

Makale / Article



Doç. Dr. / Assoc. Prof. Dr. Şenay Balbay
Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Bilecik Şeyh Edebali University
Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (BARUM)
Central Research Laboratory Application and Research Center (BARUM)



Dr. Öğr. Üyesi / Asst. Prof. Dr. Ardahan Eski
Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Bilecik Şeyh Edebali University
Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (BARUM)
Central Research Laboratory Application and Research Center (BARUM)



Doç. Dr. / Assoc. Prof. Dr. Rafiq Gurbanov
Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Bilecik Şeyh Edebali University
Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (BARUM)
Central Research Laboratory Application and Research Center (BARUM)

Boya Hammaddelerinin Analitik Karakterizasyonu ve Mikrobiyal Boyalar *Analytical Characterization of Paint Raw Materials and Microbial Pigments*

Giriş

Boyalar farklı yüzeylerin korunmasını sağlamanın yanı sıra dekorasyon amacıyla da kullanılmaktadır. Boyanın istenilen talepleri karşılaması boya üretiminde kullanılan hammaddenin özelliklerine bağlıdır ve bunlar boyanın çevresel etkisi, kalitesi ve güvenliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Boyanın uygulanacağı yere göre uygulamayı kolaylaştırmak amacıyla su veya solvent bazlı ürünler kullanılır. Uygulandığı yüzeyde boya kururken çözücü buharlaşır ve reçineler (solvent veya su bazlı) kürlenir, böylece boyanın yüzey ile fiziksel ve kimyasal bağ kurması sağlanır. Genellikle dekorasyon amacıyla tercih edilen pigmentler aynı zamanda dolgu maddesi veya katkı maddesi olarak kullanım alanına sahiptir. Temel beyaz pigment olan TiO_2 , mükemmel kapaticılık özelliğine sahiptir. Siyah pigment olarak karbon siyahı yaygın kullanılmaktadır. Diğer pigment maddeleri ise kırmızı renk için demir oksit ve kadmiyum sülfür, sarı ve turuncu renklerde metalik tuzlar, mavi renk için demir

Introduction

Paints are used for decoration purposes as well as to protect different surfaces. The desired demand meet depends on the characteristics of the raw material used in paint production and these play an important role in the environmental impact, quality, and safety of the paint. Depending on where the paint is to be applied, water or solvent-based products are used to facilitate the application process. While the paint dries on the applied surface, the solvent evaporates and the resins (solvent or water-based) are cured, thus allowing the paint to establish a physical and chemical bond with the surface. Pigments, which are generally preferred for decoration purposes, are also used as fillers or additives. TiO_2 , the basic white pigment, has excellent coverage. Carbon black is widely used as a black pigment. Other pigments are iron oxide and cadmium sulfide for red color, metallic salts in yellow and orange colors, iron blue for blue color,

Makale / Article

mavisi ve yeşil renk elde etmek için krom sarısı en çok tercih edilen bileşiklerdir. Kalsiyum karbonat, alüminyum silikat, talk, kaolin gibi dolgu maddeleri maliyeti düşürmenin yanı sıra boyaya esneklik ve mukavemet özellikleri sağlar. Katkı maddeleri, boyanın hem üretimini hem de yüzeye uygulanmasını kolaylaştırmaktadır (Şekil 1).

Çözücüler	Uygulamayı kolaylaştırır
Pigmentler	Boyaya rengini verir
Reçineler	Boyanın kurumasına yardımcı olur
Dolgu maddeleri	Maliyeti düşürme ve diğer özellikleri destekler
Katkı maddeleri	Dispersant, köpük kesici, emülgatör, ıslatıcı ajanlar, mantar önleyici gibi

Şekil 1. Temel boya hammaddeleri ve kullanım amaçları

Boya Hammaddelerinin Analitik Karakterizasyonu

Boyanın üretimi ve uygulanması sırasında oluşan köpükler boya üretiminde dispersiyonu zorlaştırması, maliyeti artırması ve yüzey bozukluğuna neden olmasından dolayı köpük giderici maddeler kullanılarak giderilir. Mezür yardımıyla basit bir test düzeneğinde köpük kesici maddenin etkisi belirlenebilir. Aynı zamanda köpük kesicilerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar FTIR spektroskopisi tekniği ile tespit edilebilir (Şekil 2) [1].

