
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

NİKEL FLOROBORAT SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ALEV GECİKTİRİCİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Selçuk ARIKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KASIM 2025

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Selçuk ARIKAN

18/11/2025

NİKEL FLOROBORAT SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ALEV GECİKTİRİCİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Selçuk ARIKAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kasım 2025

ÖZET

Bor cevherlerinin gelişen teknoloji ve bilimsel araştırma faaliyetleri ile katma değerli bor uç ürünlerine dönüştürülmesi ülkemiz için çok büyük önem arz etmektedir. Özel bor ürünlerinden biri olan floroboratlar alev geciktirici katkı malzemesi, katalizör ve optik malzeme olarak kullanılmalarının yanı sıra geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu çalışmada, nikel floroborat sentezi yaş yöntem üretim metoduna göre reaktant olarak nikel oksit ve floroborik asit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentez için mol oranının ($nHBF_4/nNiO$) 4:1; 8:1; 12:1, çalışma sıcaklıklarının 30°C, 60°C, 90°C ve çalışma süresinin 20 dakika, 60 dakika, 100 dakika olarak uygulandığı deneysel çalışmada yüzey cevap metodu kullanılarak deneysel tasarımı yapılmış ve değişken parametreler baz alınarak metodun önerdiği 19 adet deney sırasıyla gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda hesaplanan reaksiyon verimleri kaydedilmiştir. Yüzey cevap metoduna göre optimum mol oranı ($nHBF_4/nNiO$) 4:1, optimum sıcaklık 90°C ve optimum süre 100 dakika olarak tespit edilmiştir. Nikel floroborat optimum koşullarda %98 verimde ve %89,5 saflıkta üretilmiştir. Sentezlenen ürünün ICP-OES, BF_4^- iyon seçici elektrot ile miktar analizleri, XRD ve FT-IR sistemleri ile karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın uygulama aşamasında ise yaş yöntem metoduna göre optimum koşullarda elde edilen nikel floroboratın pamuklu kumaşlara uygulanabilirliği araştırılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan nikel floroborat çözeltileri değişen daldırma sürelerinde yüksek birim ağırlıktaki pamuklu kumaş numunelerine emdirilmiş ve meydana gelen kütle artış oranındaki değişimler incelenmiştir. Gerçekleştirilen LOI testi sonucunda ise nikel floroborat emdirilmiş çadır kumaşı benzeri yapılı pamuklu kumaşların LOI değeri en yüksek %35 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar ışığında nikel floroboratın pamuklu kumaşlara oksijen indeksi yüksek ortamlarda bile alev geciktiricilik özelliği kazandırdığı tespit edilmiştir.

Bilim Kodu	:	91213
Anahtar Kelimeler	:	Bor, floroborik asit, nikel oksit, nikel floroborat, yaş yöntem, yüzey cevap metodu, alev geciktirici
Sayfa Adedi	:	97
Danışman	:	Dr. Öğr. Üyesi Levent NURALIN
İkinci Danışman	:	Doç. Dr. Murat BİLEN

NICKEL FLUOROBORATE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF THE USABILITY AS FLAME RETARDANT

(M. Sc. Thesis)

Selçuk ARIKAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

November 2025

ABSTRACT

The transformation of boron ores into value-added boron end products through advancing technology and scientific research activities is of great significance for our country. Among the specialty boron products, fluoroborates possess a wide range of applications, including flame retardant additives, catalysts, and optical materials. This study synthesized nickel fluoroborate via the wet chemical method using nickel oxide and fluoroboric acid as reactants. For the synthesis, molar ratios of ($nHBF_4$/nNiO) 4:1, 8:1, and 12:1, reaction temperatures of 30°C, 60°C, and 90°C, and reaction durations of 20, 60, and 100 minutes were employed. The experimental design was carried out using the response surface methodology, and 19 experiments proposed by the method were performed sequentially based on the selected variable parameters. The reaction yields calculated as a result of the experiments were recorded. According to the response surface methodology, the optimum molar ratio was determined as ($nHBF_4$/nNiO) 4:1, the optimum temperature as 90°C, and the optimum duration as 100 minutes. Under these optimum conditions, nickel fluoroborate was obtained with a yield of 98% and a purity of 89.5%. The synthesized product was characterized through ICP-OES, quantitative analyses with a BF_4^- ion selective electrode, XRD, and FT-IR techniques. In the application stage of the study, the applicability of nickel fluoroborate obtained under optimum conditions via the wet method to cotton fabrics was investigated. Cotton fabric samples with high unit weight were impregnated with nickel fluoroborate solutions prepared at different concentrations and for varying immersion durations, and the changes in the mass gain ratio were examined. As a result of the LOI test, the LOI value of tent-like cotton fabrics impregnated with nickel fluoroborate was as high as 35%. In light of these results, it was determined that nickel fluoroborate imparts flame-retardant properties to cotton fabrics even in environments with high oxygen index.

Science Code	:	91213
Key Words	:	Boron, fluoroboric acid, nickel oxide, nickel fluoroborate, wet method, response surface methodology, flame retardant
Page Number	:	97
Supervisor	:	Asst. Prof. Dr. Levent NURALIN
Co-Supervisor	:	Assoc. Prof. Dr. Murat BİLEN

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın hazırlanma sürecinde bilgi birikimini ve laboratuvar tecrübelerini her zaman benimle paylaşan, ahlaki yönüyle ve kişiliğiyle örnek aldığım saygıdeğer danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Levent NURALIN'a en içten teşekkürlerimi belirtmek isterim. Ayrıca değerli katkılarıyla bana destek veren, fikirlerini ve tecrübelerini benimle her zaman paylaşan ikinci danışman hocam Doç. Dr. Murat BİLEN'e ve lisans eğitimimden bu yana her anlamda örnek aldığım kıymetli hocam Prof. Dr. Metin GÜRÜ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Değerli meslektaşlarım Öğr. Gör. Resul BİBEROĞLU'na, Mohamad Samer KANSOU' ya ve Cem TAŞDEMİR'e anlamlı katkıları ve yapıcı fikirleri için teşekkür ederim.

Beni yetiştiren ve her zaman varlıkları ile bana güç veren anneme ve babama, bu süreçte her zaman yanımda olan, gösterdikleri sabır, anlayış ve sevgiyle beni sürekli motive eden kıymetli eşime ve çocuklarıma en derin minnettarlığımı ve özel teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ x

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xi

RESİMLERİN LİSTESİ xii

SİMGELER VE KISALTMALAR xiii

1. GİRİŞ 1

2. GENEL BİLGİLER 3

2.1. Bor Metalinin Genel Özellikleri ve Tarihçesi 3

2.2. Türkiye'de Bor Cevheri 5

2.3. Dünya'da Bor Cevheri 7

2.4. Borun Kullanıldığı Alanlar 8

2.4.1. Cam sanayi 9

2.4.2. Metalurji sanayi 10

2.4.3. Savunma sanayi 10

2.4.4. Enerji sektörü 10

2.4.5. Alev geciktiriciler 11

2.4.6. Sağlık sektörü 12

2.4.7. Tarım sektörü 12

2.4.8. Deterjan ve temizlik sektörü 13

2.4.9. Farklı kullanım alanları 13

2.5. Özel Bor Ürünleri 14

Sayfa

2.5.1. Floroboratlar 16
2.6. Alev Geciktirici Malzemeler 19
2.7. Yanma Önleyici Test Metotları 21
2.7.1. Limit oksijen indeksi (LOI) test metodu 22
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 25
4. MATERYAL VE METOT 31
4.1. Deneysel Çalışmalar 31
4.1.1. Yaş yöntemle nikel floroborat sentezi 31
4.2. Karakteristik Analiz Yöntemleri 34
4.2.1. Floroborat (BF_4^-) iyon seçici elektrot 34
4.2.2. X-ışını kırınım analizi (XRD) 36
4.2.3. İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) 38
4.2.4. Fourier transform infrared (FT-IR) analizi 40
4.3. Yüzey Cevap Metodu 42
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA 47
5.1. Yaş Yöntemle Nikel Floroborat Sentezi 47
5.1.1. ICP-OES analiz sonuçlarının değerlendirilmesi 48
5.1.2. Yüzey cevap metoduna göre nikel floroborat sentez çalışmasının değerlendirilmesi 51
5.1.3. BF_4^- iyon seçici elektrot ölçüm verilerinin değerlendirilmesi 56
5.1.4. XRD sonuçlarının incelenmesi 58
5.1.5. FT-IR sonuçlarının incelenmesi 59
5.2. Sentez Ürünün Pamuklu Kumaşlara Uygulanabilirlik Çalışmaları ve Alev Geciktiricilik Özelliğinin Belirlenmesi 60
5.2.1. Limit oksijen indeksi (LOI) testi sonuçlarının değerlendirilmesi 63
6. MALİYET ANALİZİ 67
7. SONUÇ VE ÖNERİLER 69

Sayfa

KAYNAKLAR..... 73

EKLER..... 81

EK-1. XRD Analiz Sonuçları..... 82

EK-2. Sentezlenen Ürünlerin FT-IR Analiz Sonuçları..... 84

EK-3. Reaktiflerin Madde Miktarının Belirlenmesi..... 91

EK-4. Katı Verim Hesabı..... 92

EK-5. ICP-OES Analiz Sonucuna Göre Örnek Verim Hesabı..... 93

EK-6. (BF_4^-) İyon Seçici Elektrodun Kalibrasyon İşlemi İçin Stok Çözeltisinin Hazırlanması..... 94

EK-7. ISA Çözeltisi Hazırlama..... 96

ÖZGEÇMİŞ..... 97

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Borun temel fiziksel özellikleri 4

Çizelge 2.2. Endüstriyel açıdan kullanılan bazı bor mineralleri 5

Çizelge 2.3. Ticari bor bazlı alev geciktiriciler 11

Çizelge 2.4. LOI değerine dayalı alev geciktirici sınıflandırmaları 22

Çizelge 4.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasallar ve özellikleri 31

Çizelge 5.1. Yüzey cevap metodunun önerdiği reaksiyon şartları 48

Çizelge 5.2. ICP-OES analiz sonuçları ve nikel bazlı reaksiyon verimleri 50

Çizelge 5.3. Yüzey cevap metodunun model türüne göre düzeltilmiş R^2 ve tahmin edilen R^2 değerleri 51

Çizelge 5.4. FİT analizi 51

Çizelge 5.5. Final denklem değerleri 52

Çizelge 5.6. Quadratik model için Anova analizi 53

Çizelge 5.7. Design Expert 11 yazılımı demo sürümünün verdiği optimum çalışma şartları 55

Çizelge 5.8. İyon metrede ölçülen BF_4^- konsantrasyonları 56

Çizelge 5.9. Saflık yüzdesi hesabı 57

Çizelge 5.10. İşlem görmüş kumaşların farklı parametrelerdeki kütle artış oranları 61

Çizelge 5.11. Çalışmalarda kullanılan kumaşın özellikleri 64

Çizelge 5.12. Farklı konsantrasyonlarda nikel floroborat emdirilen pamuklu kumaşlara ait kütle artış oranları ve LOI değerleri 65

Çizelge 6.1. Reaktiflerin katalog fiyatı 67

Çizelge 6.2. Nikel floroboratın katalog fiyatı 67

Çizelge 6.3. Yaş yöntem üretim metoduna göre 1 g nikel floroborat sentezlemek için gereken maliyet 68

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Ülkemizdeki bor minerallerinin bölgesel dağılımı 6

Şekil 2.2. Dünya genelindeki bor rezervlerinin ülkeler bazında dağılımı 8

Şekil 2.3. Bor tüketiminin sektörlere göre dağılımı 9

Şekil 4.1. X-ışını kırınım geometrisi 37

Şekil 4.2. Birinci dereceden modelin tek faktöre göre cevap değişkeni grafiği 44

Şekil 4.3. Birinci dereceden modelin iki faktöre göre cevap değişkeni grafiği..... 44

Şekil 4.4. İkinci dereceden modelin tek faktöre göre cevap değişkeni grafiği..... 45

Şekil 4.5. İkinci dereceden modelin iki faktöre göre cevap değişkeni grafiği 45

Şekil 5.1. Nikel çözeltisinin kalibrasyon eğrisi grafiği 49

Şekil 5.2. Bor çözeltisinin kalibrasyon eğrisi grafiği 49

Şekil 5.3. Deneysel veriler ile model tarafından öngörülen denklem kullanılarak hesaplanan verim sonuçlarının iki eksen üzerinde karşılaştırılması 53

Şekil 5.4. Sıcaklık ve sürenin verime etkisinin 3 boyutlu gösterimi 54

Şekil 5.5. Mol oranı ve sürenin verime etkisinin 3 boyutlu gösterimi 54

Şekil 5.6. Sıcaklık ve mol oranının verime etkisinin 3 boyutlu gösterimi 55

Şekil 5.7. Nikel floroboratın iyon seçici elektrot ile ölçümü sonucunda elde edilen kalibrasyon eğrisi grafiği..... 57

Şekil 5.8. Ticari nikel floroborat ve optimum koşullarda sentezlenen nikel floroboratın karşılaştırmalı XRD grafiği..... 58

Şekil 5.9. Sentezlenen nikel floroborat ve ticari nikel oksitin karşılaştırmalı XRD grafiği 59

Şekil 5.10. Farklı deney koşullarında sentezlenen nikel floroboratın FT-IR spektrumları..... 60

Şekil 5.11. Nikel floroborat ile işlem görmüş pamuklu kumaşların konsantrasyona bağlı olarak kütle artış oranları..... 62

Şekil 5.12. Nikel floroborat ile işlem görmüş pamuklu kumaşların süreye bağlı olarak kütle artış oranları..... 63

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 2.1. LOI test cihazı 22

Resim 4.1. Deney düzeneği 32

Resim 4.2. Dondurarak kurutucu 33

Resim 4.3. Vakum kurutucu 34

Resim 4.4. BF4- iyon seçici elektrot, referans elektrodu ve iyon metre 36

Resim 4.5. GNR /APD 2000 Pro XRD cihazı 38

Resim 4.6. Agilent 5800 ICP-OES analiz cihazı 40

Resim 4.7. FT-IR spektrometresi 41

Resim 5.1. Farklı parametreler kullanılarak sentezlenen ürünler 47

Resim 5.2. İşlem görmemiş kumaşlar (a), işlem görmüş kumaşlar (b) 64

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklamalar**
°C	Derece, celsius
cm^3	Santimetreküp
g	Gram
J	Joule
K	Sıcaklık, kelvin
L	Litre
ml	Mililitre
nm	Nanometre

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
ASTM	American Society for Testing and Materials
B_2O_3	Bor oksit
BF_4^-	Floroborat iyonu
FT-IR	Fourier transform infrared spektroskopisi
HBF_4	Floroborik asit
ICP-OES	İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi
LOI	Limit oksijen indeksi
$Ni(BF_4)_2$	Nikel floroborat
NiO	Nikel oksit
ppm	Parts per million
rpm	Dakikadaki devir sayısı
XRD	X-ışını kırınım

1. GİRİŞ

Bor madeni, sahip olduğu özgün ve fonksiyonel özellikleri sayesinde günümüzün artan nitelikli üretim gereksinimleri ve hızla gelişen teknolojik alanlar açısından araştırılmaya ve geliştirilmeye değer bir kaynaktır. Dünyadaki bor rezervlerinin önemli bir kısmına sahip olan ülkemizin, ekonomide katma değer oluşturan bilimsel ve teknik araştırma faaliyetleri aracılığıyla bor esaslı malzemelerin geliştirilmesi ve bunların ileri bor uç ürünlerine dönüştürülmesi kapsamında öncü bir rol üstlenmesi büyük önem taşımaktadır [1].

Bor ürünleri; hammadde, yan ürün ya da nihai ürün olarak alev geciktirici, cam sanayi, tarım, enerji sektörü, ilaç ve kozmetik, seramik sanayi gibi alanlarla kullanımının yanı sıra gelişen teknolojiyle beraber ileri malzeme tasarımları, nanoteknoloji, uçak ve roket motorları, biyomedikal uygulamalar gibi alanlarda da kullanılmaktadır. Bor ürünü kullanımının büyük bir kısmı cam, deterjan, seramik ve tarım sektörlerini kapsamaktadır.

Yüksek katma değerli özel bor ürünü olan floroboratlar, alev geciktirici, optik malzeme katalizör gibi farklı uygulama alanına sahip bileşiklerdir. Floroborat bileşiklerinin sentezi için çok sayıda yöntem geliştirilmiştir. Floroborat; borik asit veya floroborik asitin, metal halojenürler, oksitler, karbonatlar, bikarbonatlar ve florürlerle reaksiyona tabi tutulması ile elde edilirler. Bir diğer yöntem ise bor florürün metal florürlerle reaksiyona sokularak kararlı floroboratların elde edilmesidir [2].

Alev geciktirici malzemeler; tekstil, inşaat malzemeleri, elektronik, ulaşım sistemleri ve askeri uygulamalar gibi geniş bir yelpazeye yayılan endüstrilerde yangın güvenliğinin artırılmasında temel unsurlar arasında yer almaktadır. Bu malzemeler, tutuşmayı engelleyen, alevin ilerlemesini yavaşlatan ve duman oluşumunu azaltan koruyucu bir bariyer işlevi görerek, yangın sırasında kullanıcı güvenliğinin sağlanmasına ve tahliye süreçlerinin etkin biçimde gerçekleştirilmesine önemli katkılar sunmaktadır. Son yıllarda yangın vakalarının daha fazla artış göstermesiyle, ileri düzey alev geciktirici malzemelere olan talebi daha da artırmış; bu durum ise yüksek düzeyde koruma, uzun süreli dayanıklılık ve çevresel uyumluluk sağlayan ürünlerin geliştirilmesine yönelik bilimsel ve teknolojik araştırmaların önemini ortaya koymuştur [3].

Yanıcı malzemelerin yanma hızı, belirli katkı maddelerinin ilavesiyle etkili bir şekilde yavaşlatılabilmektedir [4]. Bor içeren katkı maddeleri, farklı kaynaklardan elde edilen selüloz bazlı malzemelerde kâğıt, kumaş, talaş, yalıtım malzemesi ve kereste gibi çeşitli formlarda alev geciktirici katkı maddesi olarak yaygın biçimde kullanılmaktadır [5].

Bu çalışmanın amacı; ülkemizde henüz üretimi gerçekleştirilemeyen ve özel bor ürünleri sınıfında değerlendirilen nikel floroboratın yaş metotla ve deneysel tasarım yöntemi kullanılarak sentez optimizasyonunun yapılması ve nihai ürünün pamuklu kumaşlar üzerinde alev geciktiricilik özelliğinin incelenmesidir. Bu kapsamda nikel floroborat yaş yöntem üretim metoduna göre sentezlenerek farklı karakterizasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Üretilen ürün pamuklu kumaşlara emdirilmiş ve farklı parametreler kullanılarak kumaşlara uygulanabilirliği test edilmiştir. Çalışmanın son aşamasında limit oksijen indeksi (LOI) testi aracılığıyla nikel floroboratın pamuklu kumaş üzerinde alev geciktiricilik özelliği araştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Bor Metalinin Genel Özellikleri ve Tarihçesi

Bor ve türevleri yüzyıllar boyunca insanoğlunun birçok alanda kullandığı temel maden kaynaklarından birisidir. Farsça burah (boorak) sözcüğünden türeyen bor minerali olarak bilinen boraks, yaklaşık 4000 yıl önce Himalayalardan temin edilerek yüzük, muska ve bileziklerin yapımında Babilliler tarafından kullanıldığı bilinmektedir. Antik Mısır'da boraksın mumyalama süreçlerinde kullanıldığı, Çin'de ise milattan sonra 3. yüzyıl civarında boraks esaslı seramik sırlarının üretildiği, üç yüzyıl sonra ise benzer tekniklerin Arap coğrafyasında uygulandığı bilinmektedir. Boraksın Avrupa'ya ilk girişi ise muhtemelen 13. yüzyılda Marco Polo aracılığıyla gerçekleşmiş; bu tarihten itibaren mineral, Tibet ve Keşmir kökenli tüccarlar tarafından kıtaya düzenli olarak taşınmıştır [6]. 1808 yılına gelindiğinde Gay-Lussac ve Thénard borik asidin potasyumla indirgeme yöntemiyle elementel bor elde etmişlerdir [7].

