ölçülerek elektron bağlanma enerjileri belirlenir. Bağlanma enerjisi; elementin türüne, elektronun söküldüğü orbitale, elementin kimyasal durumuna bağlıdır (daytam. atauni.edu.tr). Mineral yüzey çalışmalarında ise kaplanmış olan yüzeyin kalınlığı, düzenli olup olmadığı ve kimyasal bileşimi hakkında bilgiler edinilebilmektedir.

Bu analiz yöntemi özellikle akademik alandaki çalışmalarda tercih edilmekte olup, spesifik araştırmalarda kullanılmaktadır. Ding vd. (2007) yaptıkları çalışmada kalsiyum karbonatın sodyum stearatla yüzey modifikasyonu işleminde adsorpsiyon mekanizmasını XPS yöntemiyle açıklamışlardır. Yapılan çalışmanın sonuçlarına göre; modifiye edilmiş kalsiyum karbonatın yüzeyindeki bağlanma enerjisi, modifikasyon öncesi 346,75 eV ölçülürken modifikasyon sonrası 346,30 eV ölçülmüştür. Bu verilere göre Ca'nın yüzey kimyası değiştiği için sodyum stearat adsorpsiyonunun kalsiyum karbonatın yüzeyinde gerçekleştiği düşünülmüştür.

1.12. TGA Analizi

Bu yöntemde programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlesinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenmektedir. Bu analizden elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termal bozunma eğrileri denmektedir. Sıcaklık artışı ile birlikte oluşan kütle kayıpları genel olarak su gibi bileşiklerin buharlaşması veya maddenin ayrışmasıdır. Termogravimetri cihazı hassas bir terazi, bir fırın, otomatik olarak kütle ve sıcaklık değişimini kayıt eden ve inert gazlı bir temizleyici parçadan oluşmaktadır (Şekil 11). Kullanılan numune

miktarı 5 mg ile 50 mg arasında değişmektedir. Sistemdeki fırın sıcaklığı 25-1600°C arasında, istenilen sürede istenildiği kadar arttırılabilecek şekilde programlanabilmektedir (Yoğurtcuoğlu, 2010).



Şekil 10. XPS cihazı, (Daytam, 2019)

TGA cihazı kullanılarak yapılan analizler DTA (Diferansiyel Termal Analiz) cihazı kullanılarak da gerçekleştirilebilir. DTA analizi TG analizinin diferansiyel görünümüdür. Daha önceki bölümlerde de anlatıldığı üzere termogravimetrik analiz kaplanmış kalsit bünyesindeki asit miktarının tespiti için basit bir kül fırını ve krozelere gerçekleştirilebilmektedir. TGA cihazlarında ise farklı olarak sıcaklık karşısında zamana karşı olan hassas kütle kayıpları tespiti yapılmaktadır. Böylelikle yapı bozunmaları da daha net tespit edilebilmektedir. Çoğunlukla literatürde kaplama ajanlarının miktarının tespiti bu analiz yöntemiyle tespit edilmiştir. Bu yöntem sonucunda çizilen eğrilerden 25°C ile 200°C arasında fiziksel adsorbe olan suyun kaybı ortaya çıkmıştır. 200 °C ile 600°C arasında kalsit yüzeyinde kimyasal bağlı (-OH) hidroksil grupların ve kaplama ajanlarının uzaklaştırılması gerçekleşmiş ve 600 °C üzerinde ise kalsitin bozunduğu tespit edilmiştir (Mihajlović vd, 2009a; 2009b; Yoğurtcuoğlu ve Uçurum, 2011; Mihajlović vd, 2013; Deepika ve Chen, 2014).



Şekil 11. TGA cihazı (Mt, 2019)