Köpük kesicinin eksik veya fazla olduğu durumlarda balık gözü, iğne deliği, portakal kabuğu ve krater diye adlandırılan kusurlar gözlenir. Bu kusurlar daha belirgin bir şekilde stereo mikroskobu altında görülebilir. Dispersant maddeler pigment ve dolgu maddelerinin boya içerisinde homojen dağılmasını sağlar ve ıslatıcı maddeler (yüzey aktif maddeler) ile birlikte kullanılır. Pigment ve dolgu maddelerinin yüksek ıslanma oranları pigmentlerin renk şiddetini de o derecede artırmaktadır. Reoloji ve viskozite testi yardımıyla dispersant ve dolgu maddelerinin ıslanma özellikleri belirlenir. Ayrıca Zeta Potansiyometresi ve Partikül Boyut Ölçüm Cihazı (Mastersizer) yardımıyla ıslatıcı maddenin pigment ve dolgu maddesinin ıslanma oranı üzerinde etkisi boyanın pH'ına bağlı olarak gözlenebilmektedir. FTIR spektrometresi yardımıyla pigmentler ile reçineler, çözücü, katkı maddeleri ve dolgu maddeleri arasında oluşan fonksiyonel

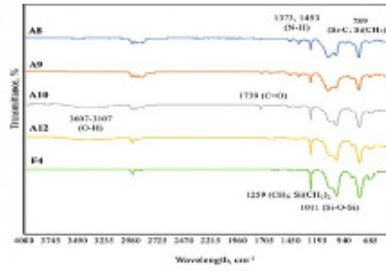
and chromium yellow for green color are the most preferred compounds. Fillers such as calcium carbonate, aluminum silicate, talc, and kaolin provide flexibility and strength properties to the paint besides reducing the cost. Additives facilitate both the production and application of the paint to the surface (Figure 1).

Solvents	Facilitates the application.
Pigments	Gives color to the paint.
Resins	Helps the paint to dry.
Fillers	It lowers the cost and supports other features.
Additives	such as dispersant, defoamer, emulsifier, wetting agents, antifungal.

Figure 1. Basic paint raw materials and their intended use

Analytical Characterization of Paint Raw Materials

The foams formed during the production and application of the paint are removed by using antifoam agents, as they make dispersion difficult, increase the cost and cause a surface defect in paint production. With the help of a graduated cylinder, the effect of the antifoam agent can be determined in a simple test setup. At the same time, the functional groups in the structure of defoamers can be detected by the FTIR spectroscopy technique (Figure 2) [1].



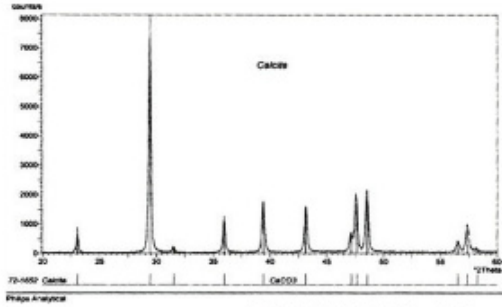
Şekil 2. Ticari köpük kesicilerin FTIR spektrumu / Figure 2. FTIR spectrum of commercial defoamers

In cases where the defoamer is missing or excessive, defects called fish eye, pinhole, orange peel, and crater are observed.

These defects are more prominently visible under a stereo microscope. Dispersant substances provide a homogeneous distribution of pigments and fillers in the paint and are used together with wetting agents (surfactants). The high wetting rates of pigments and fillers increase the color intensity of the pigments to the same extent. The wetting properties of dispersants and fillers are determined with the help of rheology and viscosity tests. Furthermore, with the help of the Zeta Potentiometer and Particle Size Measurement Device (Mastersizer), the effect of the wetting agent on the wetting rate of the pigment and filler can be observed depending on the pH of the paint. With the help of FTIR spectrometer, the

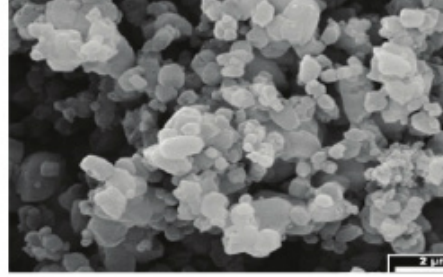
Makale / Article

yapılar incelenerek her bir maddenin etkisi tespit edilebilir. İnorganik özellikli pigmentler ve dolgu maddelerinin (kalsiyum karbonat, talk gibi) yapılarında bulunan safsızlar XRD ve XRF analiz teknikleri ile belirlenmektedir.