Ülkemizde ise bor içerikli doğal mineral olan boratların varlığı uzun yıllardır bilinmesine karşın ancak 19. yüzyılda yapılan araştırmalar sonucunda Balıkesir ili Susurluk ilçesinde bor rezervi tespit edilmiştir. 1956 yılında Kütahya ili Emet ilçesinde zengin borat rezervlerinin keşfiyle Türkiye bor madeni konusunda etkin bir biçimde rol almaya başlamıştır. 1978 yılında ülkemizde bulunan bor maden yatakları çıkarılan 2172 sayılı kanun ile kamuya geçmiştir [1].

Bor, periyodik tablonun 3A grubunda yer alan ve atom numarası 5 olan bir elementtir. On dört izotopu tanımlanmış olup, bunlardan yalnızca ikisi kararlıdır. (^{10}B, ^{11}B). Bor, doğada genellikle kayaçlarda, toprakta ve sularda bulunur. ^{10}B izotopu, çok yüksek termal nötron yutma özelliği göstermektedir. ^{11}B izotopu ise özellikle kanser tedavisine yönelik uygulamalarda kullanılabilmektedir [8].

Bor, doğada elementel halde bulunmaz, her zaman bileşikler halinde bulunur. Yer kabuğundaki ortalama bor konsantrasyonu yaklaşık 10 mg/kg düzeyinde olup bu değer Dünya'nın toplam elementel bileşiminin yalnızca %0,001'ine karşılık gelmektedir. Deniz suyunda ortalama bor derişimi yaklaşık 4,6 mg/L' dir. Topraklarda ise bor konsantrasyonu

genellikle 10-300 mg/kg aralığında değişmekte olup [9], topraktaki toplam bor içeriğinin küçük bir kısmı bitkiler tarafından alınabilir durumdadır [10].

Geniş bir fizikokimyasal özellik yelpazesine sahip olan bor, çeşitli allotropik formlarda bulunmaktadır. Siyah, kırılgan ve metalik parlaklığa sahip kristal bir katı veya amorf formda kahverengi bir toz halinde bulunabilir. Yüksek erime ve kaynama noktalarına sahip olması ile, yüksek sıcaklık koşullarına maruz kalan malzemelerde kritik bir rol üstlenmesini sağlayan üstün termal kararlılığa sahiptir. Düşük yoğunluğu ve belirgin sertliği, boru hem hafif hem de dayanıklı malzemelerde tercih edilen bir element haline getirmiştir [11].

Çizelge 2.1. Borun temel fiziksel özellikleri [12]

Atom kütlesi	10,811
Görünüm	Sarı-kahverengi ametalik kristal
Yoğunluk	2,34 g/cm^3 (300K)
Entalpi	573,2 kj/mol (25°C)
Kaynama sıcaklığı	4002°C
Erime sıcaklığı	2300°C
Özgül ısı değeri	1,02 J/g.K
Molar hacim	4,68 cm^3/mol
Fiziksel form	20°C ve 1 atm'de katı hal
Buhar basıncı değeri	0,348 Pa (2300°C)
Sertlik	Mohs: 9,3
Termal genişleme katsayısı	0.0000083 cm/°C (0°C)

Bor, doğada elementel halde bulunmadığından element haline getirebilmek için çeşitli proseslere tabi tutulması gerekir. Bor mineralleri içerisinde bulunan B_2O_3 (bor oksit) oranına göre değerlendirilmektedir. Buna tenör oranı denilmektedir. Tenör oranı yüksek olan yani içerisinde B_2O_3 miktarı yüksek olan cevher az olana göre daha değerli sayılmaktadır. Bilinen verilere göre doğada 230'un üzerinde bor minerali bulunmaktadır. Ticari açıdan yaygın olan bor mineralleri arasında tinkal, üleksit, kolemanit ve kernit bulunmaktadır [13].

Çizelge 2.2. Endüstriyel açıdan kullanılan bazı bor mineralleri [14]

Mineral	Formül	% B_2O_3
Tinkal (ham boraks)	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	36.6
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$	50.9
Üleksit	$Na_2Ca_2B_{10}O_{18}.16H_2O$	43.0
Kernit	$Na_2B_4O_7.4H_2O$	51.0
Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7.5H_2O$	47.8
Pandermit	$Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$	50.0
Moyerhofferit	$Ca_2B_6O_{11}.7H_2O$	46.7
İnyoit	$Ca_2B_6O_{11}.13H_2O$	37.6
Kurnakovit	$Mg_2B_6O_{11}.15H_2O$	37.3
Borasit (Stasfurit)	$2Mg_3B_8O_{15}. MgCl_2$	62.6
Datolit	$CaBSiO_4(OH)$	21.8
Sassolit	$B(OH)_3$	56. 3

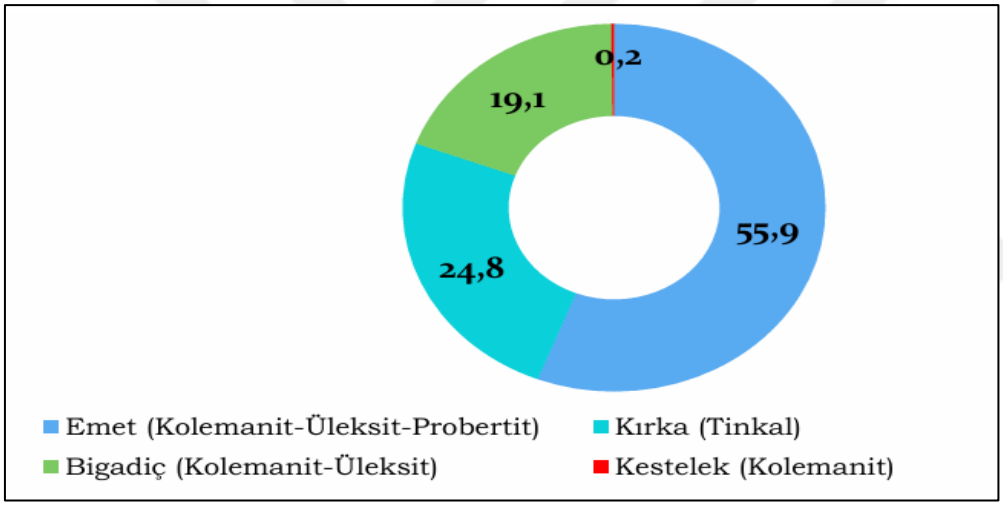
Bor yataklarının bulunduğu jeolojik yapıya göre cevher içerisindeki mineraller de farklılık göstermektedir. Çizelge 2.2' de görüldüğü üzere bor mineralleri arasında en yaygın olanları sodyum, magnezyum ve kalsiyum tuzlarıdır. Aynı zamanda bor mineralleri, bileşim olarak birbirlerine benzemesine rağmen içerisinde bulundurdukları kristal su miktarının aynı oranlarda olmaması nedeniyle farklı özellikler gösterirler [15].

2.2. Türkiye'de Bor Cevheri

Bor cevherlerinin Türkiye'de Doğu Roma İmparatorluğu döneminden itibaren bilindiği ve kullanıldığı tahmin edilmektedir. 1861 yılında Maadin Nizamnamesi yürürlüğe girmiş, 1865'ten itibaren ise Türkiye'deki bor minerallerine ilişkin işletme imtiyazları 20 yıllığına bir Fransız şirketine verilmiştir. Türkiye'deki ilk bor yatakları, Balıkesir ili Susurluk ilçesine bağlı Sultançayırı bölgesinde ortaya çıkarılmıştır. Kalsiyum tuzu niteliğindeki bu cevher, uzun yıllar boyunca yabancı şirketler tarafından "pandermit" adı altında işlenmiştir. 1944 yılından sonra söz konusu şirketlerin büyük bir bölümü devlet kontrolü altına alınmış ve yabancı şirketlere yeni imtiyazlar tanınmamıştır. Yabancı şirketlerin imtiyazlarının millileştirilmesinden sonra ise bor madenlerinin işletmesi Etibank ve bazı küçük ölçekli yerli firmalar tarafından yürütülmeye başlanmıştır [16]. Günümüzde ise ülkemizde bor madenlerinin üretimi, işlenmesi ve aynı zamanda pazarlama faaliyetlerini Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü yerine getirmektedir [13].

Ülkemiz, yaklaşık 3,22 milyar tonluk bor rezerviyle, dünya genelindeki toplam bor rezervlerinin yaklaşık %73'ünü barındırmakta olup, bu özelliğiyle hem stratejik hem de endüstriyel açıdan son derece önemli bir konuma sahip olarak küresel ölçekte liderlik göstermektedir. Eskişehir-Kırka bölgesinde dünyanın en büyük boraks yatakları, Balıkesir-Bigadiç bölgesinde ise dünyanın en zengin üleksit ve kolemanit rezervleri bulunmaktadır. Bursa-Kestelek ve Kütahya-Emet bölgesinde kolemanit yatakları mevcuttur. Ülkemizde en fazla rezervi bulunan bor mineralleri tinkal ve kolemanittir. Aynı zamanda Bursa-Kestelek'te kolemanit rezervinin yanında yan ürün olarak üleksit bulunmaktadır [1, 13].

Rezerv miktarlarının bor minerali ve bulunduğu bölge bazında oransal dağılımları Şekil 2.1'de sunulmaktadır.



Şekil 2.1. Ülkemizdeki bor minerallerinin bölgesel dağılımı [13]

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü bünyesinde bulunan bor madeninin üretimi, işlenmesi ve bor kimyasallarının üretimi kapsamında faaliyet gösteren tesisler şunlardır [1]:

- Kırka Bor İşletme Müdürlüğü
- Emet Bor İşletme Müdürlüğü
- Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü
- Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü
- Kestelek Bor İşletme Müdürlüğü

Kolemanit, üleksit ve tinkal gibi rezerv olarak ülkemizde bolca bulunan ve ticari değeri olan cevherlerden konsantre tinkal, sodyum perborat, boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, susuz boraks ve borik asit elde edilmektedir [17].

Tesislerde ağırlıklı olarak borik asit, zirai bor, boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, kalsine tinkal, etidot-67 (Disodyum oktaborat tetrahidrat), öğütülmüş kolemanit, susuz boraks ve camsı bor oksit üretilmektedir [1].

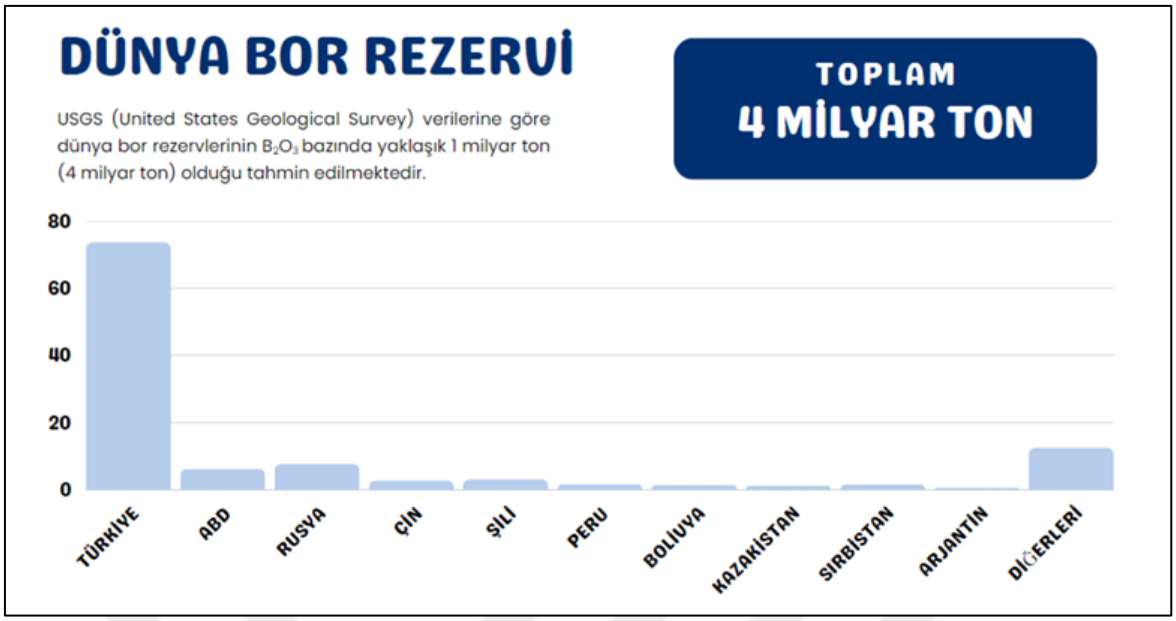
Bor mineralleri, bazı endüstriyel uygulamalarda doğrudan hammadde olarak değerlendirilebilmekle birlikte, esas ekonomik ve teknolojik değerlerini, rafine bor ürünlerine dönüştürülmeleri ve bu ürünlerden türetilen ileri teknoloji uygulamalarında geniş bir kullanım alanı bulmaları sayesinde kazanmaktadır [18].

2.3. Dünya'da Bor Cevheri

Dünyadaki bor rezervleri yaklaşık olarak 4 milyar ton (1 milyar ton B_2O_3 bazında) tahmin edilmektedir. Rezervler ağırlıklı olarak Türkiye, ABD, Rusya ve Güney Amerika Bölgesi'nde toplanmaktadır [13]. ABD'deki bor yatakları Güney Kaliforniya'nın ve Mojave Çölü'nün batı kısmında bulunan Kramer bölgesinde yoğun bir şekilde bulunmaktadır. Güney-Orta Asya Alp Kuşağı üzerinde yer alan ülkemiz de dâhil olmak üzere, bu kuşak boyunca uzanan bor rezervleri; Çin'den başlayarak Kazakistan ve Kuzeydoğu Rusya'ya kadar geniş bir alanda, özellikle Türkiye'nin Marmara ve İç Ege bölgelerinde çeşitli tuz formasyonları içerisinde yoğunlaşmakta olup, dünyanın en zengin bor rezervlerini barındırmaktadır [19, 20].

Günümüzde ticari değeri olmamakla birlikte Hindistan'ın Keşmir bölgesinde borat yatağı, İran'ın Zencan eyaletinde üleksit ve hidroborasit yatakları, Sırbistan'da lityum borat yatakları ve Tacikistan'ın bazı dağlık bölgelerinde bor silikat yatakları mevcuttur [1].

Dünya bor rezervlerinin %73'üne sahip olan ülkemizi %7,7 pay ile Rusya ve %6,6 ile de ABD takip etmektedir. Dünyada bor madenine giderek artan talep ve gereksinimler dikkate alındığında, Türkiye'nin sahip olduğu yüksek miktardaki ve nitelikli bor rezervleriyle, diğer ülkelerin ihtiyaçlarını tek başına karşılayabilecek bir konuma ulaşabileceği öngörülmektedir. Dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımları Şekil 2.2'de verilmektedir.



Şekil 2.2. Dünya genelindeki bor rezervlerinin ülkeler bazında dağılımı [13]

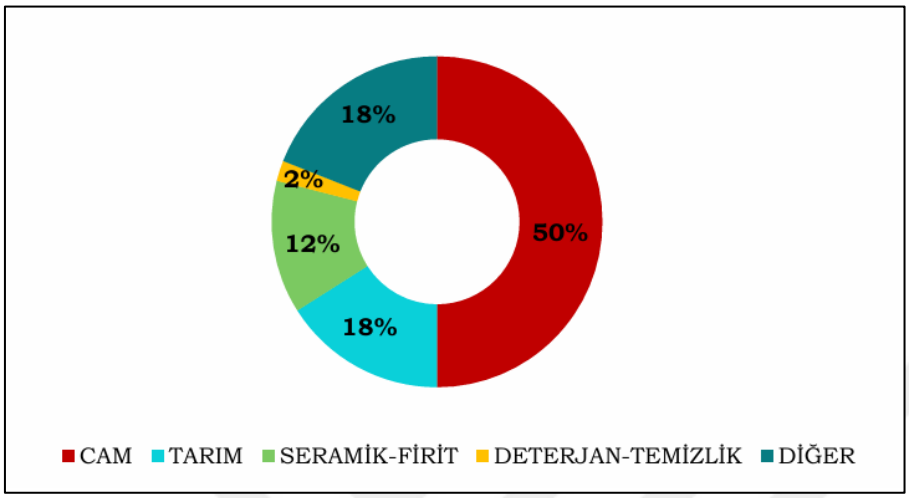
Dünya bor üretimi 5,7 milyon ton civarındadır. Türkiye bor üretiminde %48 pay ile ilk sırada yer almakta olup ABD %21 payla dünyanın ikinci bor cevheri üreticisi konumundadır. Diğer ülkelerin payı %31 seviyelerindedir [13]. Dünya'da bor ticaretinin küresel arzının büyük bir çoğunluğu Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü ve ABD'de açık ocak yöntemiyle bor madeni işleten U.S. Borax of America tarafından karşılanmaktadır [21]. Dünya bor üretiminde Rusya, Şili, Arjantin, Çin, Bolivya ve Peru gibi ülkelerdeki yerel üreticiler de bulunmaktadır [1].

2.4. Borun Kullanıldığı Alanlar

Sanayinin tuzu olarak da adlandırılan bor minerallerinin kullanım alanı çok geniştir. Tarihte çeşitli uygarlıklar tarafından altın elde etmek, temizlik malzemesi ve yaraları tedavi etme gibi pek çok farklı amaçla kullanılmıştır. Günümüzde ise alev geciktirici malzeme, plastik ve elyaf üretimi, havacılık ve uzay sanayi, sağlık uygulamaları, ilaç ve kozmetik sektörü, enerji sektörü, malzeme mühendisliği teknolojileri gibi birçok alanda kullanılmaktadır [12].

Bor bileşikleri tenör oranlarına göre bir diğer deyişle içerisinde bulunan bor oksit (B_2O_3) miktarlarına göre ticari değer kazanır. En çok tüketilen bor ürünleri boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, bor oksit, zenginleştirilmiş kolemanit, üleksit ve borik asittir. Üretilen bor ürünlerinin küçük bir kısmı direkt mineral olarak tüketilmekte, kalan kısmı ise bor esaslı ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır [22].

Bor ürünlerinin yaklaşık %50'si cam sanayisinde, %18'i tarım sektöründe, %12'si seramik ve firit üretiminde, %2'si ise deterjan ve temizlik ürünleri endüstrisinde kullanılmaktadır. Toplam bor tüketiminin %82'lik kısmı bu sektörlerde meydana gelmektedir.