1.13. Temas Açısı ve Yüzey Enerjisi Ölçümü

Mikronize kaplanmış kalsitin, temas açısı ölçüm yöntemlerinden birisi durağan damla yöntemi olup genellikle gonyometre olarak adlandırılan cihazlar kullanılarak yapılmaktadır. Genellikle belirli bir basınç altında hazırlanan toz peletlerin (kaplanmış ve kaplanmamış) üzerine su ya da başka bir kimyasalın damlatılmasıyla hava ara yüzeyin de oluşturdukları açı ölçülür. Ayrıca ölçülen temas açısı değerlerinden (kuvvet bileşenleri kullanılarak) fazların yüzey enerjileri de (gerilimleri) hesaplanabilmektedir (Çilek, 2006; Jeong vd, 2009; Ding vd, 2013; Yang vd, 2013). Mikronize taneler için uygulanabilecek bir diğer alternatif temas açısı ölçüm yöntemi ise kılcal yükselme yöntemidir (Washburn). Bu yöntem sıvının katı taneler üzerine adsorpsiyonu sırasında numunenin/toz kütlelerinin ağırlığının ölçümüne dayanmaktadır (Dang-Vu ve Hupka, 2005; Thakker vd, 2013). Öte yandan, günümüzde hem temas açısı hem de yüzey gerilimini yüksek duyarlılık ve hızla ölçebilen tam otomatik veya yarı otomatik cihazlarda bulunmaktadır. Mikronize kaplanmış kalsit sektöründe temas açısı ve yüzey gerilimi ölçümü rutin kalite ve kontrol süreçlerinde uygulanmamakta olup, akademik çalışmalarda sıklıkla uygulama alanı bulmaktadır.

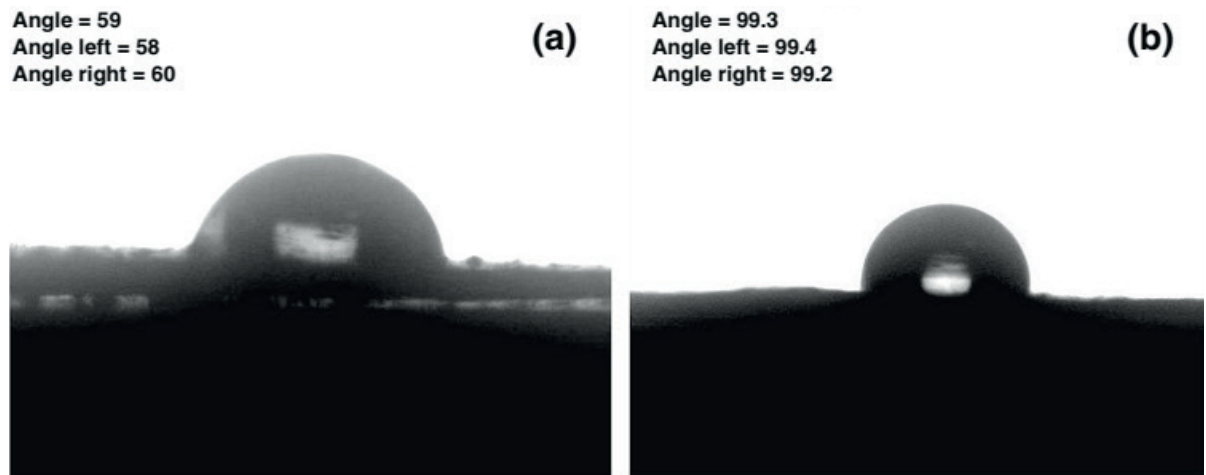
Literatürde yapılan araştırmalarda temas açısı ve yüzey geriliminin belirlenmesiyle mikronize malzemenin ıslanabilirliği sayısallaştırılabilmektedir.

Deepika ve Chen (2014) yaptıkları çalışmada kalsit nanopartiküllerinin peletleri üzerine su damlatılmasıyla birlikte oluşan açının ölçülmesiyle yüzeylerin hidrofobiklik özelliklerini belirlemişlerdir (Şekil 12). Sonuç olarak; yüzeyi kaplanmamış kalsit numunesinin üzerine düşen su, emilmiş ve temas açısının düşük olduğu tespit edilmiştir. Yüzeyi kaplanmış numunede ise yüzeyin stearat ile kaplanması nedeniyle temas açısı 99,3 olarak ölçülmüştür.

Bir diğer çalışmada Yang vd. (2013) silan ajanı kullanarak kalsitin yüzey modifikasyonu işlemini gerçekleştirmişlerdir. Temas açısı ölçümleri için hazırlanan peletlerin üzerine ayrı ayrı su ve benzen damlatmışlar, gonyometre ile açı ölçümleri yapmışlardır. Ayrıca kaplanmış kalsitin yüzeyi ile benzen arasında yapmış olduğu temas açısı değerlerinden yüzey enerjileri de hesaplanmıştır (Çizelge 1). Çizelge 1 incelendiğinde kaplama ajanı miktarı arttıkça su ile yapılan testte temas açısının arttığı benzen ile yapılan da ise düştüğü gözlemlenmektedir. Bununla birlikte silan miktarı arttıkça polar kuvvet bileşeninin düştüğü (g_S^P) dağılma kuvvet bileşeninin (g_S^D) arttığı ve kalsit yüzey enerjisinin (g_S) de düştüğü tespit edilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak kalsit tanelerinin yüzeylerinin ajan miktarı arttıkça hidrofobiklik özelliklerinin arttığı söylenebilmektedir. Benzer sonuçlar kalsitin kuru endüstriyel ölçekte stearik

asitle yapılan yüzey modifikasyon çalışmasında da elde edilmiştir (Jeong vd, 2009).