Şekil 3. CaCO₃'ün XRD spektrumu [2] ve SEM görüntüsü [3]
Figure 3. XRD spectrum [2] and SEM image [3] of CaCO₃

effect of each substance can be determined by examining the functional structures formed between pigments and resins, solvents, additives, and fillers. The impurities in the structures of inorganic pigments and fillers (such as calcium carbonate, and talc) are determined by XRD and XRF analysis techniques.



Pigment ve maddelerin hem yüzey görünüşleri hem de elementel içeriklerini belirlemek amacıyla SEM ve EDX analizi kullanılır (Şekil 3). Dolgu maddelerinin çözücü ve diğer sıvı katkı maddelerini absorplama kabiliyetleri BET yüzey alanı ölçüm cihazı kullanılarak incelenir. Çözücüler ve reçinelerin yapılarında bulunan organik içeriklerin tespitinde kromatografi grubunda yer alan GC, GC-MS, HPLC, LC-MS/MS cihazları yaygın tercih edilmektedir. Boyalar uygulama ve kuruma işlemleri tamamlandıktan sonra renk ve parlaklık testleri yapılır. Çevresel şartlara ve UV ışımaya karşı etkinliğini belirlemek amacıyla iklimlendirme ve UV dayanım testleri gerçekleştirilir. Aynı zamanda boyanın uygulandığı yüzeye bağlı olarak korozyon ve mukavemet testleri de uygulanmalıdır. SEM analizi ve stereo mikroskobu altında boya yüzeyinde oluşabilen çatlaklar ve sararmalar gözlenir. Farklı alanlarda özel amaçlar için kullanıma yönelik boyalar ise ısı yalıtımı sağlayan, ses absorplayan ve antibakteriyel özellik sergileyenlerdir. Isı yalıtımı sağlayan boyalar özellikle enerji verimliliğinin önemli olduğu çok sıcak ve soğuk bölgelerde tercih edilmektedir [4]. Çağımızın önemli problemleri arasında yer alan gürültü kirliliği problemi için de ses absorplayıcı boyalar geliştirilmeye başlanmıştır.

Mikrobiyal Pigmentler

Sentetik boyalarda kullanılan bazı kimyasal bileşiklerin toksik, mutajen, kanserojen ve alerjen olmaları nedeniyle günümüzde toksik olmayan, güvenilir ve canlı organizmalardan kolay elde edilen doğal bileşiklere ve boyalara olan ilgi giderek artmaktadır [5]. Doğal pigmentler bitkisel, hayvansal ya da mikrobiyal kaynaklardan elde edilirler. Hayvansal kaynaklardan pigment elde etmek yüksek

SEM and EDX analysis are used to determine both the surface appearance and elemental content of pigments and substances (Figure 3). The ability of fillers to absorb the solvent and other liquid additives is studied using the BET surface area measurement device. Chromatography group devices such as GC, GC-MS, HPLC, and LC-MS/MS, are widely preferred for the determination of organic contents in the structure of solvents and resins. After the paint application and drying processes are completed, color and gloss tests are performed. To determine its effectiveness against environmental conditions and UV radiation, air conditioning and UV resistance tests are carried out. At the same time, corrosion and strength tests should be applied depending on the surface on which the paint is applied. Under SEM analysis and stereo microscope, cracks and yellowing that may occur on the painted surface are observed. Paints intended for use in different areas for special purposes are those that provide heat insulation, absorb sound and exhibit antibacterial properties. Paints that provide heat insulation are preferred especially in very hot and cold regions where energy efficiency is important [4]. Sound absorbing paints have started to be developed for the noise pollution problem, which is among the important problems of our age.