Şekil 2.3. Bor tüketiminin sektörlere göre dağılımı [13]

2.4.1. Cam sanayi

Bor ürünlerinin en yoğun şekilde tüketildiği sektörlerin başında, yaklaşık %50'lik pay ile cam sanayi gelmektedir. Bor bileşikleri, cam üretim süreçlerinde hem ergime noktasını hem de ergimiş fazın viskozitesini düşürür. Camın ısıl genleşme katsayısını azaltarak malzemenin fiziksel ve kimyasal dayanımını arttırır. Aynı zamanda hammaddenin saydam ve parlak olmasını sağlar. Özel cam üretiminde borik asit vazgeçilmez bir bileşen olarak öne çıkmaktadır.

Geniş bir kullanım yelpazesine sahip olan cam elyafının başlıca hammaddelerinden biri de bordur. Elyaf yapısına bor ilavesi, kristalleşme eğilimini azaltarak lifin mekanik dayanıklılığını ve neme karşı direncini artırmaktadır [23].

Borosilikat cam, temel bileşenleri silisyum dioksit ve bor trioksit olan özel bir cam türüdür. Düşük ısıl genleşme katsayısı sayesinde, diğer cam türlerine göre termal şoka karşı çok daha yüksek direnç göstermektedir. Çeşitli üretim teknikleriyle farklı şekil ve kalınlıklarda üretilebilen borosilikat cam, geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu kapsamda; laboratuvar ekipmanları, beherler ve ısıya dayanıklı cam eşyalar, fırın kapları ve mutfak gereçleri, ısı

yalıtım malzemeleri, yüksek yoğunluklu aydınlatma sistemleri, gözlük camları, uçak dış yüzey kaplamaları ve akvaryumlar başlıca kullanım alanları arasında yer almaktadır [24].

2.4.2. Metalurji sanayi

Bor bileşikleri; demir dışı metal endüstrisinde, yüksek sıcaklıklarda viskoz, koruyucu ve temiz bir sıvı oluşturma kapasitesi sayesinde curuf düzenleyici ve ergimeyi hızlandırıcı katkı maddesi olarak değerlendirilmektedir. Elektrolitik kaplamada borik asit, floroboratlar ve floroborik asit; nikel, kalay, kurşun ve bakır banyolarında önemli rol oynamaktadır.

Çelik endüstrisinde düşük konsantrasyonlarda bor, çeliğe sertlik kazandırmakta; yüzey sertleştirme işlemlerinde ise demir borür (Fe_2B ve FeB) fazları oluşturarak dayanımı artırmaktadır. Bu çelikler özellikle su ile temas eden hareketli parçalarda kullanılmaktadır.

Bor, metal oksitlerin çözünmesini kolaylaştırarak çelik üretiminde florite alternatif olmaktadır. Yüksek fırınlarda asiditeyi azaltmakta, refrakterlerin ömrünü uzatmakta ve "stabor seramiği" gibi bileşikler zirkon potaların yerine geçmektedir. Ayrıca, düşük özgül ağırlık ve yüksek dayanım özellikleri sayesinde bor fiberleriyle güçlendirilmiş kompozitler; uçak kanatları, helikopter pervaneleri, yüksek yapılar ve köprüler gibi ileri mühendislik uygulamalarında yaygın kullanılmaktadır [25].

2.4.3. Savunma sanayi

Stratejik öneme sahip bor cevherinden, yüksek katma değerli bor uç ürünü olarak bilinen özel bor ürünlerinin üretilmesi, son derece büyük bir önem taşımaktadır. Borun en önemli endüstriyel ürünlerinden biri olan bor karbür (B_4C); düşük yoğunluk, yüksek sertlik ve kırılma dayanıklılığı, yüksek balistik direnç, aşırı koşullarda artan aşınma direnci gibi üstün özellikleriyle ön plana çıkmaktadır. İleri seramik malzeme olan bor karbür, yüksek sertliğe rağmen hafif olmasıyla gövde ve araç zırhı imalatında, tank, helikopter ve benzeri askeri araçların üretiminde kullanılmaktadır [26].

2.4.4. Enerji sektörü

Bilimsel çalışmalar neticesinde bor ve bileşiklerinin hidrojen üretiminde ve depolanmasında bir enerji kaynağı olarak kullanılabileceği görülmüştür. Yanma sonucu çevresel kirliliğe yol

açabilecek bir ürün oluşturmayan ve yakıt kaynağı olarak da kullanılan hidrojen, özel bor bileşiği olarak bilinen sodyum borhidrürden herhangi bir istenmeyen yan ürün ortaya çıkmaksızın üretilebilmektedir. Sodyum borhidrürden elde edilen hidrojenin, 200 watt gücündeki bir ampulü çalıştırabildiği ortaya koyulmuştur. Fosil yakıtların gelecekte tükenme olasılığı dikkate alındığında, borun sürdürülebilir enerji perspektifinde geleceğin yakıtı olma potansiyeline sahip olduğu ifade edilebilir [27].

Bor, üstün nötron yakalama kapasitesi ile radyasyon ortamında yapısal malzeme olarak kullanılmaktadır [28]. Yüksek nötron tutma kapasitesine sahip bor bileşikleri, nükleer santrallerdeki reaktör çekirdeğini çevreleyen betonun ilave maddesi olarak ve radyoaktiviteye karşı zırhlama amacıyla kullanılmaktadır [15].

Bor bileşikleri, yüksek yanıcılıkları sayesinde uçak ve roket yakıtlarında kullanılarak yakıt performansını artırmaktadır [12].

2.4.5. Alev geciktiriciler

Boratlar, halojenli ve halojensiz polimerlerde duman bastırıcı, alev geciktirici, artık parlama (afterglow) önleyici ve yüzeysel iz oluşumunu (antitracking) engelleyici malzemeler olarak kullanılmaktadır. Borik asit ve sodyum boratlar, selülozik materyaller üzerinde etkin alev geciktirici görevi görmektedir. Çinko borat, amonyum pentaborat, borosiloksan, bor fosfat, metal borofosfat, melamin borat gibi bor türevlerinin plastik ve kauçuk malzeme içerisinde alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanımı giderek artmaktadır [29]. Başlıca ticari bor bazlı alev geciktiriciler Çizelge 2.3' de gösterilmektedir.

Çizelge 2.3. Ticari bor bazlı alev geciktiriciler [29]

Kimyasal Adı	Uygulamaları
Boraks pentahidrat	Ahşap/selüloz/pamuk üretan, kaplama
Boraks dekahidrat	Ahşap/selüloz
Borik asit	Ahşap/selüloz/pamuk üretan, kaplama
Disodyum oktaborat tetrahidrat	Ahşap ürünleri, pamuk
Çinko borat	Polimer/elastomer kaplamalar, sızdırmazlık malzemeleri/ mastikler
Magnezyum borat	Mühendislik polimerleri
Baryum metaborat	PVC, kaplamalar

2.4.6. Sağlık sektörü

Bor içeren ürünler tıpta geniş bir uygulama alanına sahiptir. Antiseptik özellikleri ile bilinen borik asit, özellikle kesik ve yanıkların tedavisinde yara bakımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Göz ve beyin arası hastalıklarda ise borik asit, enfeksiyonları tedavi etmek ve gözün pH dengesini korumak amacıyla göz damlalarında ve tampon çözelti olarak kullanılmaktadır. Bor içeren ilaçlar, multipl miyelom ve mantel hücre lenfomasının tedavisinde de kullanılır. Bu ilaçlar kanser hücrelerinin büyümeyi kontrol eden proteinleri parçalamalarını önler ve kanser hücrelerinin ölmesine neden olur [30].

Bor hem hayvan hem de insan biyolojisi açısından son derece önemli ve dinamik bir mikro besin elementidir. Bu element, meyve ve sebzelerde bulunmakta olup, beslenmenin düzenli bir bileşenini oluşturmaktadır. Ortalama günlük bor alımının yaklaşık 1 mg olduğu ve bunun büyük ölçüde bitkisel kaynaklardan sağlandığı kabul edilmektedir. Bor, toprakta genellikle borik asit veya borat iyonu formunda bulunur. Doğada yaygın olarak kompleksleşmiş şekerlerden biri ise kalsiyum fruktoborattır [31].

2.4.7. Tarım sektörü

Bor, bitkiler açısından kritik öneme sahip bir mikro besin elementidir. Bitkiler, sağlıklı büyüme ve gelişimlerini sürdürebilmek için sürekli bir bor kaynağına ihtiyaç duymaktadır. Bor, bitkilerde karbonhidratların taşınması ve metabolizmasında temel bir düzenleyici rol üstlenmektedir. Bor eksikliği durumunda ise yaprak yüzeylerinin koruyucu bariyer işlevi, iletim demirlerinin oluşumu, fotosentez ve kök gelişimi gibi birçok fizyolojik süreç olumsuz yönde etkilenmektedir. Öte yandan, borik asidin fosfolipit tabakalarını kolaylıkla geçebilmesi, yüksek derişimlerde bitkiler üzerinde toksik etkilere yol açabilmektedir [32].

Borik asit, boraks pentahidrat, sodyum pentaborat gibi bazı rafine bor ürünleri gübreleme işleminde kullanılabilmektedir [13]. Disodyum oktaborat tetrahidrat sudaki yüksek çözünürlüğü sayesinde böcek ilacı, pestisit uygulamalarında ve tarımsal mikrobesin elementi olarak kullanılır. Aynı zamanda mantar ve alg türlerine karşı koruma sağlar [33].

2.4.8. Deterjan ve temizlik sektörü

Borun leke çıkarma, ağartma işlemlerini kolaylaştırma, suyu yumuşatma, enzimlerin stabilitesini arttırma ve yüzey aktif malzemelerin performansını iyileştirme gibi özellikleri bulunmaktadır [1].

Mikrop öldürme ve suyu yumuşatma gibi etkileri neticesinde deterjan ve sabunların içerisine %10 oranında boraks dekahidrat ilave edilirken, toz deterjanlarda ise beyazlatma etkisini güçlendirmek amacıyla %10 ile %20 arasında sodyum perborat kullanılmaktadır. Sodyum perboratın etkili bir ağartıcı özelliği bulunmaktadır. Sıcaklığın 55°C'ye çıkmasıyla birlikte perboratlar aktif hale geçerler. Dolayısıyla sodyum perboratların etkinliği yıkama suyunun sıcaklığı ile orantılıdır [34].

2.4.9. Farklı kullanım alanları

Amorf bor otomobil hava yastıklarında kullanılmaktadır. Otomobillerdeki hava yastığı sistemleri, sodyum azidinin (NaN_3) bozunması sonucu açığa çıkan azot gazının yastığı şişirmesi prensibine dayanır. Bozunma reaksiyonu yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir ve gerekli olan enerji amorf bor kullanılarak elde edilir. Bor kompozit katkı malzemesi olarak kullanılabilir. Borlu kompozit malzemeleri yüksek mukavemet ve sertlik, hafiflik, kolay işlenebilirlik ve yüksek sıcaklık gibi özelliklere sahiptir. Havai fişeklerin ortaya çıkardığı yeşil rengi elde etme amacıyla zehirli ve çevreye zarar veren baryum bileşikleri yerine bor karbür kullanılabilmektedir [1].

Atık tesislerde, sodyum borhidrat; kurşun, cıva ve gümüş gibi ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Son yıllarda, sodyum borhidrattan enerji üreten yakıt pilleri üzerine yürütülen araştırmalar ivme kazanmıştır [35].

İnşaat ve çimento sektöründe bor bileşikleri, dayanıklılığı artırma ve yalıtım sağlama amacıyla kullanılmaktadır. Seramik sırları ve emaye fritlerinde ise etkili bir akışkanlık özelliği kazandırmakta ve renklendirici maddelerin çözülmesi için uygun bir ortam oluşturmaktadır. Bor bileşikleri bu kullanım alanlarının haricinde ahşap endüstrisi, havacılık yakıtları, kauçuk ve plastik endüstrisi, mumyalama işlemleri, kozmetik sektörü, ileri teknoloji araştırmaları (örneğin moleküler biyoloji), fotoğrafçılık, ısıya dayanıklı emdirme boyaları ve daha birçok özel uygulama alanında kullanılmaktadır [36].

2.5. Özel Bor Ürünleri

Geniş bir kullanım yelpazesine sahip bor bileşikleri, ülke ekonomileri açısından büyük stratejik öneme sahiptir. Doğada bulunan bor minerallerinden küçük bir kısmı ticari değer taşımaktadır. Önem taşıyan bor mineralleri de dünyanın belirli bölgelerinde yoğunlaşmıştır.

Tinkal, kolemanit ve üleksit üretiminde önde gelen bir ülke olan Ülkemiz, aynı zamanda boraks ve borik asit gibi özel bor ürünlerini ileri teknoloji kullanarak üretme kapasitesine sahiptir. Konsantre ürünlerin yurtdışına ihraç edilmesinin haricinde son yıllarda yapılan araştırma ve geliştirme faaliyetleriyle uç ürünlerin üretimi hız kazanmıştır. Yaygın olarak kullanılan özel bor ürünleri; bor nitrür, bor fosfat, ferrobor, bor karbür, sodyum bor hidrür, çinko borat, sodyum tetraborat, sodyum metaborat, borik asit ve disodyum oktaborat tetrahidrat olarak sıralanabilir [1].

Borik asit: Kolemanit, tinkal, üleksit veya borlu tuzlu sulardan elde edilen ve geniş bir kullanım alanına sahip temel bir bor bileşiğidir. Beyaz renkli, monoklinik kristal yapıda olup su ve polar çözücülerde çözünür. Başta borat esterleri, bor karbür, bor tri-halojenürler gibi bor esaslı bileşiklerin sentezinde hammadde olarak kullanılmakta, ısıya ve çizilmeye dayanıklı camlar gibi yüksek teknoloji ürün üretiminde önemli rol oynamaktadır. Kolemanitin suda çözünmemesi nedeniyle borik asit üretiminde liç malzemesi olarak organik ve inorganik asitler kullanılmaktadır. Bu süreçte ekonomikliği ve sonraki ayırma işlemlerindeki kolaylığı nedeniyle sülfürik asit yöntemi en yaygın üretim tekniğidir.

$$Ca_2B_6O_{11}.\,5H_2O + 2H_2SO_4 + 6H_2O \longrightarrow 6H_3BO_3 + 2CaSO_4.\,2H_2O \qquad (2.1)$$

Eşitlik (2.1)'de yer alan reaksiyon denklemine göre kolemanit ve sülfürik asitin tepkimeye girmesiyle başlıca ürün olarak borik asit, yan ürün olarak kalsiyum sülfat oluşmaktadır [37].

Sodyum borhidrür: Organik ve inorganik tepkimelerde indirgeme aracı olarak kullanılan sodyum borhidrür, kendi ağırlığının beşte biri kadar hidrojen depolayabilmesi, yanıcı ve patlayıcı olmaması, reaksiyon kontrolünün kolay olması gibi özellikleri ile diğer hidrojen taşıma yöntemlerine göre avantajlıdır. Pek çok kimyasal reaksiyonda hidrojen kaynağı olarak görev yapan ve indirgen madde sınıfına giren borhidrürler arasında en yaygın olarak bilinen sodyum borhidrürdür. Bu bileşik, ilacın ve hassas kimyasalların üretim süreçlerinde

kullanılan metal tuzlar için önemli bir indirgeme maddesi olarak işlev görmektedir. Ayrıca, endüstriyel atıklardaki metal iyonlarının giderilmesinde ve bazı kimyasal proseslerde safsızlıklarının giderilmesinde kullanılırlar. Sodyum borhidrürün sudaki çözeltileri, kâğıt endüstrisinde sodyum hidrosülfit içeren ağartıcıların üretiminde değerlendirilmektedir. Endüstriyel uygulamalarda indirgeyici olarak en fazla sodyum bor hidrür kullanılır [38].

Bor karbür: Siyah elmas olarak da adlandırılan bor karbür (B_4C) ileri teknoloji uygulamalarında kullanılan yüksek sertlik ve erime sıcaklığı, düşük yoğunluk, yüksek nötron absorpsiyon kesit alanı ve çok iyi termoelektrik özellikleri sayesinde ince filmler dışında sinterlenmiş toz formunda da endüstride geniş kullanıma sahiptir. Bor karbür, elmasın ve kübik bor nitrürün ardından en sert malzeme olarak kabul görmektedir. Metal borürlerin reaksiyonu sırasında yan ürün olarak keşfedilmiştir.

Bor karbürlerin başlıca üretim yöntemleri şu şekildedir:

- Karbotermik indirgeme
- Magnezyotermik indirgeme
- Elementlerden sentez
- Buhar fazı reaksiyonları
- Sıvı faz reaksiyonları
- Reaktif metal infiltrasyonu
- Sol-jel üretim metodu [39]

Çinko borat: $xZnO.yB_2O_3zH_2O$ molekül formülüne sahip ve etkin bir alev geciktirici özelliğe sahip özel bor ürünüdür. Çinko borat katkılı malzemeler kömürleştirmeyi çabuklaştırarak duman emisyonunu azaltır. Kabloların, otomobil ve uçakların iç aksamlarının yanı sıra polimer ve kaplama malzemelerinin üretiminde yaygın biçimde kullanılmaktadırlar. Alev geciktirici özelliğinin yanı sıra ahşaplar malzemelerin mantar ve böceklerden korunmasında, seramik sektöründe ergime noktası düşürücü olarak da kullanılırlar [40].

Bor nitrür: Molekül formülü (BN_x) olarak gösterilen bor nitrür doğada bulunmaz, bu nedenle borik asit (H_3BO_3) veya bor trioksit (B_2O_3) kullanılarak sentezlenebilir. Oksidasyona karşı yüksek direnç, mükemmel ısıl iletkenlik, termal kararlılık ve elmasa yakın sertlikleri

sayesinde hidrojen depolama, otomotiv sanayi, kimyasal dedektörler, koruyucu film kaplamaları gibi birçok uygulama alanına sahiptir [39].

Boranlar: Bor trioksit ile metalik magnezyum ısıtma işlemine tabi tutulduğunda yüksek oranda hidrojen içeren bir gaz açığa çıkar ve bu gaz boranlar olarak da bilinen uçucu bor hidrür içerir. Boranlar B_nH_{n+4} veya B_nH_{n+6} molekül formülüne sahiptirler. 18 adet tanımlanmış boran bulunmaktadır. Kolay yanan ve zehirli bir bileşiktir. Aynı zamanda boranlar güçlü ve seçimli indirgendirler [14].

Floroborik asit: HBF_4 olarak formülize edilen ve tetrafloroborik asit, hidrofloroborik asit ve hidroboroflorik asit olarak da adlandırılan floroborik asitin saf hali kararlı yapıda olmadığı için su ortamında kullanılabilmektedir. Ticari formu, %48-50 HBF_4 içerir ve sulu çözelti halinde bulunur. Güçlü bir asit olan bu bileşik, özel plastik kaplarda güvenli bir şekilde saklanmaktadır [1].

Günümüzde organik sentezde katalizör olarak, kalay ve alaşımlarının elektrokaplamasında, kumtaşı asitleme, polimer bilimi, floroborat tuzlarının üretimi [41], elektrolit alüminyum üretimi için kriyolit imalatı aşamasında ve daha birçok uygulamada kullanılmaktadır. Konsantre çözeltilerde yüksek kararlılık gösterir ve hidroksifloroboratlara hidrolizi yavaş gerçekleşir [42].

Floroborik asit; genelde borik asit $B(OH_3)$ ile hidroflorik asidin (HF) reaksiyona girmesiyle sentezlenir [43].