Gomari ve Hamouda (2006) yaptıkları çalışmada kalsit yüzeyinin ıslanabilirlik alterasyonu üzerinde yağ asitleri, su bileşikleri ve pH'ın etkisini temas açısı ölçümü ile incelemişlerdir. Temas açısı ölçümü tasarımı yapılan yüksek sıcaklık/yüksek basınç özelliklerine sahip bir hücre içerisinde gerçekleştirilmiştir. Uzun zincirli yağ asidinin (stearik asit), güçlü temas açısı değerleri gösterdiği, yağ/su/kalsit sisteminde yağ fazından kalsit yüzeyine adsorbe olduğu, diğer taraftan, kısa zincirli yağ asidinin (heptanoik asit) kalsit yüzeyine daha az ölçüde adsorbe olduğu belirtilmiştir. Ayrıca NaCl, MgCl₂ ve Na₂SO₄ çözeltileri varlığında temas ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler sonucunda Mg²⁺ ve SO₄²⁻ iyonlarının varlığı kalsitin suyla ıslanabilirliğinin arttığını göstermiştir. Islanma derecesinin pH'a bağlı olduğu ve pH<7 stearik asit/n-dekan/su/kalsit sisteminde iyonların her ikisinin de temas açısını azalttığı, daha yüksek azalmanın Mg²⁺ ile kıyaslandığında SO₄²⁻ varlığında elde edildiği tespit edilmiştir. SO₄²⁻ ve Mg²⁺ varlığında temas açıları sırasıyla pH 5'te 95° ve 108° ve pH'7 de 88°, 82° olarak bulunmuştur. Mg²⁺ varlığında pH'ın 10'a yükseltilmesi temas açısının 68°e azalmasına neden olmuş, SO₄²⁻ iyonları varlığında ise 100°e yükselmiştir.



Şekil 12. Temas açısı ölçümü (a: kaplanmamış kalsit, b: kaplanmış kalsit)

Çizelge 1. Farklı miktarlarda silan ajanı ile modifiye edilmiş CaCO₃ yüzeylerinin su ve benzen ile yaptıkları temas açısı ve yüzey enerjisi değerleri (Yang vd, 2013)

Silan miktarı (%)	Temas açısı (°)		g _S ^P (mJ.m ⁻²)	g _S ^D (mJ.m ⁻²)	g _S (mJ.m ⁻²)
	Benzen	Su			
0	62,8	0	58,23	15,34	73,57
1	43,1	61,3	20,28	21,63	41,90
3	29,2	85,6	4,82	25,34	30,17
5	23,5	95,4	1,56	26,55	28,11
7	19,6	103,2	0,27	27,25	27,52

2. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Birçok sanayi dalında önemli avantajlarından dolayı kalsit dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Özellikle polimer sanayinde kalsit mikronize boyutlarda ve yüzeyi bir modifikasyon işlemine tabi tutulmuş olarak tercih edilmektedir. Ülkemizde yüksek kalitede ve yüksek kapasitede üretilen kaplanmış kalsit ürünlerinin hammaddeden son ürüne kadar tüketicinin ihtiyacına (teknolojik gereksinime bağlı olarak) göre süreçleri belirlenmekte, bu doğrultuda istenen özellikleri kontrol altında tutulmaktadır. Mikronize kaplanmış kalsit ürünleri birbirinden çok farklı endüstriyel alanlarda kullanılmakla birlikte çoğunlukla CaCO₃ oranı ve beyazlığı yüksek, tane boyutu sürece uygun ve yüzeyi iyi kaplanmış olarak tercih edilmektedir. Bu özelliklerin dışında ürün geliştirme ve farklı teknolojilerin sisteme uyarlanabilmesi için firmaların ve araştırmacıların ar-ge çalışmaları devam etmekte, farklı analiz yöntemleri ve cihazlar kullanılmaktadır.

Ülkemiz kalsitlerinin dünya çapında kullanılabilirliğinin artırılması, uç üründe ürün özelliklerinin iyileştirilmesi ve farklı ürünlerin üretilmesi için ar-ge çalışmalarının aralıksız firmalar ve araştırmacılar tarafından iş birliği ile yürütülmesi önem arz etmektedir. Bununla birlikte, farklı analiz yöntem ve yeteneklerin kazanılması, kalite kontrol süreçlerine de adapte edilerek simülasyonunun sağlanması ile firmaların tüketicilere sunduğu teknik destek gelişecek rekabetin artmasına katkıda bulunacaktır.