Microbial Pigments

Because some of the chemical compounds used in synthetic paints are toxic, mutagenic, carcinogenic, and allergenic, there is growing interest in natural compounds and pigments that are nontoxic, safe, and easily obtained from living organisms [5]. Natural pigments

Makale / Article

maliyetli ve zordur. Bitkisel kaynaklardan pigment eldesi ise kolay ve ucuzdur ancak iklim koşullarının değişmesi, her mevsim üretime uygun olmaması gibi dezavantajlara sahiptir. Bakteriyal pigmentler ise bitkisel pigmentlerin aksine, üretimlerinin mevsimsel etkilenme göstermemesi, laboratuvar koşullarında kolaylıkla üretilmesi, yüksek oranda verim elde edilebilmesi ve ürettikleri mikroorganizmaların hızlı büyümeleri sebebiyle büyük avantajları bulunmaktadır [6]. Aynı zamanda, biyolojik olarak parçalanabilir ve çevre dostu olmaları sürdürülebilir bir dünya için önemlidir. Mikroorganizmaların ürettikleri pigmentler temel yaşamsal faaliyetleri için gerekli olmayıp mikroorganizmayı çeşitli biyolojik ajanlara ve stres koşullarına dirençli hale getiren ikincil metabolitlerdendir. Mikroorganizmaya olan faydalarının yanı sıra birçok pigmentin antimikrobiyal özelliğinin olduğu ortaya konmuştur. Bu sayede, boya katkı maddesi olarak kullanılan pigmentin üretilen ürüne antimikrobiyal özellik sağlayabileceği de bildirilmiştir. Mikroorganizmalardan elde edilen pigmentlerde renk yelpazesi oldukça geniş olup bazı bakteriyal pigmentlerin Munsell renk sistemindeki yeri belirlenmiştir [7]. Bugüne kadar çok sayıda pigment üreten bakteri tespit edilmiş olup pigment üretim süreçleri optimize edilmiştir (Tablo 1).

are obtained from plant, animal, or microbial sources. Obtaining pigments from animal sources is costly and difficult. On the other hand, the acquisition of pigments from plant sources is easy and cheap but has disadvantages such as changing climatic conditions and is not suitable for production at all times of the year. Bacterial pigments, on the other hand, have great advantages because, unlike plant pigments, their production does not show seasonal variations, they can be easily produced under laboratory conditions, high yields can be obtained, and the microorganisms from which they are obtained grow rapidly [6]. At the same time, they are biodegradable and environmentally friendly which are important for a sustainable world. Pigments produced by microorganisms are not necessary for their basic vital activities but are secondary metabolites that make the microorganism resistant to various biological agents and stress conditions. In addition to their benefits to microorganisms, many pigments have been shown to have antimicrobial properties. In this way, it has been reported that the pigment used as a color additive can provide antimicrobial properties to the manufactured product. The color range of pigments obtained from microorganisms is quite broad, and the place of some bacterial pigments in the Munsell color system has been determined [7]. To date, a large number of pigment-producing bacteria have been identified, and their pigment production processes have been optimized (Table 1).

Tablo 1. Mikroorganizmalar tarafından üretilen endüstriyel öneme sahip pigmentler
Table 1. Industrially important pigments produced by microorganisms

Mikroorganizma / Microorganism	Pigment	Renk / Color
<i>Agrobacterium aurantiacum</i>	Astaxanthin	Kırmızı / Red
<i>Bradyrhizobium</i> sp.	Canthaxanthin	Kırmızı / Red
<i>Serratia marcescens</i>	Prodigiosin	Kırmızı / Red
<i>Chromobacterium violaceum</i>	Violacein	Mor / Purple
<i>Corynebacterium insidiosum</i>	Indigoidine	Mavi / Blue
<i>Pseudomonas guinea</i>	Melanin	Siyah / Black
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Pyocyanin	Yeşil / Green
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Pyoverdin	Mavi-yeşil / Blue-green
<i>Xanthomonas oryzae</i>	Xanthomonadin	Sarı / Yellow
<i>Staphylococcus aureus</i>	Zeaxanthin	Sarı / Yellow
<i>Kocuria</i> sp.	Carotenoids	Sarı / Yellow
<i>Staphylococcus aureus</i>	Staphyloxanthin	Altın sarısı / Golden
<i>Chryseobacterium artocarp</i>	Flexirubin	Turuncu / Orange