2.5.1. Floroboratlar

Floroboratlar; floroborik asitin tuzları olarak bilinirler. Bu grup içinde yer alan bileşikler, amonyum floroboratlar, geçiş metali floroboratları ve alkali metal floroboratlarıdır. Ortak özellikleri, anyon yapısında floroborat (BF_4^-) molekülünü içermeleridir. Floroborat anyonu dörtyüzlü (tetrahedral) bir geometriye sahip olup, tetraflormetan (CF_4) ve perklorat (ClO_4^-) anyonları ile izoelektroniktir. Bağ açısı (F-B-F) 109° olarak bilinmektedir.

Floroborat anyonunun sentez süreçlerinde tercih edilmesinin başlıca nedenlerinden biri, simetrik yapıya sahip olması ve negatif yükün eşit bir şekilde dört atom arasında

dağılmasından dolayı molekülün inert olmasındandır. Floroborat anyonu, nitrat ve sülfat anyonlarında olduğu gibi katyonlarla kovalent koordinasyon kompleksi oluşturmaz.

Geçiş metal floroboratları hidrolize karşı dayanıksızdırlar. Hidroliz için koşulların uygunluğu durumunda floroboratların hidroliz şeması şu şekildedir:

$$BF_4^- + H_2O \longrightarrow (HO)BF_3^- + H^+ + F^- \quad (2.2)$$

$$(HO)BF_3^- + H_2O \longrightarrow (OH_2)BF_2^- + H^+ + F^- \quad (2.3)$$

$$(OH_2)BF_2^- + H_2O \longrightarrow (OH_3)BF^- + H^+ + F^- \quad (2.4)$$

$$(OH_3)BF^- \longrightarrow B(OH)_3 + F^- \quad (2.5)$$

Eşitliklerden de görüldüğü gibi, bor atomuna koordineli florür iyonları yerlerini hidroksit iyonlarına bırakmaktadır. Endüstriyel süreçlerde, borik asit ve hidroflorik asit karışımlarının metallerin hidroksit, oksit veya karbonatları ile nötralizasyonu yoluyla floroborat bileşikleri sentezlenebilmektedir [1]. Buna ilaveten elementel bor ve metal florürün katı faz reaksiyonuyla da elde edilebilirler. Floroboratlar; alev geciktirici katkı maddesi, katalizör, böcek ve mantar oluşumuna karşı pestisit, camların optik özellik arttırmada etkili kimyasal malzeme olarak geniş uygulama alanına sahiptir [44].

Geçiş metal floroboratların fiziksel ve kimyasal özellikleri alkali metal floroboratlar kadar bilinmemektedir. Birçok geçiş metali floroboratları kuvvetli bir biçimde hidratize olmuştur ve bozulmaya uğramadan su uzaklaştırabilmeleri oldukça zordur. Geçiş metal floroboratlarının kristalleri genellikle su, alkol ve ketonlarda çözünür fakat hidrokarbon, halokarbonlarda pek çözünmezler [42]. Bazı önemli floroboratlar aşağıda verilmiştir.

Amonyum floroborat

Floroborat bileşikleri arasında yaygın olarak kullanılır. Beyaz kristal yapıya sahip olup katı hali NH_4BF_4 şeklindedir. Oda sıcaklığında ortorombik fazda, yüksek sıcaklıklarda ise kübik fazda bulunur. Suda iyi çözünür fakat alkolde çözünürlüğü oldukça düşüktür. Ticari olarak amonyum hidroksit (NaOH) ile floroborik asidin (HBF_4) tepkimesi sonucu oluşur. Bir diğer üretim yöntemi ise borik asit (H_3BO_3) ile amonyum hidrojen florürün (NH_4HF_2)

reaksiyonudur. Bu reaksiyon sonucunda eriyikten amonyak ve suyun uzaklaştırılması ile amonyum floroborat eldesi mümkündür. Amonyum floroborat endüstriyel uygulamalarda çok geniş kullanım alanına sahiptir. Alev geciktirici katkı kimyasalı, metal işleme ve lehim işleri, gıda sektöründe etanolden su ve metanolü ayırma işlemi, mantar ve böcekle mücadele gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır [45].

Çinko floroborat

Beyaz kristal ve suda çözünebilen yapıya sahip olan çinko floroborat, floroborik asit ve çinko oksidin reaksiyona girmesiyle oluşur ve $Zn(BF_4)_2$ molekül formulüne sahip bir metal floroborattır [46]. Çinko floroborat; tekstil endüstrisi, kimyasal sentez süreçleri, kaplama banyoları ve cam teknolojileri gibi geniş kullanım alanına sahiptir. Çinko floroborat, katkı malzemesi olarak özellikle sentetik liflere yönelik alev geciktirici kaplama bileşimlerinde yaygın biçimde kullanılmaktadır. Yüksek verim, kısa reaksiyon süresi ve yüksek seçicilik özelliğiyle kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak tercih edilmektedir [47].

Potasyum floroborat

Floroborik asidin potasyum hidroksit veya potasyum karbonat ile tepkimesi sonucunda sentezlenmektedirler. Potasyum floroborat; hem klor, brom içeren hem de halojensiz polimerlerde aleve direnci arttırarak duman oluşumunu minimize eder [47]. Renksiz, erime noktası 530°C, yoğunluğu 2,498 g/ml'dir. Suda belirli bir miktar çözünerek iyonlarına ayrışabilir [42].

$$KOH + HBF_4 \longrightarrow KBF_4 + H_2O \quad (2.6)$$

Lityum floroborat

Lityum hidroksit ile floroborik asitin tepkimesiyle oluşmaktadır. Suda yüksek çözünürlük gösterirler. Sudan trihidrat ($LiBF_4.3H_2O$) ve monohidrat ($LiBF_4.H_2O$) olmak üzere iki farklı hidrat formunda ayrılmaktadırlar. Bazı üstün özelliklerinden dolayı lityum iyon pillerinde elektrolit olarak kullanılmaktadır [1].

Sodyum floroborat

Floroborik asit ile sodyum karbonat veya sodyum hidroksitin reaksiyonu ile elde edilirler. Diğer bir üretim yöntemi ise disodyum hegzaflorosilikat ile borik asitin reaksiyonuyla gerçekleşir [42].

$$Na_2CO_3 + 2HBF_4 \longrightarrow 2NaBF_4 + H_2O + CO_2 \quad (2.7)$$

Sodyum floroboratlar bazı reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmalarının yanı sıra etkili bir alev geciktirici olarak da kullanılmaktadır [48].

2.6. Alev Geciktirici Malzemeler

Alev geciktiriciler; kimyasal, fiziksel veya bu iki mekanizmanın birlikte etkisiyle yanıcı malzemelerin tutuşmasını engelleyen, yanma sürecini yavaşlatan ve küçük ya da büyük yangınların oluşumuna yol açabilecek istenmeyen faktörleri ortadan kaldıran kimyasal emprenye bileşikleridir. Geciktirme sürecinin temel prensibi, yanmanın fiziksel olarak sınırlandırılmasına ve yanma reaksiyonunu durduran kimyasal süreçlerin başlatılmasına dayanmaktadır. Alev geciktiriciler, oksitleyici maddelerin yanıcı yüzeye erişimini engelleme işlevi görmekle beraber aynı zamanda malzemenin yanıcılık derecesini değiştirebilmekte ve yanma davranışını belirleyen parametreleri iyileştirebilmektedir. Sentetik malzemelerin alev geciktirme işlemleri daha kolay olurken doğal malzemelerin (örneğin ahşap) alev geciktirilmesi çok daha karmaşıktır.

Alev geciktiriciler; yapı ve tasarım elemanları, zemin ve tavan kaplamaları, yalıtım malzemeleri, elektrikli cihazlar, elektronik ekipmanlar, kablolar, ahşap, plastikler, metaller, iç ve dış cephe boyaları, tekstil malzemeleri, oyuncaklar ve diğer birçok yüzey ve malzeme türüne uygulanabilmektedir [49].

Alev geciktiricilerden beklenen başlıca özellik, etkin bir biçimde yanma geciktirici etki göstermeleri ve uygulandıkları ana malzemenin yapısal ve işlevsel özelliklerini koruyarak herhangi bir olumsuz değişikliğe neden olmamalarıdır. Alev geciktirici katkı malzemeleri eklendiği malzemelerin yanıcılığını seyreltmekte ve oksijen indeksini düşürmektedir. Oksijen indeksi, bir malzemenin yanma olayını sürdürebilmesi için ihtiyaç duyduğu minimum oksijen miktarı olarak tanımlanmaktadır. Etkili bir alev geciktirici; bozuşma

sürecinde geniş yüzey alanına sahip oksitler oluşturmalı, ince parçacık boyutuna sahip olmalı, renksiz ya da beyaz renkte olmalı, toksik özellik göstermemeli, çözünmeyen ya da çok az çözünebilen safsızlıklar içermeli ve Mohs sertliği 4'ün altında olmalıdır [50].

Alev geciktirici malzemeler 4 ana grupta incelenmektedir:

- Halojen içerikli alev geciktiriciler
- Metal hidroksit bazlı alev geciktiriciler
- Fosfor içerikli alev geciktiriciler
- Bor içerikli alev geciktiriciler [1]

Halojenli alev geciktiriciler, genel olarak karbon-brom/klor bağının nispeten zayıf ve termal olarak kolayca parçalanabilir olması nedeniyle klor veya brom esaslıdır. Flor esaslı bileşikler, normal koşullarda polimerlerin bozunma sıcaklıklarında flor radikallerinin açığa çıkmasına karşı yüksek derecede termal olarak kararlıdır; buna karşılık iyot esaslı bileşikler, çoğu polimerin işlenme sıcaklıklarında kararsızdır. Bazı halojenli alev geciktiricilerin kullanımı içerdiği toksisite, polibromlu dioksinler ve furanlar oluşturma potansiyeli ve ekosistem üzerinde ciddi olumsuz nedeniyle kısıtlanmıştır. Ayrıca, bu bileşikler yüksek miktarlarda aşındırıcı gaz (hidrojen halojenürler) açığa çıkarabilmekte, bu durum ise metal bileşenlerde korozyona yol açmakta ve hassas elektronik sistemlere zarar verebilmektedir [51].

Metal hidroksit içeren alev geciktiriciler, antimon ve halojen bazlı alev geciktiricilere kıyasla daha yüksek maliyetlidir. İnorganik hidroksitlerin toksisitesi düşük olup, kontrolü nispeten daha kolaydır. Metal hidroksitler arasında en yaygın olarak kullanılan bileşik ise alüminyum trihidroksittir. Magnezyum hidroksit alev geciktirici olarak kullanıldığında yüksek sıcaklıklarda daha iyi performans göstermektedir. Metal hidroksitlerin aleve maruz bırakılmasıyla endotermik bozunma gerçekleşir ve su açığa çıkar. Suyun açığa çıkmasıyla ortam soğur; bu durum hem polimerin pirolizini yavaşlatır hem de yanıcı materyali seyreltir. Endotermik ayrışma bir ısı pompası görevi görerek substratların soğumasını sağlar ve böylece polimerlerin piroliz hızını azaltır. Suyun ortama dahil edilmesi, yakıt seyreltimini sağlayarak kritik yakıt/oksijen oranına ulaşılmasının önüne geçer. Ayrıca, seramik faz içeren bir tabaka oluşur ve bu durum malzemenin yalıtkanlık özelliklerini arttırır [48].

Fosfor içeren alev geciktiriciler, yaygın bir şekilde temin edilebilen ve halojen içeren alev geciktiricilerin alternatifi olan malzemelerdir. Bu bileşikler, öncelikle yoğun fazda etki göstererek polimerik malzemenin pirolitik bozunma yolunu değiştirir ve uçucu yanıcı gazların miktarını azaltır. Dehidrasyon ve kömürleşme (char oluşumu) başlıca etki mekanizmalarını oluşturmaktadır. Örnek olarak, fosfor bazlı bileşiklerin çoğu termal bozunma sırasında fosforik aside dönüşür ve bu asit, suyun uzaklaştırılması yoluyla pirofosfat ve polifosfat yapılarını oluşturarak yoğunlaşır. Bu bileşikler, polimer zincirlerinin uçlarındaki veya reaktif fonksiyonel gruplardaki dehidrasyon reaksiyonlarını katalize ederek kömürleşme sürecini başlatır. Açığa çıkan su, oksitleyici gaz fazını seyreltir ve yanma kinetiğini sınırlayarak malzemenin yangına karşı direncini artırır [51].

Bor içeren bileşikler, toksik gaz salınımına sebebiyet vermedikleri için alev geciktirici kapsamında kullanımlarında çevre dostudurlar. Borlu alev geciktiriciler polimer zincirlerinin oksidasyonuna karşı adeta bir kalkan işlevi gören camsı koruma tabakası oluştururlar. Dolayısıyla malzemenin üzerini kaplayarak oksijenle temasını keser ve yanmayı bastırırlar.

Yapılan çalışmalar, poliüretan ve poliizosiyanürat köpüklerin hazırlanmasında bor kullanımının, bu köpükler üzerinde belirgin bir alev geciktirici etki sağladığını ortaya koymuştur. Aynı zamanda bor bileşiklerinden olan baryum metaborat, borik asit, borat, çinko borat ve boraksın alev önleyici ve geciktirici, duman bastırıcı gibi özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla bazı bor içeren bileşikler üstün özellikleri sayesinde etkin bir alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanılırlar. [1, 52]

2.7. Yanma Önleyici Test Metotları

Aleve maruz bırakılan malzemelerin dayanıklılığını tespit etmek amacıyla çeşitli testler yapılmaktadır. Bu testler, malzeme türüne (ahşap, kâğıt ,tekstil, polimer), şekil ve boyutuna göre farklılık göstermektedir. Yapılan testler:

- Limit oksijen indeksi (LOI) testi
- Alev yayılma testi (yüzey alev alabilirliği)
- Isı serbestleşme testi
- Tutuşabilirlik testi
- Duman yoğunluğu testi [53]

2.7.1. Limit oksijen indeksi (LOI) test metodu

LOI testi, bir malzemenin yanmayı sürdürebilmesi için gerekli olan asgari oksijen derişimini hacimsel olarak belirleyen metottur. Bu test metodunda numune farklı konsantrasyonlarda bulunan oksijen-azot karışımı altında dikey konumda ateşlenir. Test süresi boyunca karışımda bulunan oksijen derişimi kademeli olarak arttırılır ve bu işlem yanma olayı meydana gelene kadar devam ettirilir. Numunenin yanma davranışı incelenir, yanma olayının meydana geldiği oksijen konsantrasyonu LOI değerini (% hacim) belirtir [54].



Resim 2.1. LOI test cihazı

Havanın yaklaşık olarak %21 oranında oksijen ihtiva etmesi nedeniyle, LOI değeri %21'in altında olan malzemeler yanıcı, LOI değeri %25'in üstünde olanlar ise kendi kendine sönme eğilimine sahip malzemeler olarak kabul edilmektedir. Malzemelerin LOI değerinin artmasıyla beraber alev geciktirici performansı da artar [53, 55].

Çizelge 2.4. LOI değerine dayalı alev geciktirici sınıflandırmaları [53]

LOI Değeri	Malzeme Özelliği
< %24	Yanabilir, alev alabilir
%24-28	Sınırlı alev geciktirici
%29-34	Alev geciktirici
> %34	Ekstra alev geciktirici

ASTM D2863 Standart Testi: Oksijen ve azot gazı karışımı varlığında test edilen malzemenin alev ile teması neticesinde tutuşmasını sağlayan minimum oksijen konsantrasyonu % hacim cinsinden belirlenir. Test; numunenin uç kısmının aleve maruz bırakılıp tutuşturulması, tutuşmanın yüzeyi kaplaması, LOI değerinin belirlenmesi ve sonuçların değerlendirilmesi aşamalarından oluşur. Test oda sıcaklığında başlatılır. Sabit miktardaki alevin dikey konumda yerleştirilen numunenin uç kısmında hareket ettirilmesi ile 30 saniye kadar beklenir ve 5 saniyede bir alev numuneden uzaklaştırılır. Ardından numunenin kendi kendine yanma eğilimi gösterip göstermediği gözlemlenir. Teste başlamadan önce numune açık havada yakma işlemine tabi tutulur. Eğer yanma işlemi hemen gerçekleşiyorsa ölçüm esnasında başlangıç oksijen konsantrasyonu yaklaşık olarak %18 alınır. Malzeme içten hafifçe yanmayı sürdürüyorsa başlangıçtaki konsantrasyon yaklaşık olarak %21 alınır. Havada yanma işlemini sürdürmüyor ise başlangıç konsantrasyonu yaklaşık %25 alınır [53].

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Çopur ve arkadaşlarının (2023) yaptığı çalışmada boraks kullanılarak özel bor bileşiği olan disodyum oktaborat tetrahidrat ($Na_2B_8O_{13}.4H_2O$) üretimi amaçlanmıştır. Disodyum oktaborat tetrahidratın sudaki çözünülürlüğünün yüksek olması neticesinde tarımda borlu gübre olarak kullanılmalarının yanı sıra özellikle ahşap kompozit levhalarda alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanım alanı bulunmaktadır. Boraks dekahidrat ve karbondioksit 1 L'lik basınçlı reaktörde sulu amonyum çözeltisi içerisinde değişken parametreler varlığında; sıcaklığın 45-65°C, katı/sıvı oranı 0,69-0,92 g/ml , reaksiyon süresi 30-60 dakika, basıncın 5-30 bar ve amonyak derişiminin 2,82-5,65 M olduğu koşullar altında taguchi deneysel tasarım metodu kullanılarak optimum koşullar elde edilmiştir. Tasarımda optimizasyon şartları belirlemede sıcaklık ve basıncın yüksek etkiye sahip olduğu, katı/sıvı oranı ve sürenin daha az etkiye sahip olduğu görülmüştür. Basıncın 20 bar, sıcaklığın 60°C, katı/sıvı oranının 0,77 g/ml, sürenin 50 dakika ve amonyak konsantrasyonun 3,76 M olduğu optimum koşullarda 1 ton tinkal başına %60 B_2O_3 içeren 0,237 ton disodyum oktaborat tetrahidrat elde edilmiştir. Ürünlerin karakterizasyon çalışmaları X-ışını kırınım (XRD) analizi, termogravimetrik analiz ve diferansiyel termal (TGA/DTA) analiz yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir [33].

Zhang ve arkadaşları (2015) yün kumaşın alev geciktirici özelliklerinin ve termal kararlılıklarının arttırılması amacıyla tetraetil silikat baz alınarak bor katkılı silika solüsyonu hazırlamış ve sol-jel yöntemi aracılığıyla yün kumaşlara alev geciktirici kaplama uygulamaları yapmıştır. Çalışmada bor bileşiklerinden olan amonyum borat, çinko borat ve borik asit alev geciktirici katkı malzemesi olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmada, üç farklı inorganik bor içeren alev geciktirici katkılı silika sol hazırlanmış, yün kumaşın alev geciktirici işleminde uygulanmış ve kumaşlar LOI testine tabi tutulmuştur. Bor içeren silika solüsyonları ile işlem görmüş yün kumaşların LOI değerleri Si/H_3BO_3, Si/$Zn_3B_2O_6$ ve Si/$NH_4HB_4O_7$ sırasıyla %29,4 , %29 ve %29,9 olarak ölçülmüştür. Sonuçlar, bor katkılı silika sol ile muamele edilen yün kumaşların iyi bir alev geciktirme özelliği kazandığını göstermiştir. Özellikle amonyum borat ($NH_4HB_4O_7$) ve silika sol birlikte kullanıldığında, işlem görmüş yün kumaşın en iyi alev geciktirici etkiye ulaştığı görülmüştür. Ayrıca duman yoğunluğu analizleri sonucunda, amonyum borat katkılı silika sol ile muamele edilen kumaşın üstün duman bastırma özelliklerine sahip olduğu tespit edilmiştir [56].