KAYNAKLAR

- Çayırılı, S., 2014. Mikanın Karıştırmalı Bilyalı Değirmende Öğütülmesinde Öğütme Parametrelerinin Etkisinin Araştırılması. Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Ü. Fen Bil. Ens., Türkiye.
- Çayırılı, S., 2015. Kalsit ve Teknolojisi Dersi Ders Notu. Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Yayınlanmamış.
- Çilek, E. C., 2006. Mineral Flotasyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi Yayını (Yayın No: 59), Isparta, 159.
- Dang-Vu, T. ve Hupka, J., 2005. Characterization of Porous Materials by Capillary Rise Method. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 39, 47-65.
- Datacolor, 2019. Renk tayini cihazı. www.datacolor.com/business-solutions/productoverview/datacolorelrepho/ (Eriim Tarihi: 03.05.2019).
- Daytam, 2019. XPS cihazı. <http://daytam.atauni.edu.tr/cihazlar/x-isini-fotoelektron-spektroskopi-xps/> (Erişim Tarihi: 08.05.2019).
- Deepika, S. K. H. ve Chen, Y., 2014. Optimization of Milling Parameters on the Synthesis of Stearic acid Coated CaCO₃ Nanoparticles. J. Coat. Technol. Res., 11(2), 273-282.
- Dihayati, Y., Aziz, A.R., Abdullah, E. C., Leong, Y. C. ve Harcharan, S., 2007. Encapsulation Method for CaCO₃ Nanoparticles. Journal of Applied Sciences, 7 (15): 2046-2050.
- Ding, H., Lu, S., Deng, Y. ve Du, C. X., 2007. Mechano-activated Surface Modification of Calcium Carbonate in

- Wet Stirred Mill and its Properties. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 17, 1100–1104.
- Ding, H., Zhou, H., Zheng, Y. X. ve Wang, M. M., 2013. Effect of Sodium Stearate on Grinding Behaviour of Calcium Carbonate in Wet Stirred Mill. Materials Research Innovations, 17, 292-296.
- Ergin, Z., Semerkant, O. ve Cöcen, İ., 1996. Cevher Hazırlama - 1 (Laboratuvar ders notları ve deney föyleri). Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fak. Yayınları (No: 169), İzmir, 159.
- Gomari, K., A., R. ve Hamouda, A., A., 2006. Effect of Fatty Acids, Water Composition and pH on the Wettability Alteration of Calcite Surface. Journal of Petroleum Science and Engineering, 50, 140 – 150.
- Jeong, S., Yang, Y., Chae Y. ve Kim, B., 2009. Characteristics of the Treated Ground Calcium Carbonate Powder with Stearic Acid Using the Dry Process Coating System. Materials Transactions, 50(2), 409-414.
- Kawashima, Y., Handa, T., Takeuchi, H., Li, Y., Takenaka, H. ve Lin, S. Y., 1986. Spherical Agglomeration of Calcium Carbonate Dispersed in Aqueous Medium Containing Sodium Oleate. Powder Technol., 46 61–66.
- Kim, D., S. ve Lee, C., K., 2002. Surface Modification of Precipitated Calcium Carbonate Using Aqueous Fluosilicic Acid. Applied Surface Science, 202, 15–23.
- Lakatos, S., Burda, C., Sinescu, C. ve Negrutiu, M. 2005. Shade Matching of Titanium Porcelain. TMJ, 55(1), 74-79.
- Malvern analytical, 2019. Tane boyutu analiz cihazı. www.malvernanalytical.com/en/support/productsupport/mastersizer-range/mastersizer-3000/index.html (Erişim Tarihi: 02.05.2019).
- McGuire, R. G., 1992. Reporting of Objective Color Measurements. HortScience, 27, 1254-1255.
- Mihajlovic, S., Daković, A., Sekulic, Z., Jovanović, V. ve Vucinic, D. 2009a. Influence of the Modification Method on the Surface Adsorption of Stearic Acid by Natural Calcite. Journal of the Serbian Chemical Society.
- Mihajlovic, S., Sekulic, Z., Daković, A., Vucinic, D., Jovanović, V. ve Stojanović J., 2009b. Surface Properties of Natural Calcite Filler Treated with Stearic Acid. Ceramics – Silikáty, 53 (4) 268-275.
- Mihajlovic, S., Vucinic, D., Sekulic, Z., Milicevic, S. ve Kolonja, B.M. 2013. Mechanism of Stearic Acid Adsorption to Calcite. Powder Technology, 245, 208-216.
- Mt, 2019. TGA cihazı. www.mt.com/us/en/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/TGA.html(Eriim Tarihi: 08.05.2019)
- Oliver, J. R., Blakeney, A. B. ve Allen, H. M., 1992. Measurement of Flourcolor in Color Space Parameters. CerealChem, 69, 546-551.
- Özcan, A., 2008. Kağıt Yüzey Pürüzlülüğünün $L^*a^*b^*$ Değerleri Üzerine Etkisinin Belirlenmesi. İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 14, 53-61.
- Perkinelmer, 2019. FTIR cihazı. www.perkinelmer.com/category/infrared-spectroscopyft-ir (Erişim Tarihi: 08.05.2019).
- Quantachrome, 2019. Yüzey alanı ölçüm cihazı. www.quantachrome.com/product_listing/surface_area_analyzers.html (Eriim Tarihi: 02.05.2019).
- Sayan, P., 2005. Effect of Sodium Oleate on the Agglomeration of Calcium Carbonate. Cryst. Res. Technol., 40(3), 226 – 232.
- Sharafudeen, R., 2012. The Manufacturing Process Parameters Affecting Color and Brightness of TiO₂ Pigment. International Journal of Industrial Chemistry, 3(26), 1-7.
- Sheng, Y., Zhou, J., Tao, N., Yu, K., Tian, Y. ve Wang, Z., 2004. Influence of Octadecyldi Hydrogen Phosphate on the Formation of Active Super-Fine Calcium Carbonate. Journal of Colloid and Interface Science, 272, 326-329.
- Symatec, 2019. Tane boyutu analiz cihazı. www.sympatec.com/en/particle-measurement/sensors/laser-diffraction/helos/ (Eriim Tarihi:02.05.2019)
- Thakker, M., Karde, V., Shah, D. O., Shukla, P. ve Ghoroi, C., 2013. Wettability Measurement Apparatus for Porous Material Using the Modified Washburn Method. Meas. Sci. Technol., 24.