Gelişmiş ülkelerde mikroorganizmalardan elde edilen pigmentler birçok sektörde kullanılmaktadır. Renklendirici olarak boyalarda, kozmetik ürünlerde, mürekkep ve kağıtlarda kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisinde *Serratia marcescens*'ten elde edilen kırmızı renkli prodigiosin

Pigments derived from microorganisms are used in many sectors in developed countries. They are used as colorants in paints, cosmetics, inks, and papers. In the textile industry, the red pigment prodigiosin derived from *Serratia marcescens* is used to dye acrylic,

Makale / Article

pigmenti akrilik, polyester, ipek ve pamuklu kumaş boyamasında kullanılmaktadır [8]. Benzer şekilde *Janthinobacterium lividum* tarafından üretilen mor renkli violacein pigmentinin de antimikrobiyal poliamid kumaşların üretiminde kullanılabileceği belirtilmiştir [9]. Ayrıca, gıda endüstrisinde hem boyar madde olarak hem de antimikrobiyal özellik sağlama amacıyla kullanımları söz konusudur [7]. Sonuç olarak, sentetik pigmentlerin neden olduğu toksisite sorunları nedeniyle doğal pigmentlere olan talep artışıyla pigment üreten birçok bakteri belirlenmiş, kültür koşullarının ve fermentasyon ortamının optimizasyonu yapılmış ve pigmentlerin büyük ölçekli üretimi gerçekleştirilmiştir.

Fermentasyon ve Üretim Süreçleri

Gelişen küresel pazar ihtiyaçlarıyla karşılaştığında, günümüzde mikrobiyal pigment üretim hacmi sentetik boyalara kıyasla halen düşüktür. Çeşitli biyoteknolojik araçları kullanarak pazar taleplerini karşılamak için toplam üretim hacmini yükseltmek için daha iyi bir kapsam vardır. Ticari pigment üretimi genetik mühendisliği teknolojilerinin fermentasyon teknolojileri ile birleşimi sonucu mümkün olabilmektedir. Bu çerçevede, mikroorganizmanın biyosentetik performansının artırılmasına yönelik gen, protein ve metabolizma mühendisliği, genom kاشتurma ve üretimi endüstri düzeyine çıkarmak için fermentasyon stratejileri, mikrobiyal pigmentlerinin ucuz maliyetle ve yüksek stabiliteyle azami ve çevre dostu üretiminde hayati rol oynamaktadır [7]. Fermentasyon koşullarının optimizasyonu ve ekonomik akış-aşağı (downstream) süreçlerin geliştirilmesi, mikrobiyal pigmentlerin maliyet etkin üretimini sağlayabilir. Ortam optimizasyonu, en iyi verimi sağlayan koşulların seçimi için sıcaklık, pH, kuluçka süresi, besin kaynakları, havalandırma ve çalkalama hızı gibi fermentasyon koşullarındaki değişiklikleri içerir. Tepki yüzeyi metodolojisi (TYM) tekniği, ortam optimizasyonu için kullanılan klasik yöntemlere göre birçok avantaja sahip olup incelenen tüm değişken faktörlerin optimum bir kombinasyonunu elde etmek için daha az deney gerektirir. Yapay sinir ağları (YSA), mikrobiyal pigment üretimi için optimizasyonun yanı sıra fermentasyon koşullarının etkisini incelemek için kullanılabilecek başka bir tekniktir. Fermentasyon koşullarının optimizasyonu böylece daha az zaman ve toplam maliyetin azalmasına yol açan çaba gerektirir [10].