Ceyhan ve arkadaşlarının (2020) yürüttükleri çalışmada genellikle floroborik asit ve amonyum hidroksitin tepkimeye girmesiyle üretilen amonyum floroborat, alternatif bir yöntem kullanılarak borik asit ve amonyum hidrojen florürün reaksiyonuyla üretilmiştir. Reaksiyon sonrasında elde edilen eriyikten amonyak ve suyun uzaklaştırılması sonucu amonyum floroborat eldesi gerçekleşmiştir. Organik reaksiyonlarda katalizör, metal ve lehim işlemleri, alev geciktirici malzeme yapımında kullanılan amonyum floroborat eldesi için 2 litrelik ceketli cam reaktör düzeneği kurulmuş, tepkime, amonyum hidrojen florür çözeltisinin peristaltik pompa kullanılarak borik asit çözeltisi içerisine beslenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ilerleyişini takip edebilmek için floroborat (BF_4^-) iyon seçici elektrot kullanılmıştır. En uygun reaksiyon parametreleri; sıcaklığın 90°C, reaktif mol oranı borik asit/amonyum hidrojen florür 1:3 olduğu koşul olarak tespit edilmiştir. Artan sıcaklıkla beraber verim artışı gözlemlenmiş 90°C ile 100°C için hesaplanan verim değerleri yaklaşık olarak aynı değerde olduğu saptanmıştır. Karıştırma hızının reaksiyon verimini değiştirmediği belirlenmiştir. Yapılan çalışmanın son aşamasında üretilen amonyum floroborat kristalleri LOI test analizi için %3, %5, %10, %20, %30, %50'lik çözelti haline getirilmiş, pamuklu kumaşlar farklı derişimlerde hazırlanan çözeltilerin içerisine daldırılıp kurutulmuştur. LOI değerleri sırasıyla %36, %36, %36, %36 , %37 ve %44 olarak bulunmuş olup amonyum floroboratın çok iyi bir alev geciktirici malzeme olduğu tespit edilmiştir [45].

Vinodhini ve arkadaşları (2024) tarafından gerçekleştirilen çalışmada poliüretan kaplamalarına grafitik karbon nitrür ve 3-(2-aminometilamino) butiltrimetoksisilan ile fonksiyonelleştirilmiş hekzagonal bor nitrür eklenmesinin korozyon ve yangına karşı direncini arttırmadaki etkileri incelenmiştir. Elde edilen verilere göre oluşan kompozit kaplama su ile 163° temas açısı sergilemiş ve çok iyi bir su iticilik işlevi görerek korozyona karşı ilave koruma sağlamıştır. Aynı zamanda kompozit malzeme saf poliüretan kaplama malzemesine göre daha düşük ısı salınım hızına sahip olmuştur [57].

Aydın ve arkadaşları (2016) tarafından yapılan çalışmada borlu bileşiklerin alev geciktirici özellikleri kapsamlı olarak incelenmiştir. Limit oksijen test metodunun (LOI) malzemelerin yanma karakteristiklerini incelemede en etkili yöntemlerden birisi olduğunu belirtmişlerdir. %30, %50 ve %60 konsantrasyonlarına sahip çinko floroborat çözeltileri kumaşlara emdirilmiş ve kurutulan kumaşlar yakma işlemine tabi tutulmuştur. %50 ve %60 konsantrasyona sahip kumaş numunesinin LOI değeri yaklaşık %55 olarak ölçülmüş olup çinko floroboratın etkili alev geciktiri katkı malzemesi olduğu görülmüştür [58].

Boztaş (2022) tarafından gerçekleştirilen çalışmada bakır (II) oksit ve floroborik asitin kullanılmasıyla yaş yöntem metoduna göre bakır floroborat üretimi hedeflenmiştir. Mol oranının ($nCuO/nHBF_4$) 1:1,3; 1:1,7; 1:2,1, sürenin 70,110 ve 150 dakika, sıcaklığın 60°C, 80°C, 100°C baz alındığı çalışmada yüzey cevap metoduna göre deneysel tasarımı yapılmış ve metod 20 adet deney seti belirlemiştir. Gerçekleştirilen deneylerin verim hesabı yapılmış ve yapılan çalışmanın yüzey cevap metodunun önerdiği quadratik modele uygun olduğu görülmüştür. Bağımsız parametrelerin verime olan etkilerinin 3 boyutlu gösterimi kolaylıkla incelenmiştir. Yüzey cevap metoduna göre sıcaklığın 99,55°C, sürenin 146 dakika, $nCuO/nHBF_4$ 1:1,71 olduğu durumda reaksiyon verimi %97,48 olmaktadır. Aynı zamanda boya uygulamalarında kullanılan bakır floroboratın antibakteriyel özellik gösterdiği görülmüştür [59].

Ye ve arkadaşları (2011) yaptıkları çalışmada disodyum oktaborat tetrahidrat, %25'lik silikon dioksit jeli çözeltisi ve su ile hazırlanan karışım Çin köknarı kullanılarak belirlenen boyutlarda hazırlanan ahşap numuneler ile muamele edilmiştir. Hazırlanan alev geciktirici katkı maddesi ahşap numunelere basınç yöntemiyle emprenye edilmiş ve yanmazlık performansları incelenmiştir. Sonuçlara göre işlem görmemiş örneklerle kıyaslandığında işlem görmüş örneklerin toplam ısı açığa salınımı ortalama olarak %44,5 azalmış ve ısı salınım hızı %50,85 düşmüştür. Tutuşma süresi belirgin biçimde uzamış ve kömürleşme oranı da artmıştır. Disodyum oktaborat tetrahidrat ile oluşturulmuş alev geciktirici katkı maddesi karbonmonoksit konsantrasyonunu azaltmış, duman toksisitesini düşürmüştür [60].

Gürü ve arkadaşlarının (2021) yapmış olduğu çalışmada, magnezyum karbonatın ve floroborik asitin reaktant olarak kullanılmasıyla yaş yöntem metodu esas alınarak magnezyum floroborat sentezi gerçekleştirilmiştir. Magnezyum karbonat/floroborik asit mol oranının 1:3, sıcaklığın 50°C ve sürenin 90 dakika olduğu koşullarda %98 verimle magnezyum floroborat sentezi gerçekleştirilmiş olup elde edilen ürünün XRD, FT-IR, TGA ve BF_4^- iyon seçici elektrot ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Yapılan kinetik hesaplamalarına göre reaksiyon birinci mertebeden bulunmuş olup aktivasyon enerjisi 19,14 kj/mol olarak hesaplanmıştır. Limit oksijen indeksi (LOI) analizi yapılmış ve daldırma çözeltisi konsantrasyonu arttıkça LOI değerininde arttığı belirlenmiştir [61].

Nagieb ve arkadaşlarının (2011) çalışmasında ahşap lifi kaynağı olarak talaşın bor bileşikleri (borik asit ve boraks) varlığında üre-formaldehit bağlayıcılı yonga levhalarının üretiminde

kullanılması ile oluşan kompozit malzeme çeşitli analizlere tabi tutmuştur. Elde edilen veriler neticesinde az miktarda parafin mumu ve bor bileşiklerinin ilavesi, kompozit yüzeyinde hidrofobik özellik kazandırarak su iticilik özelliği kazandırmıştır. Borik asit ve boraksın eklenmesiyle kompozit malzemenin alev dayanımının arttığı gözlemlenmiştir [62].

Hassan ve arkadaşları (2024) yaptıkları çalışmada belirli miktarlardaki boraks, borik asit, disodyum hidrojen fosfat dihidrat ve saf su karışımından alev geciktirici çözeltisini uygun manyetik karıştırıcı kullanarak 50°C'de hazırlamışlardır. Polyester-pamuk karışımlı kumaşlara apreleme sürecinde emprenye yöntemi uygulandıktan sonra 45° alev geciktirme, LOI, taramalı elektron mikroskobu (SEM), kopma mukavemeti, kırışma toparlanma ve su buharı geçirgenliği gibi analizler gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çözelti ile işlem görmüş kumaşların işlem görmemiş kumaşlara kıyasla LOI değerinde %8,8 artış gözlemlenmiştir. Çözelti konsantrasyonu arttıkça beklendiği üzere alev geciktiricilik de orantılı olarak artmış fakat mukavemet, kırışıklık geri kazanımı ve su buharı geçirgenliği gibi bazı özelliklerde istenmeyen azalmalar da gözlemlenmiştir. Yapılan SEM analizi neticesinde bor kaplama uygulamasıyla işlem görmüş kumaşın yüzeyinin, işlem görmemiş kumaşa kıyasla daha pürüzsüz olduğu görülmüştür [63].

İyigündoğdu (2023) yaptığı çalışmada antimikrobiyal yara bakım sistemi geliştirmek amacıyla çeşitli konsantrasyonlardaki sodyum floroborat ($NaBF_4$) ile yüklenmiş kitosan esaslı hidrojeller hazırlamıştır. Disk difüzyon yöntemiyle kitosan hidrojellerinin antimikrobiyal aktiviteleri test edilmiş ve sodyum floroboratın konsantrasyonu arttıkça hidrojellerin antimikrobiyal etkinliklerinin de arttığı gözlemlenmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı kitosan esaslı hidrojelin herhangi bir antimikrobiyal etki göstermediği belirlenmiştir [64].

Dolotina ve Bo-ot (2022) tarafından gerçekleştirilen çalışmada alev geciktirici malzeme olarak boraks ve borik asit, bağlayıcı malzeme olarak ise maleik anhidrit polietilenin kullanıldığı pirinç kabuğu takviyeli geri dönüştürülmüş yüksek yoğunluklu polietilenin termal ve yanıcılık özelliğini incelenmiştir. UL 94 yanma testine göre boraks ve borik asit ilavesi kompozit malzemenin alev geciktiriciliğini kaydadeğer bir şekilde arttırmıştır [65].

Yılmaz (2023) yapmış olduğu çalışmada baryum floroboratın mekanokimyasal ve yaş yöntemle sentezini gerçekleştirmiştir. Mekanokimyasal yöntemle baryum floroborat eldesi

için baryum florür ve elementel bor reaktant olarak kullanılmış olup sürenin 2000 dakika ve reaktant mol oranı ($nB/nBaF_2$) 0,85 olduğu durumda sentez verimi %61,24 olarak hesaplanmıştır. Çalışmanın diğer kısmında yaş yöntem metoduna göre gerçekleşen deneylerde floroborik asit ve baryum peroksit reaktant olarak kullanılmıştır. Elde edilen ürünün XRD analizi neticesinde kristal kafes yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan baryum floroborat çözeltisi, 30°C ve 60°C daldırma sıcaklığı, 30 dakika ve 60 dakika daldırma süresi parametreleri kullanılarak kumaşlara nüfuz ettirilmiş ve kumaşlardaki kütle artışı hesaplanmıştır. Elde edilen bulgulara göre çözelti konsantrasyonunun artmasıyla kumaşlarda belirgin biçimde kütle artışı meydana gelmiş fakat daldırma sıcaklığı ve daldırma süresi gibi parametrelerin kumaşlardaki kütle artışına pek etki etmediği görülmüştür. Bir diğer aşamada ise işlem görmüş kumaşlar LOI testine tabi tutulmuş ve kumaşlara uygulanan baryum floroborat ile hazırlanmış çözelti konsantrasyonunun artmasıyla LOI değerinin de arttığı belirlenmiştir [66].

Biberoğlu (2020) tarafından yapılan çalışmada kobalt floroborat sentezi için farklı parametrelerde (mol oranı, sıcaklık ve süre) deneyler gerçekleştirilmiş ve sentezlenen ürünlerin karakterizasyonu için floroborat (BF_4^-) iyon seçici elektrot ve FT-IR kullanılmıştır. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda %91 verim ve %97 saflıkta kobalt floroborat elde edilmiştir. Yapılan kinetik çalışmasında aktivasyon enerjisi 13,24 kj/mol bulunmuştur. %30'luk kobalt floroborat çözeltisine daldırılıp kurutulan kumaşların LOI ölçüm değeri 34, %50'lik kobalt floroborat çözeltisine daldırılıp kurutulan kumaşların LOI ölçüm değeri ise 36 olarak bulunmuş ve analizler neticesinde kobalt floroboratın iyi bir alev geciktirici katkı maddesi olduğu tespit edilmiştir [48].

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Deneysel Çalışmalar

Nikel floroborat sentezi, yaş yöntem üretim metodu ile Eşitlik (4.1) de yer alan reaksiyon denklemine göre gerçekleştirilmiştir. Farklı miktarlarda nikel oksit (NiO) ve floroborik asit (HBF_4) reaktant olarak kullanılmıştır.

$$NiO + 2HBF_4 \longrightarrow Ni(BF_4)_2 + H_2O \quad (4.1)$$

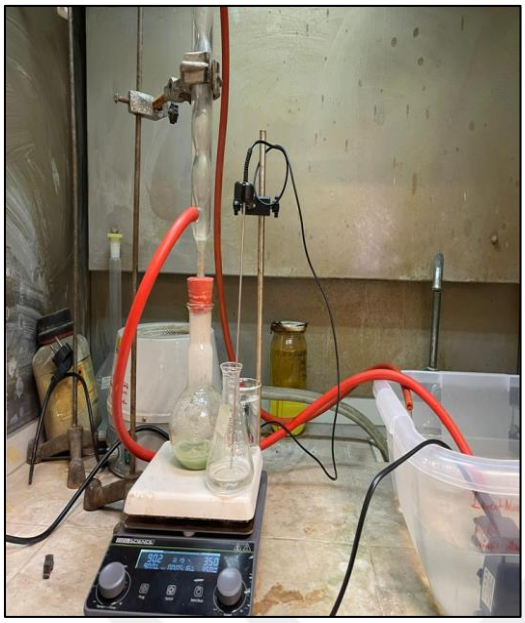
Yapılan deneysel çalışmada kullanılan kimyasallar ve sahip olduğu özellikler Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasallar ve özellikleri

Kimyasal	Alınan Firma	Saflık
NiO	Acros Organics	%97
HBF_4	Acros Organics	%50
$NaBF_4$	abcr	%98
$Ni(BF_4)_2$	Acros Organics	%98

4.1.1. Yaş yöntemle nikel floroborat sentezi

Yapılan bu çalışmada nikel floroboratın yaş yöntem üretim metoduna göre üretimi amaçlanmıştır. Katı reaktif nikel oksit ile kuvvetli asit olan floroborik asit Resim 4.1'de tasarlanan deney düzeneği ile reaksiyona sokulmuştur.



Resim 4.1. Deney düzeneği

Ekzotermik reaksiyon koşullarında yüksek sıcaklıkta buharlaşan floroborik asitin çevreye yaydığı zararlı gazların etkisini azaltmak ve buharlaşan floroborik asiti sisteme tekrar kazandırmak için geri soğutuculu bir sistem düzeneği tasarlanmıştır. Reaktör kabı içerisine belirlenen miktarda floroborik asit tartılıp konulmuştur. Daha sonra DZG Science Marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerine düzenek kurulmuş ve floroborik asitin sıcaklığı ve karıştırıcı hızı ayarlanmıştır. Floroborik asitin sıcaklığı istenen düzeye geldiği ve sabitlendiği anda ortama nikel oksit eklenerek deney süresi başlatılmıştır.

Deney sonunda sentezlenen çözelti halinde bulunan ürün soğumaya bırakılmış ve kurutma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Deneylere farklı mol oranı, sıcaklık ve süre gibi parametrelerin varlığında yüzey cevap metoduna göre yapılan optimizasyon çalışmasına göre devam edilmiştir.

Yaş yöntemle sentezlenen ürünlerin kurutma işlemleri

HBF_4/NiO mol oranı 4:1, 8:1, 12:1, sıcaklığın 30°C, 60°C, 90°C , sürenin 20,60 ve 100 dakika olarak belirlendiği deney koşullarında reaksiyonlar tamamlandıktan sonra oluşan sulu çözeltiler kurutma işlemlerine tabi tutulmuştur. Sıcaklığın 30°C ve 60°C olduğu deneylerde reaktant olarak kullanılan nikel oksitin çökelti oluşturması sonucunda elde edilen çözeltiler süzülmüş ve sıvı fazın bir kısmı kurutulmuştur. 90°C sıcaklıkta gerçekleşen

deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin yine bir kısmı süzme işlemine gerek kalmaksızın kurutulmuştur.



Resim 4.2. Dondurarak kurutucu

Ürünler; yüksek sıcaklıkta kolay bozunabilen ürünlerin kurutulmasında kullanılan, suyu çok düşük sıcaklıkta ve vakum altında süblimleştirme yöntemine dayanarak uzaklaştıran dondurak kurutucu ile kurutulmuştur. Kurutma işlemleri Scanvac Marka Coolsafe 110- 4 Pro Model Freeze Dryer kullanılarak -100°C ile -110°C arası sıcaklıkta ve düşük basınç altında (0,001 mbar) yapılmıştır.



Resim 4.3. Vakum kurutucu

Sentezlenen ürünler, dondurarak kurutma işleminden sonra vakum kurutucuda -0,8 bar ve 50°C-60°C sıcaklıkta yaklaşık olarak 4-6 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutma işlemleri Weightlab İnstruments marka WF-HT25V model cihazda gerçekleştirilmiştir.

4.2. Karakteristik Analiz Yöntemleri

4.2.1. Floroborat (BF_4^-) iyon seçici elektrot

İyon seçici elektrotlar (ISE), çözelti içerisinde çözünmüş olarak bulunan belirli bir iyonun aktivitesini elektriksel potansiyele dönüştüren dönüştürücü ya da sensörler olarak tanımlanmaktadır. Elektrot potansiyeli, teorik açıdan Nernst denklemi çerçevesinde iyonik aktivitenin logaritmasıyla ilişkilidir. ISE'ler, analitik kimya, biyokimyasal ve biyofiziksel çalışmalarda yaygın olarak kullanılmakta olup, iyon konsantrasyonlarının sulu çözeltilerde belirlenmesi temel bir gerekliliktir. İyon seçici membranlar; katı hâl, cam, sıvı bazlı ve bileşik elektrotlar olarak dört ana tipe ayrılmaktadır. Sıvı membran elektrot sınıfına dahil olan BF_4^- iyon seçici elektrotların floroborat iyonları için ölçüm yapılabilecek konsantrasyon aralığı 1 ile 7×10^{-6} M arasında değişmektedir [67].

Potansiyometrik sensörler arasında en geniş grubu iyon seçici elektrotlar oluşturmaktadır. Sulu çözeltilerde belirli iyonların tayini amacıyla iyon seçici elektrotlar uzun yıllardan beri çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır.

İyon seçici elektrotların çalışma prensibi, iyon değişimine girebilen türleri içeren bir çözeltiye daldırıldığında katı yüzeyde gelişen elektriksel potansiyele dayanmaktadır. Bu elektrotlar; yüksek seçicilik, hassasiyet, basitlik ve çok yönlülükleri sayesinde laboratuvar analizlerinin yanı sıra klinik kimya, endüstriyel uygulamalarda, çevresel izleme, proses kontrolü, fizyolojik ölçümler ve tarımsal analizler olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadırlar.