Toraman, Ö. Y., Çayırılı, S. ve Uçurum, M., 2016. The Grinding Aids Effect of Moisture Triethanolamine TEA and Ethylene Glycol EG on Grinding Performance and Product Quality of Calcite. *International Journal of Engineering Research Science*, 2(12), 121-128.

Toraman, Ö. Y., Orkun, E., Çayırılı, S. ve Uçurum, M., 2017. Mineral Endüstrisinde Mekanokimyasal Yüzey Modifikasyonu. *Proceedings of 6th International Congress of Mining Machinery Technologies*, 245-254.

Uçurum, M., 2014. Kaplı Kalsit Üretimi ve Ürün Özellikleri. *Yer Altı Kaynakları Dergisi*, 6, 1-10.

Uçurum, M., Toraman, Ö. Y. ve Çayırılı, S., 2015. Dolgu Minerali Kalsitin Yüzey Modifikasyonunda Kullanılan Pimli Değirmen ve Sistemi. *V. Maden Makinaları Sempozyumu*, 8-13, Eskişehir, Türkiye.

Uçurum, M., Malgır, E., Deligezen, H., Karaer, N. ve Avsar, M., 2016. Applicability of Statistical Process Control for Surface Modification Plant and Properties of

Coated Calcite. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 52(2), 803–820.

Wu, W. ve Lu S.C., 2003. Mechano-Chemical Surface Modification of Calcium Carbonate Particles by Polymer Grafting. *Powder Technol.*, 137, 41–48.

Yang, Z., Tang, Y. ve Zhang, J., 2013. Surface Modification of CaCO₃ Nanoparticles with Silane Coupling Agent for Improvement of the Interfacial Compatibility with Styrene-Butadiene Rubber (Sbr) Latex. *Chalcogenide Letters*, 10 (4), 131 – 141.

Yeşil, Y., 2010. Melanj Elyaf Karışımlarında Renk Değerlerinin Yeni Bir Algoritma Geliştirilerek Tahmin Edilmesi. *Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Türkiye.*

Yoğurtcuoğlu, E., 2010. Karıştırmalı Bilyeli Değirmende Kalsitin Yüzey Modifikasyonu Ve Ürün Özellikleri. *Yüksek Lisans Tezi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye.*

Yoğurtcuoğlu, E. ve Uçurum, M., 2011. Surface Modification of Calcite by Wet-Stirred Ball Milling and its Properties. *Powder Technology*, 214, 47–53.