*polyester, silk, and cotton fabrics [8]. Similarly, the purple violacein pigment produced by *Janthinobacterium lividum* can be used in the production of antimicrobial polyamide fabrics [9]. In addition, they are used in the food industry both as a colorant and for antimicrobial properties [7]. As the demand for natural pigments increased due to the toxicity problems of synthetic pigments, many pigment-producing bacteria were identified, the culture conditions and fermentation medium were optimized, and large-scale production of pigments was realized.*

Fermentation and Production Processes

Compared with the evolving global market needs, the production volume of microbial pigments is still low today compared to synthetic paints. There is better scope to increase the overall production volume to meet market demands by applying various biotechnological tools. Commercial pigment production is possible with the combination of genetic engineering and fermentation technologies. In this context, gene, protein, and metabolism engineering to increase the biosynthetic performance of the microorganism, genome shuffling, and fermentation strategies to bring production to the industrial level play a vital role in the maximum and environmentally friendly production of microbial pigments with low cost and high stability [7]. Optimization of fermentation conditions and development of economical downstream processes can enable the cost-effective production of microbial pigments. Media optimization includes changes in fermentation conditions such as temperature, pH, incubation time, nutrient sources, aeration, and agitation speed to select the conditions that provide the best yields. The response surface methodology (RSM) technique has many advantages over conventional methods used for environment optimization and requires less experimentation to obtain an optimum combination of all the variable factors studied. Artificial neural networks (ANNs) are another technique that can be used to study the effect of fermentation conditions as well as optimization for microbial pigment production. Optimization of fermentation conditions thus requires less time and effort leading to a reduced overall cost [10].

Kaynaklar / References

- [1] A. Hassan, K. Jumbri, A. Ramli, N. Borhan, Physico-Chemical Analysis of Amide and Amine Poly(dimethylsiloxane)-Modified Defoamer for Efficient Oil-Water Separation, *ACS Omega*, 6 (2021). <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00350>.
- [2] S. Sahebian, S.M. Zebarjad, S.A. Sajadi, Z. Sherafat, A. Lazzari, Effect of both uncoated and coated calcium carbonate on fracture toughness of HDPE/CaCO₃ nanocomposites, *J Appl Polym Sci*, 104 (2007). <https://doi.org/10.1002/app.25644>.
- [3] P. Wedin, J.A. Lewis, L. Bergström, Soluble organic additive effects on stress development during drying of calcium carbonate suspensions, *J Colloid Interface Sci*, 290 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.04.020>.
- [4] Ş. Balbay, Düşük Maliyet ve Yüksek Enerji Tasarımına Sahip Termal Boya Üretimi, *Konya Journal of Engineering Sciences*, 8 (2020) 693-705. <https://doi.org/10.36306/konjes.643725>.
- [5] F.M. Drumond Chaquer, G.A.R. de Oliveira, E.R. Anastacio Ferraz, J. Carvalho, M.V. Boldrin Zanoni, D.P. de Oliveira, Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact, in: *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*, 2013. <https://doi.org/10.15772/53659>.
- [6] M. Aman Mohammad, H. Ahangari, S. Mousazadeh, S.M. Hosseini, L. Dufosse, Microbial pigments as an alternative to synthetic dyes and food additives: a brief review of recent studies, *Bioprocess Biosyst Eng*, 45 (2022). <https://doi.org/10.1007/s00449-021-02621-8>.
- [7] C.K. Venil, L. Dufosse, P. Ranuka Devi, Bacterial Pigments: Sustainable Compounds With Market Potential for Pharma and Food Industry, *Front Sustain Food Syst*, 4 (2020). <https://doi.org/10.3389/fsufs.2020.00100>.
- [8] X. Liu, Y. Wang, S. Sun, C. Zhu, W. Xu, Y. Park, H. Zhou, Mutant breeding of *Serratia marcescens* strain for enhancing prodigiosin production and application to textiles, *Prep Biochem Biotechnol*, 43 (2013). <https://doi.org/10.1080/10826068.2012.721850>.
- [9] M. Kanelli, M. Mandic, M. Kalakona, S. Vasilakos, D. Kekas, J. Nikodinovic-Runic, E. Topakas, Microbial production of violacein and process optimization for dyeing polyamide fabrics with acquired antimicrobial properties, *Front Microbiol*, 9 (2018). <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.01495>.
- [10] B. Rana, M. Bhattacharyya, B. Patni, M. Arya, G.K. Joshi, The Realm of Microbial Pigments in the Food Color Market, *Front Sustain Food Syst*, 5 (2021). <https://doi.org/10.3389/fsufs.2021.603892>.