İyon seçici elektrotlar sağlık alanında, hastaların elektrolit düzeylerinin nokta-bakım testleri ve klinik izlemi amacıyla kullanılmaktadır. Tarım sektöründe ise gübreleme süreçlerinin optimize edilmesi ve ürün verimliliğinin artırılması için toprak pH değerlerinin ve besin elementlerinin izlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Bunun yanı sıra iyon seçici elektrotlar, çevresel izleme kapsamında su ve hava kalitesinin değerlendirilmesinde kritik öneme sahiptir. Aynı zamanda gıda güvenliğinin sağlanması ve endüstriyel uygulamalarda üretim süreçlerinin kontrolünde de yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

İyon seçici elektrotların sağladığı avantajlar arasında kısa ölçüm süresi, sürekli izleme imkânı, derişim yerine aktivitenin ölçülmesi ve bulanık veya renkli numunelerde etkin kullanılabilirlikleri yer almaktadır [68, 69].

BF_4^- iyon seçici elektrot, floroborat iyonlarına karşı duyarlıdır ve düşük konsantrasyonlardaki BF_4^- iyonları, bu elektrot kullanılarak tespit edilebilir [70].

Gerçekleştirilen deneyler sonucunda çözelti içerisindeki floroborat (BF_4^-) iyon konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla Resim 4.4'te görüldüğü üzere Mettler Toledo S220 iyon metre, DX287 BF_4^- iyon seçici elektrot ve referans elektrot kullanılmıştır. Ölçüm sonucu iyon metredeki değer floroborat (BF_4^-) iyon konsantrasyonunu göstermektedir.



Resim 4.4. BF_4^- iyon seçici elektrot, referans elektrodu ve iyon metre

4.2.2. X-ışını kırınım (XRD) analizi

X-ışını kırınım (XRD) analizi, malzemelerin kristal yapılarını ve fazlarını belirlemek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. 1895 yılında Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Bu keşif, elektronların (katot ışınlarının) bir deşarj tüpünün duvarlarında yavaşlatılması sırasında gerçekleşmiştir. Yeni türdeki bu ışınım, ışığa benzer özellikler göstermesine rağmen dönemin sınırlı olanaklarıyla araştırmacılar tarafından ışığın temel özellikleri olan polarizasyon, kırınım, yansıma ve kırılma için kanıt elde edilememiştir. Bu sebeple bilinmeyen anlamına gelen 'X-ışınları' adı verilmiştir [71].

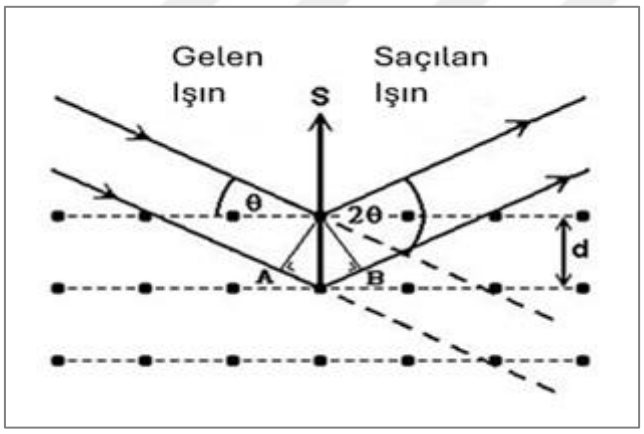
Debye-Scherrer yöntemi, X-ışını toz kırınımı tekniği olarak tanımlanmakta olup; saf ya da çok bileşenli sistemlerin hızlı, tahribatsız, nitel ve nicel analizine imkân sağlayan ve yalnızca sınırlı düzeyde numune hazırlığı gerektiren bir yöntemdir. Kristal yapılı bir malzemeye X-ışını demeti yöneltildiğinde, malzemenin yapısal özelliklerini, izomorfik yer değiştirmelerini, bilinmeyen kristal fazlarını ve katı bileşenlerini yansıtan karakteristik kırınım desenleri elde edilmektedir. Her kristal faz, karakteristik bir kırınım deseni gösterir ve bir parmak izi gibi o kristali tanımlar. Söz konusu desenler uluslararası standart veri tabanları ile karşılaştırılarak belirlenmektedir. Bu yöntem karışımların her bir bileşenine ait karakteristik desenleri bağımsız biçimde ortaya koyabilmesi nedeniyle adli bilimler, nanomalzemeler,

kataliz ve jeokimyasal malzemeler gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılan bir analitik teknik konumundadır [72]. Malzemenin kristal boyutu Eşitlik (4.2)'de yer alan Debye-Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanır [73].

$$D = (K*\lambda) / (\beta*\cos\theta) \quad (4.2)$$

Burada D, kristal boyutunu (nm), K Scherrer sabitini, λ X-ışınının dalga boyunu, β XRD pikinin yarı maksimum tam genişliğini ve θ Bragg açısının derece cinsinden gösterimini ifade etmektedir.

X-ışınları, kristal yapıda bulunan her bir atomun etrafını saran elektron bulutu tarafından saçılmaktadır. Saçılan X-ışınları arasındaki yol farkı AB(nλ), 2d sinθ' ya eşit olduğunda Şekil 4.1'de gösterildiği gibi yapıcı girişim ortaya çıkar. Bu durum Bragg yasasının temelini oluşturur. Bu yasaya göre θ açısı, atomlar arasındaki düzlemler arası mesafe (d) ile ilişkilidir. Yapıcı girişimin gerçekleşebilmesi için, gelen karakteristik ışının ilgili kristal düzlemleriyle uyumlu olması gerekmektedir [74].



Şekil 4.1. X-ışını kırınım geometrisi [74]

Reaksiyon sonucu sentezlenen ve toz haline getirilen katı numunenin kristal yapısının karakterizasyonu GNR Marka APD 2000 Pro Model XRD cihazı kullanılarak yapılmıştır. Analiz; X ışını kaynağı Bakır (Cu) kullanılarak, 1,5406 Angstrom (Å) dalga boyunda ve θ-2θ dedektör dönme açısında 10-80 aralığında gerçekleştirilmiştir.



Resim 4.5. GNR /APD 2000 Pro XRD cihazı

4.2.3. İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES)

ICP-OES, çoklu elementleri eş zamanlı olarak konsantrasyon düzeyinde ölçmeye yarayan bir tekniktir. Her elemente özgü elektromanyetik ışınım yayan uyarılmış atom ve iyonların elde edilmesi amacıyla indüktif olarak bağlanmış plazma kullanılır [75].

ICP-OES iki temel bileşenden oluşmaktadır. ICP, iyonlaşma kaynağını; OES ise tespit ve nicel analiz işlevini yerine getirmektedir. ICP-OES'in merkezinde, birkaç bin Kelvin sıcaklığa ulaşan iyonize bir gaz olan plazma yer almaktadır. Numune, plazmada oluşan bu yüksek sıcaklıkta tamamen parçalanmaktadır. Ardından ortaya çıkan atomlar ve iyonlar, elektromanyetik ışınım yayacak şekilde uyarılmaktadır. Bu ışınım, spektrumun ultraviyole ve görünür bölgelerinde gözlenmektedir. Son aşamada elektromanyetik ışınım, dalga boylarına göre kırınım optikleri aracılığıyla ayrıştırılmakta ve yoğunlukları bir dedektör yardımıyla ölçülmektedir [76].

Bu teknik; yüksek hız, doğruluk, hassasiyet ve çok elementli tespit kapasitesi nedeniyle metal ve metaloid analizlerinde yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Gıda güvenliği, ilaç kalite kontrol, jeolojik çalışmalar ve özellikle çevresel izleme çalışmalarında kritik öneme

sahip olan bu analiz yöntemi su, toprak ve hava örneklerinde kurşun, cıva ve kadmiyum gibi toksik ağır metallerin iz seviyelerinin belirlenmesinde etkin bir şekilde kullanılabilmektedir. Başlıca kullanım alanları aşağıda verilmektedir [77].

Çevresel izleme

ICP-OES'in temel uygulamalarından biri, su, toprak, sediman ve atmosferik partiküller gibi çevresel örneklerin analizidir. Yöntem, özellikle cıva, kadmiyum ve kurşun gibi toksik metallerin yanı sıra demir, bakır ve çinko gibi temel iz elementlerinin tespitinde son derece etkin bir araç olarak kullanılmaktadır. Analizde iz seviyelerinden ana element konsantrasyonlarına kadar geniş bir element yelpazesinin belirlenmesine imkân tanınır.

Gıda ve ilaçlar

Bu analiz yöntemi gıda ve ilaç ürünlerinde iz metal analizinde kritik bir rol üstlenmektedir. Arsenik (As), selenyum (Se) ve diğer iz elementlerin hassas ve doğru şekilde kantitatif olarak belirlenmesi, gıda ve ilaç ürünlerinin etkinliğinin sağlanması açısından büyük önem taşımaktadır. İlaç formülasyonlarındaki safsızlıkların tespit edilmesi ve kalite kontrol süreçlerinin etkin bir şekilde yürütülmesi amacıyla bu analiz yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır.

Endüstriyel uygulamalar

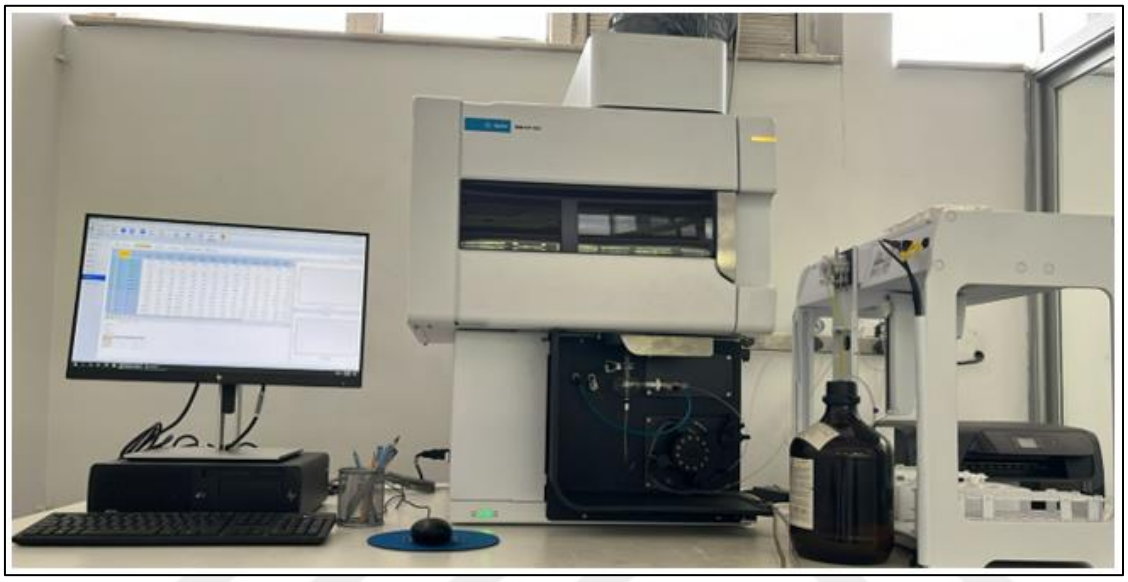
ICP-OES, üretim sektöründe hem hammaddelerin hem de nihai ürünlerin belirlenen bileşim kriterlerini karşılayıp karşılamadığının değerlendirilmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kapsamda metaller, cam, seramik ve elektronik bileşenlerdeki safsızlıkların analizi gerçekleştirilmektedir. Ayrıca motorlardaki yağlayıcı ve yağların bileşimlerinin belirlenmesinde, aşınma metallerinin tespit edilmesinde ve sistemlerin optimal performansının sağlanmasında etkin bir şekilde kullanılmaktadır.

Jeolojik ve metalurjik uygulamalar

ICP-OES, jeolojik uygulamalarda kayaç ve mineral örneklerinin analizinde kullanılmakta olup nadir toprak elementleri, değerli metaller ve diğer jeokimyasal açıdan önemli elementlerin nicel tayinini mümkün kılar. Metalurji sektöründe ise bu yöntem, madenler ve

alaşımların analizinde uygulanarak metal ve alaşım üretimi süreçlerinde etkin kalite kontrolünü destekler [77].

Sentezlenen ürünlerin elementel analizi Resim 4.6'da yer alan Agilent Marka 5800 serisi ICP-OES cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Resim 4.6. Agilent 5800 ICP-OES analiz cihazı

4.2.4. Fourier transform infrared (FT-IR) analizi

FT-IR spektroskopisi; katı, sıvı veya gaz numunelerin kızılötesi absorpsiyon spektrumlarını elde etmek için kullanılan analiz yöntemi olarak adlandırılır. Bu teknikle, numunenin moleküler yapısı ve bileşimi analiz edilir. FT-IR analizinde, moleküllerdeki titreşimleri uyarmak amacıyla kızılötesi ışınım kullanılır [78].

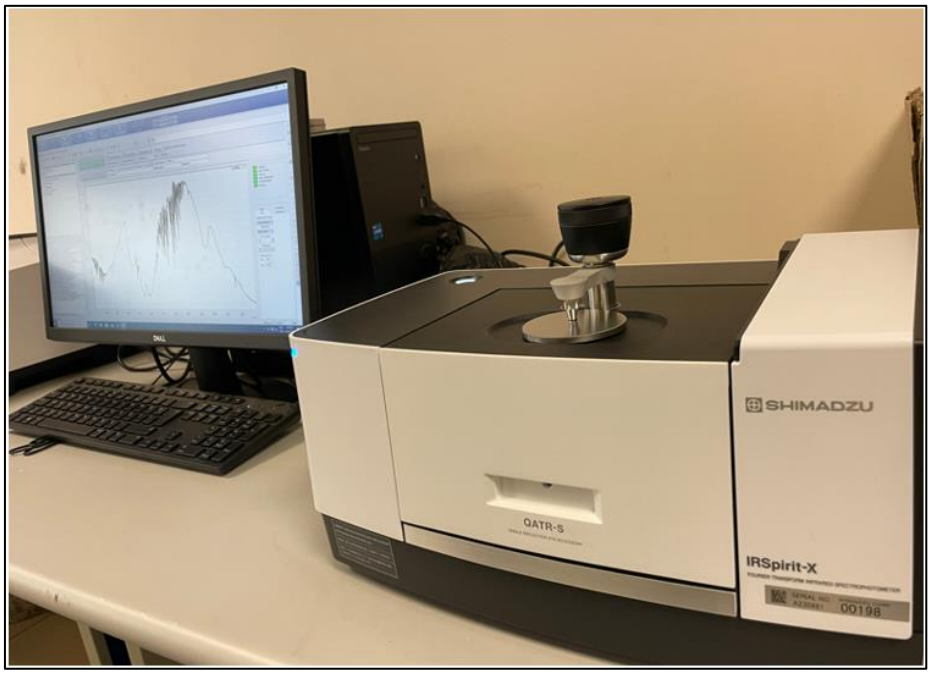
Bu yöntemde numune, görünür ışıktan daha uzun dalga boyuna ve daha düşük frekansa sahip olan, elektromanyetik spektrumun orta bölgesinde (4000-400 cm^{-1}) yer alan kızılötesi ışınıma maruz bırakılır. Bir molekülün infrared aktif kabul edilebilmesi için, belirli frekanslarda gerçekleşen kimyasal bağ titreşimleri sırasında fonksiyonel grubun elektrik dipol momentinde bir değişim meydana gelmesi gerekir.

Moleküller başlıca iki şekilde titreşim yapar. Bunlar; gerilme (stretching) ve bükülme (bending). Bükülme titreşimleri, iki bağ arasındaki açının değişmesiyle oluşur ve sallanma

(wagging), burulma (twisting), salınım (rocking) veya makaslama (scissoring) şeklinde sınıflandırılır. Gerilme titreşimleri ise bağ uzunluğundaki değişimlere karşılık gelir ve simetrik ya da asimetrik olabilir. Molekülün kimyasal yapısı, farklı atom veya grupların ışığı soğurma biçimleri incelenerek belirlenir. Bu amaçla molekülün absorbsiyon spektrumu, spektrofotometre aracılığıyla elde edilir [79].

FT-IR spektroskopisi, organik ve inorganik kökenli materyallerin analizinde kullanılmaktadır [80]. Spektrumların geniş bir şekilde elde edildiği bu analiz yöntemi kimya, gıda, tıp, biyomedikal uygulamalar, tarım gibi alanlarda oldukça etkin bir şekilde kullanılmaktadır. FT-IR analizinin avantajları arasında; kalibrasyon kaydı ve analiz sonuçlarının güvenilir olması, numuneye zarar verilmeden hızlı sonuç elde edilmesi, analiz edilecek örnek numunenin az miktarda olması yer almaktadır [81].

Deneyler sonucunda ürünlerin yapısal karakterizasyonları Shimadzu marka IRSpirit-X serisi FT-IR spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan ölçümlerdeki dalga sayısı 4000-400 cm^{-1} aralığındadır. Sentezlenen numunelerin bağ yapılarının incelenmesinde FT-IR spektrumlarından yararlanılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarında yararlanılan FT-IR cihazı Resim 4.7'de sunulmuştur.



Resim 4.7. FT-IR spektrometresi

4.3. Yüzey Cevap Metodu

Yüzey cevap metodu, deney tasarımı ve süreç değişkenlerinin etkilerinin optimize edilmesinde kullanılan gelişmiş bir istatistiksel yöntemdir. Bu metod, deney tasarımı ilkelerine dayanmaktadır. Deney tasarımı, parametre değerlerini etkileyen faktörlerin incelenebilmesi amacıyla kontrollü deneylerin planlanması, yürütülmesi, analiz edilmesi ve yorumlanmasını içeren uygulamalı istatistik alanıdır. Yüzey cevap metodu ise deneylerin sistematik biçimde tasarlanması ve süreçlerin optimize edilmesi için kullanılan istatistiksel bir araçtır [82]. Bu metod malzeme bilimi alanında oldukça yaygın olarak kullanılır [83].

Bu metotta ilk aşama, yanıt değişkeni üzerinde etkili olduğu öngörülen ve kontrol edilebilir nitelikteki bağımsız değişkenlerin (faktörlerin) tanımlanmasıdır. Bunu takiben, deneysel tasarım sürecinde kullanılmak üzere uygun bir tasarım modeli belirlenir. Devamında ise regresyon analizi, modelleme ve optimizasyon yaklaşımları bütünleşik bir biçimde uygulanır.

Yüzey cevap metodu aşağıdaki adımları içermektedir:

- Cevap değişkeni ve faktörlerin tanımlanması
- Uygun deney tasarımının belirlenmesi
- Deney analizi için veri toplanması
- Sonuçlara göre en uygun matematiksel modelin kurulması
- Uyum testi ile modelin uygun ve yeterli olup olmadığının test edilmesi
- Kurulan matematiksel modeli kestrim için kullanma [84]

Deney tasarımında araştırmacı tarafından belirlenen ve kontrol edilebilen değişkenler bağımsız değişkenler olarak adlandırılır. Bağımlı değişkenler (cevap değişkenleri), bağımsız değişkenlerin farklı kombinasyonları sonucu elde edilen yanıt değerleridir [84].

Yüzey cevap yöntemi, seçilen kontrol faktörlerinin yanıt değişkenleri üzerindeki tek tek ve birlikte etkilerinin eşzamanlı olarak incelenmesine olanak tanımakta; ayrıca özel olarak kurgulanmış deney tasarımları sayesinde optimizasyon için gerekli deney sayısını en aza indirerek sürecin daha verimli yürütülmesini sağlamaktadır [85].

Yüzey cevap metodunda tekli ve çoklu yanıtlar

Yüzey cevap metodolojisi hem tekli hem de çoklu yanıtlar için uygulanabilir. Çoklu yanıt söz konusu olduğunda, modelin optimizasyon gereksinimlerini karşılayacak uygun faktör ve seviye kombinasyonlarını belirlemek daha güçtür.

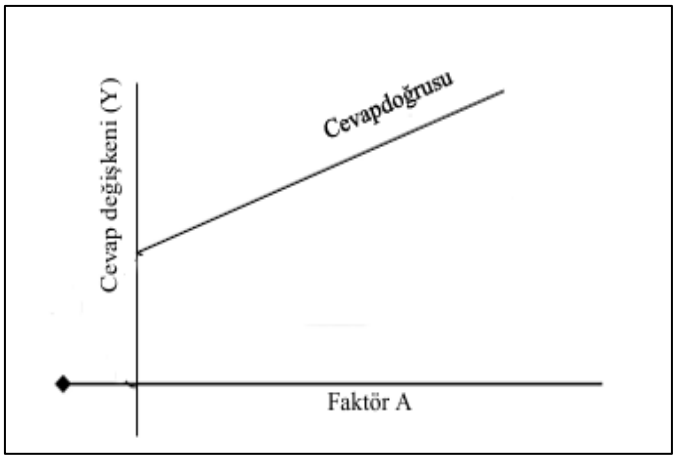
Yüzey cevap yaklaşımında model seçimi; değişken sayısı ve sistemin karmaşıklığına bağlıdır. İki veya üç değişkenli problemlerde ikinci dereceden polinom modeller genellikle yeterli olsa da bazı durumlarda daha yüksek dereceli modellere ihtiyaç duyulabilir. Model uygunluğu, R^2 ve düzeltilmiş R^2 gibi uyum iyiliği istatistikleriyle veya yanıt yüzeyindeki eğrilik ve doğrusal olmayan örüntülerin incelenmesiyle değerlendirilir. Yanıt yüzeyi belirgin eğrilik ve doğrusal olmayan özellikler gösteriyorsa, daha yüksek dereceli modeller tercih edilmelidir [82].

Model uygunsuzluğu (Lack of fit) testi

Yüzey cevap metodunda, tasarlanmış deneylerdeki veriler regresyon modeline uyarlanır. Oluşturulan model, gerçek yanıt fonksiyonunun yalnızca yaklaşık bir temsilini sunduğundan, deneysel gözlemlerle tahmin edilen değerlerin arasındaki fark hem saf deneysel hatayı hem de modelin matematiksel yapısının yetersizliğinden kaynaklanan hatayı içerir. Modelin matematiksel yapısındaki bu yetersizlik, model uygunsuzluğu (Lack of fit) olarak adlandırılır. İdeal durumda, istatistiksel analizler modelin matematiksel formundaki uygunsuzluğun önemsiz olduğunu ortaya koymalı, regresyon modeli anlamlı ve güvenilir sonuçlar üretmelidir [86].

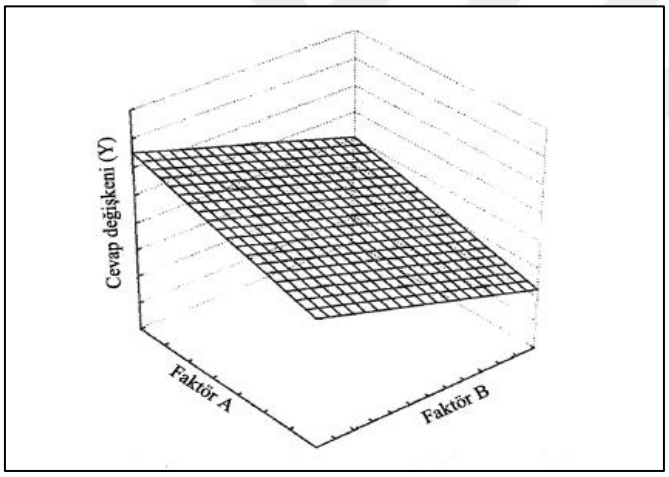
Yüzey cevap grafikleri

Yüzey cevap grafikleri, bağımsız değişken ve cevap değişkenleri arasındaki ilişkiyi daha görsel hale getiren ve optimum sonuca ulaşmaya yardımcı olan çizimlerdir. Çizimler, iki bağımsız değişkenin bulunduğu durumlarda daha anlamlı bir şekilde yorumlanabilmektedir. Bağımsız değişken sayısının ikiden fazla olması halinde, diğer faktörlerin değerleri sabit tutularak esas olarak incelenen faktörlerin yanıt değişkeni üzerindeki etkilerinin gözlemlenmesi mümkün olmaktadır. Model birinci dereceden olursa grafik Şekil 4.2'de gösterildiği üzere tek değişken için bir doğru içerir [84].



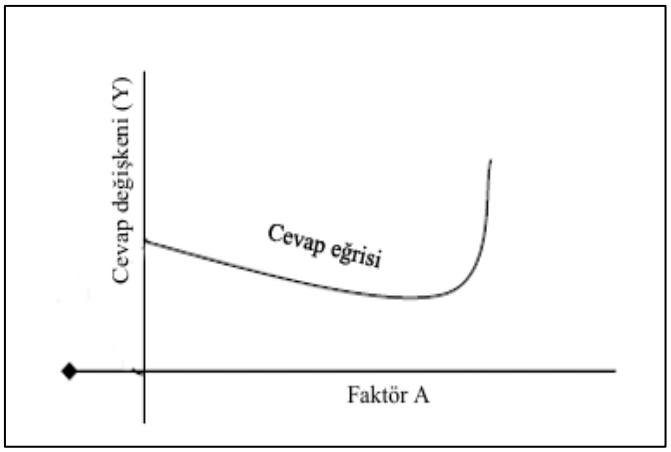
Şekil 4.2. Birinci dereceden modelin tek faktöre göre cevap değişkeni grafiği [84]

Kurulan model birinci dereceden ve iki değişken varsa grafik Şekil 4.3'teki gibi doğrusal bir düzlem olur.



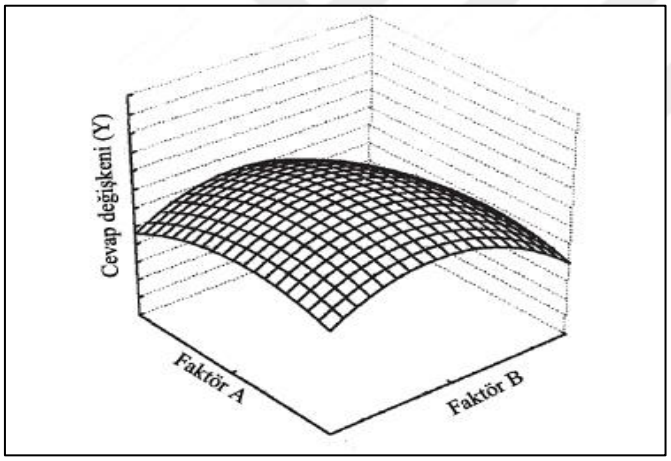
Şekil 4.3. Birinci dereceden modelin iki faktöre göre cevap değişkeni grafiği [84]

Eğer model ikinci dereceden ve tek değişkene göre cevap değişken grafiği çizilirse Şekil 4.4'teki gibi bir eğri elde edilir.



Şekil 4.4. İkinci dereceden modelin tek faktöre göre cevap değişkeni grafiği [84]

İkinci dereceden model ve iki değişkene göre cevap değişken grafiği çizildiğinde ise Şekil 4.5'teki gibi bir yüzey elde edilir.



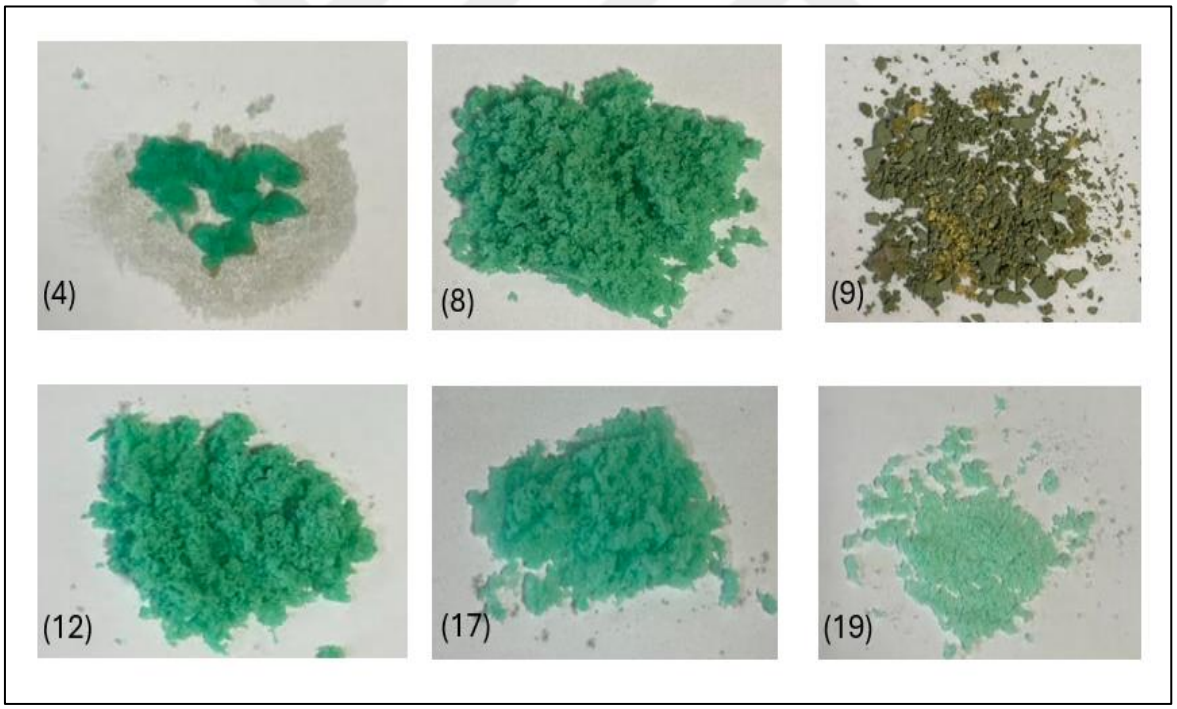
Şekil 4.5. İkinci dereceden modelin iki faktöre göre cevap değişkeni grafiği [84]

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Yaş Yöntemle Nikel Floroborat Sentezi

Yapılan deneysel çalışmada floroborik asit (%50 saflıkta Acros Organics) ve nikel oksit (%97 saflıkta Acros Organics) Eşitlik (4.1)'de yer alan denkleme göre reaksiyona sokulmuş ve nikel floroborat üretimi amaçlanmıştır. Sıcaklık, mol oranı ve zaman parametrelerinin baz alındığı koşullarda deneysel tasarıma göre gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen çözelti halindeki ürünler kurutulmuştur.

Farklı parametreler kullanılarak sentezlenen bazı ürünler deney numaralarına göre Resim 5.1'de gösterilmiştir. Sıcaklığın 30°C ve 60°C olduğu deney şartlarında ürün fazında nikel oksit varlığı ve kristallerin çok az oluştuğu gözlemlenmiştir.



Resim 5.1. Farklı parametreler kullanılarak sentezlenen ürünler

Sentezlenen ürünlerin floroborat (BF_4^-) iyon seçici elektrot, FT-IR, XRD ve ICP-OES analizleri yapılmış olup verim ve saflık hesabı, bağ yapıları, yapısal analizleri hakkında veriler elde edilmiştir. Yüzey cevap metoduna göre optimum reaksiyon parametreleri bulunmuş ve yapılan analiz sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Mol oranının ($nHBF_4/nNiO$) 4:1; 8:1; 12:1, sıcaklık değerinin 30°C, 60°C, 90°C, sürenin 20 dakika, 60 dakika, 100 dakika ve

karıştırma hızının 350 rpm olarak uygulandığı bu çalışmada yüzey cevap metodunun önerdiği reaksiyon şartları Çizelge 5.1'de sunulmuştur.

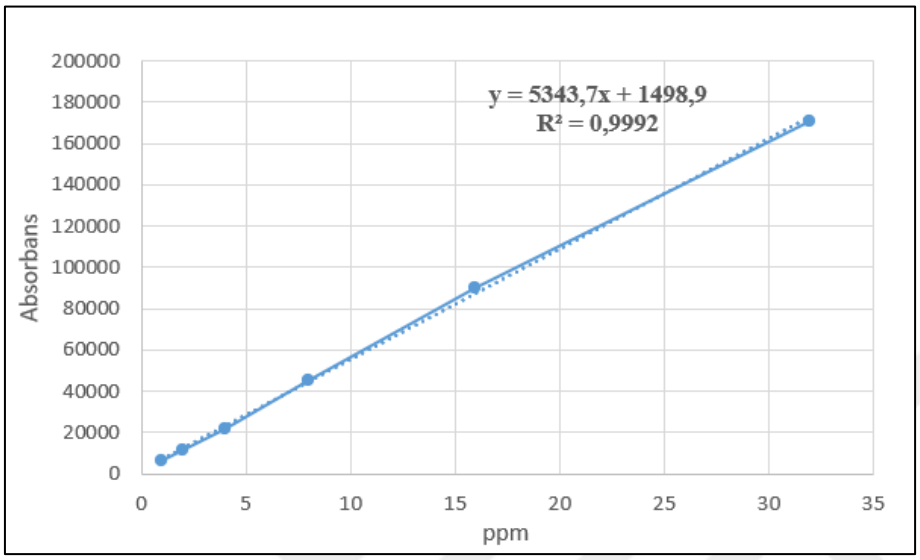
Çizelge 5.1. Yüzey cevap metodunun önerdiği reaksiyon şartları

STD	Run	Sıcaklık (°C)	Mol Oranı ($nHBF_4/nNiO$)	Süre (dakika)
1	1	30	4	20
3	2	30	4	100
16	3	60	8	60
10	4	90	8	60
5	5	30	12	20
19	6	60	8	60
9	7	30	8	60
4	8	90	4	100
13	9	60	4	60
18	10	60	8	60
7	11	30	12	100
2	12	90	4	20
11	13	60	8	20
15	14	60	8	60
12	15	60	8	100
14	16	60	12	60
6	17	90	12	20
17	18	60	8	60
8	19	90	12	100

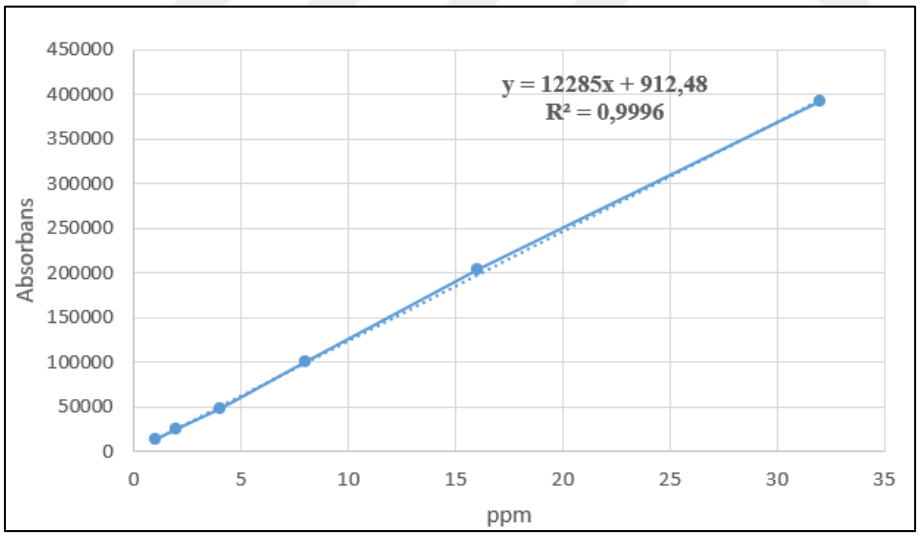
5.1.1. ICP-OES analiz sonuçlarının değerlendirilmesi

Çizelge 5.1'de yer alan reaksiyon şartlarına göre gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen ürünler kurutma işlemlerinden önce süzüldükten sonra kalan sıvı faz plastik kaplara alınmıştır. Sıcaklığın 30°C ve 60°C olduğu deney koşullarında reaktant olarak kullanılan nikel oksitin çökelti oluşturması sonucu sıvı ve katı faz ayrıldıktan sonra sıvı faz seyreltilmiş, 90°C sıcaklıkta gerçekleşen deneyler sonucunda ise elde edilen ürünler ise süzme işlemine gerek kalmaksızın seyreltilmiştir.

Seyreltilen ürünlerin nikel ve bor konsantrasyonlarının belirlenebilmesi için ICP-OES ile analizi sonucu ppm değerlerine karşı absorbans değerleri okunmuş, nikel ve bor çözeltisi kalibrasyon grafikleri çizilmiştir.



Şekil 5.1. Nikel çözeltisinin kalibrasyon eğrisi grafiği



Şekil 5.2. Bor çözeltisinin kalibrasyon eğrisi grafiği

Elde edilen veriler kullanılarak reaksiyon verimi hesabına geçilmiştir. Verim hesabında; ICP-OES analiz sonuçlarına göre elde edilen nikel ve bor konsantrasyonları ile ürünlerin seyreltme miktarları kullanılarak ilk çözeltideki bor ve nikel miktarları bulunmuştur. Ardından Eşitlik (4.1)'de verilen denkleme göre, nikel oksite kıyasla fazla miktarda kullanılan floroborik asitten sisteme geçebilecek bor miktarının, ICP-OES analiziyle elde

edilen bor sonuçlarını kontrol edilemeyecek şekilde etkileyebileceği göz önünde bulundurularak, sentez sonucu oluşan nikel floroborat miktarı, ICP-OES analizi ile belirlenen elementel nikel miktarları esas alınarak hesaplanmıştır.

ICP-OES analiz sonuçları ve reaksiyon verimleri Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. ICP-OES analiz sonuçları ve nikel bazlı reaksiyon verimleri

Deney Numarası	Sıcaklık (°C)	Mol Oranı ($nHBF_4$ /nNiO)	Süre (dakika)	Bor konsantrasyonu (ppm)	Nikel konsantrasyonu (ppm)	Rxn Verimi (%)
1	30	4	20	19,71	4,66	0,13
2	30	4	100	10,77	6,22	0,18
3	60	8	60	18,04	21,21	6,14
4	90	8	60	13,82	7,62	61,13
5	30	12	20	20,17	1,4	0,12
6	60	8	60	22,4	1,37	7,93
7	30	8	60	18,76	3,53	0,20
8	90	4	100	25,31	34,57	98,07
9	60	4	60	18,91	1,95	5,64
10	60	8	60	16,71	0,85	4,92
11	30	12	100	16,75	2,37	0,21
12	90	4	20	19,85	23,66	68,52
13	60	8	20	18,87	17,08	1,98
14	60	8	60	21,76	1,14	6,60
15	60	8	100	18,42	1,55	8,97
16	60	12	60	17,41	13,02	5,66
17	90	12	20	19,51	9,04	78,59
18	60	8	60	19,37	1,1	6,37
19	90	12	100	19,9	8,93	77,63

Analiz sonuçlarına göre hesaplanan $Ni(BF_4)_2$ miktarları baz alınarak hesaplanan verim ile sentezlenen ürünün kurutma işlemleri sonrasında elde edilen $Ni(BF_4)_2$ miktarına göre hesaplanan katı verim sonuçlarının birebir uyuştuğu görülmüştür. Örnek katı verim hesabı EK-4'te gösterilmiştir.

Sıcaklığın 30°C olduğu deney koşullarında nikel oksitin tam reaksiyona girmemesi sonucu çökelti oluşumu gözlemlenmiş ve bu da reaksiyon verimini oldukça düşürmüştür. 60°C

sıcaklıkta gerçekleşen deneylerde nispeten verim artışı gözlemlenmiştir. Özellikle 90°C sıcaklıkta olan 5 farklı deney setinin verimlerinin yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Elde edilen verim sonuçlarına göre sıcaklığın artması verimi arttırmış fakat mol oranı ve sürenin verim üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Yüzey cevap metodunun önerdiği optimum koşullarda ($nHBF_4$/nNiO 4:1; 90°C; 100 dakika) reaksiyon verimi %98,07 olarak hesaplanmıştır.

5.1.2. Yüzey cevap metoduna göre nikel floroborat sentez çalışmasının değerlendirilmesi

Design Expert 11 yazılımı demo sürümünün kullanıldığı yüzey cevap metodunda Çizelge 5.1'de gösterilen sıcaklık, mol oranı ve süre olarak 3 değişken parametrenin yer aldığı çalışmada sentezlenen ürünler kurutulmuş ve analizler yardımıyla verim hesabı yapılmıştır. Bu metotta yanıt değişkeni verim olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmanın Çizelge 5.3'te yer alan quadratik (ikinci dereceden) modele uygun olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.3. Yüzey cevap metodunun model türüne göre düzeltilmiş R^2 ve tahmin edilen R^2 değerleri

Model Türü	Düzeltilmiş R^2	Tahmin Edilen R^2
2FI Model	0,6686	0,4995
Lineer Model	0,6027	-0,8555
Quadratik Model	0,9676	0,7951
Kübik Model	0,9897	-2,4174

Çizelge 5.4'te verilen değerlere göre 0,7951 olan tahmin edilen R^2 değeri ile 0,9676 olan düzeltilmiş R^2 değeri arasındaki fark 0,2 küçük olduğundan dolayı yapılan bu çalışmanın uyumlu olduğu gösterilmiştir. Uygunluk hassasiyetinin 4' ten büyük olması bu modelin tasarım alanında kullanılabileceğini bize göstermektedir.

Çizelge 5.4. FİT analizi

R^2	0,9838
Düzeltilmiş R^2	0,9676
Tahmin edilen R^2	0,7951
Uygunluk hassasiyeti	21,9585

R^2 değeri, tahmin edilen değerlerin gerçek değerleri ne kadar açıkladığını gösteren bir ölçüttür. 0,9838 olan R^2 değeri, modelin varyansın yaklaşık %98,38'ini açıkladığını göstermektedir. Bu da modelin güvenilir bir şekilde optimizasyon veya süreç analizi için kullanılabileceğini ortaya koymaktadır.

Final denklem, güncel faktörler dikkate alınarak çıkartılmış ve denklem değerleri Çizelge 5.5'te yer almaktadır.

Çizelge 5.5. Final denklem değerleri

Reaksiyon verimi	=
+54,18295	
-2,61647	* Sıcaklık
-0,147303	* Süre
-1,67899	* Mol oranı
+0,002966	* Sıcaklık*Süre
-0,010811	* Sıcaklık*Mol oranı
-0,023807	* Süre*Mol oranı
+0,031683	* Sıcaklık^2
+0,002076	* Süre^2
+0,218599	* Mol oranı^2

Gerçek faktörler cinsinden ifade edilen denklem, her bir değişkenin belirli seviyelerine karşılık gelen yanıt değişkenine ilişkin tahminler yapmak amacıyla kullanılabilir.

Çizelge 5.5.'te yer alan final denklem değerleri kullanılarak Eşitlik (5.1) verisi elde edilmiştir.

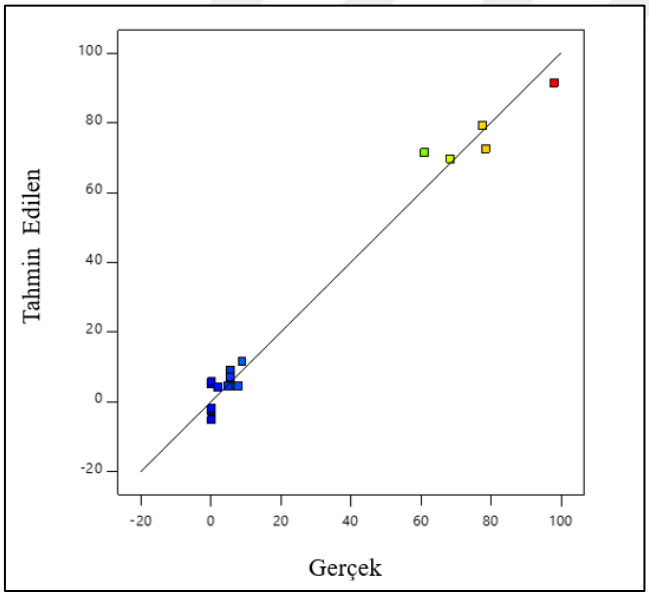
$$\text{Verim} = 54{,}18295 - 2{,}61647T - 0{,}147303t - 1{,}67899n + 0{,}002966Tt - 0{,}010811Tn - 0{,}023807tn + 0{,}031683T^2 + 0{,}002076t^2 + 0{,}218599n^2 \quad (5.1)$$

Verim denkleminde T sıcaklık, n mol sayısı ve t süreyi belirtmektedir.

Çizelge 5.6. Quadratik model için Anova analizi

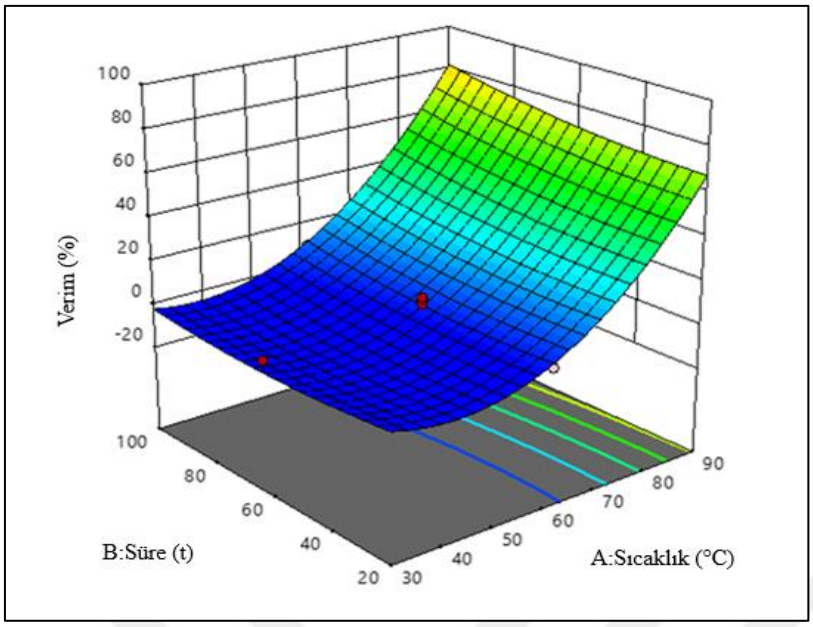
Araştırma	P değeri	F değeri
Model	< 0.0001	60,70
A-Sıcaklık	< 0.0001	398,22
B-Süre	0,0957	3,46
C-Mol oranı	0,6033	0,2900
AB	0,1317	2,75
AC	0,5605	0,3653
BC	0,1097	3,15
A^2	< 0.0001	60,28
B^2	0,3893	0,8180
C^2	0,3658	0,9070

Çizelge 5.6'da yer alan Anova analizine göre model F değeri 60,70 modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. P değerleri 0,05'in altında olan sonuçlar, istatistiksel olarak anlamlı kabul edilmiştir.



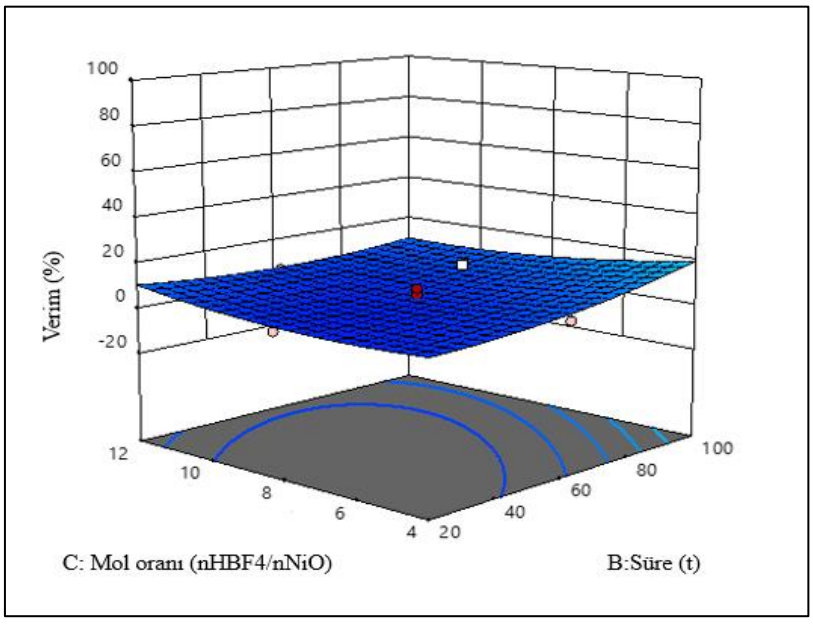
Şekil 5.3. Deneysel veriler ile model tarafından öngörülen denklem kullanılarak hesaplanan verim sonuçlarının iki eksen üzerinde karşılaştırılması

Şekil 5.3'te model tarafından tahmin edilen değerler ile deneysel olarak gözlenen değerler arasındaki ilişki gösterilmiştir. Noktaların çoğunluğunun diyagonal çizgiye yakın dağılması, modelin yüksek doğrulukla tahmin yaptığını ortaya göstermektedir. Renk skalası, yanıt değişkeni olan verimin değer aralığını yansıtmaktadır.



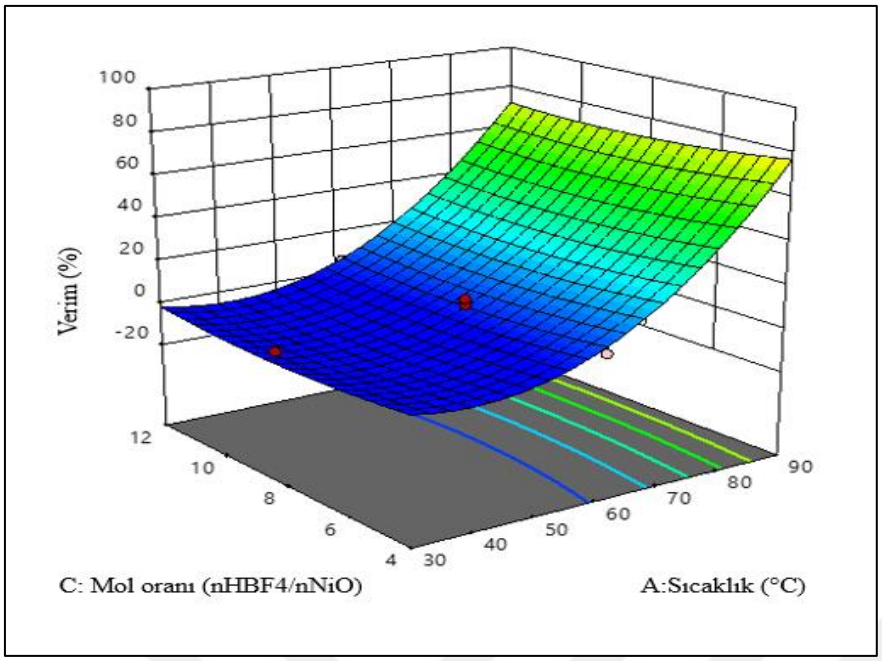
Şekil 5.4. Sıcaklık ve sürenin verime etkisinin 3 boyutlu gösterimi

Şekil 5.4'te yer alan grafiğe göre sıcaklık*sürenin verime etkisine göre sıcaklığın artmasıyla verim artmıştır. Metoda göre sürenin 60 dakika olduğu bölgenin diğer bölgelere göre daha iyi olduğu görülmektedir.



Şekil 5.5. Mol oranı ve sürenin verime etkisinin 3 boyutlu gösterimi

Üç boyutlu grafiğe göre süre*mol oranının verim üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı Şekil 5.5'te görülmektedir.



Şekil 5.6. Sıcaklık ve mol oranının verime etkisinin 3 boyutlu gösterimi

Sıcaklık*mol oranının verime etkisi incelendiğinde Şekil 5.6'da görüldüğü üzere verim için en önemli etkiye sahip parametre sıcaklık olarak görülmektedir. Mol oranı daha sınırlı bir etkiye sahiptir.

Çizelge 5.7. Design Expert 11 yazılımı demo sürümünün verdiği optimum çalışma şartları

Sayı	Sıcaklık	Süre	Mol oranı	Rxn verimi	
1	90,000	100,000	4,000	91,423	Seçilen
2	90,000	99,708	4,000	91,295	
3	90,000	99,991	4,152	90,923	
4	90,000	100,000	4,182	90,833	
5	90,000	100,000	4,214	90,731	
6	89,772	99,971	4,000	90,649	

Yüzey cevap metoduna göre Çizelge 5.7'de belirtildiği üzere sentezden %91,423 oranında verim alınabilmektedir. Yapılan sentezlerde en yüksek verim, sıcaklığın 90°C, floroborik asit ve nikel oksit mol oranının 4:1, sürenin 100 dakika olarak ayarlandığı deney şartlarında gerçekleşmiştir. Optimum olarak belirlenen bu koşullarda nikel floroboratın sentezi yapılmış ve alev geciktiricilik özelliği incelenmiştir.

5.1.3. BF_4^- iyon seçici elektrot ölçüm verilerinin değerlendirilmesi

Yaş yöntem metoduna göre optimum koşullarda üretilen nikel floroborat içerisindeki BF_4^- iyonların konsantrasyonunu ölçmek için çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin içerisine ölçüm sonuçlarının doğruluğunu arttırmak için her 50 ml çözeltide 1 ml olacak şekilde iyonik güç ayarlayıcı (ISA) çözeltisi eklenmiştir. ISA çözeltisi hesabı EK-6'da verilmiştir.

Floroborat (BF_4^-) iyon seçici elektrotun kalibrasyonu

BF_4^- iyon seçici elektrodun kalibrasyon işlemleri Acros Organics marka sodyum floroborat ($NaBF_4$) kullanılarak yapılmıştır. Önce 1000 ppm stok çözeltisi hazırlanarak bu çözeltiden 20 ppm, 100 ppm, 250 ppm ve 500 ppm konsanstrasyonunda ve belirli hacimde çözeltiler hazırlanmış ardından floroborat iyon seçici elektrodun kalibrasyon işlemi yapılmıştır. Floroborat elektrodunun kalibrasyon eğrisinde zamanla meydana gelen sapmaların önüne geçmek için her ölçüm öncesi kalibrasyon işlemleri tekrarlanmıştır. Hazırlanan çözeltilere ilişkin yapılan hesaplamalar Ek-5'te yer almaktadır.

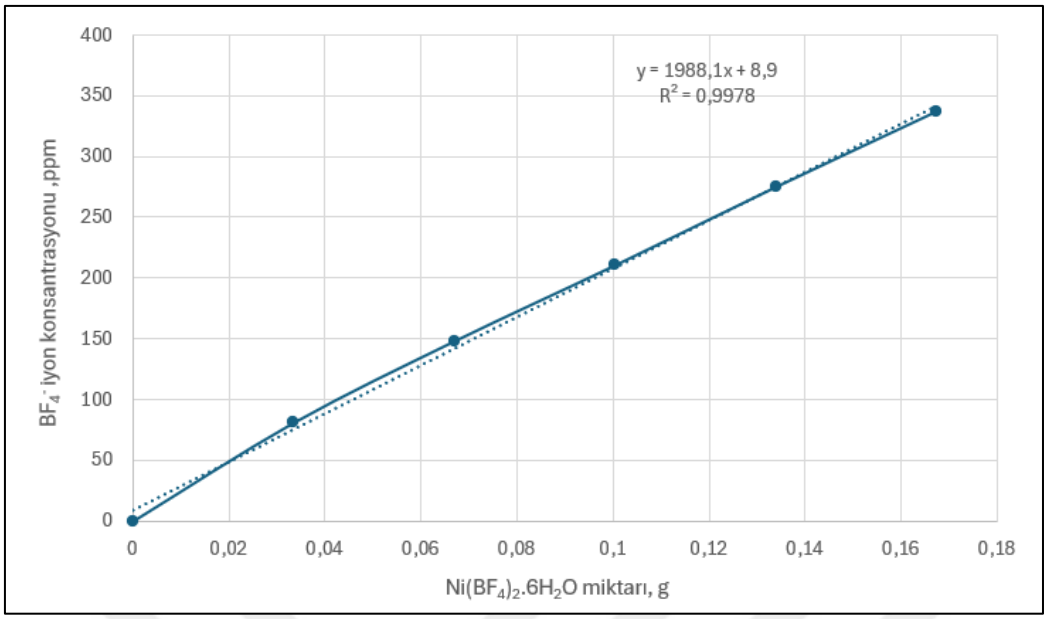
Nikel floroboratın BF_4^- iyon seçici elektrot kullanılarak oluşturulan kalibrasyon grafiği

Referans olarak kullanılan %98 saflıkta Acros Organics marka nikel floroborat ($Ni(BF_4)_2.6H_2O$)'dan alınan katı numuneler 250 ml su içerisinde çözülmüştür. Hazırlanan çözeltilerin BF_4^- iyon seçici elektrotla ölçümü yapılmış ve iyon metrede okunan veriler kaydedilmiştir.

Çizelge 5.8. İyon metrede ölçülen BF_4^- konsantrasyonları

$Ni(BF_4)_2.6H_2O$ miktarı, g	0,0335	0,067	0,1005	0,134	0,1675
BF_4^- iyon metresinde ölçülen konsantrasyon, ppm	81,1	148,2	210,7	275,1	337,3

Şekil 5.7'de elde edilen veriler neticesinde oluşturulan kalibrasyon grafiği verilmiştir.



Şekil 5.7. Nikel floroboratın iyon seçici elektrot ile ölçümü sonucunda elde edilen kalibrasyon eğrisi grafiği

Saflık yüzdesi

Optimum koşullarda ($nHBF_4/nNiO$ 4:1; 90°C; 100 dakika) sentezlenen nikel floroborat kristallerinden belirli miktarlar alınarak saflık tayini amacıyla çözeltiler hazırlanmıştır. Alınan numuneler 250 ml saf su içerisinde çözdürülüp BF_4^- iyon seçici elektrot yardımıyla iyon konsantrasyonu ölçülmüştür.

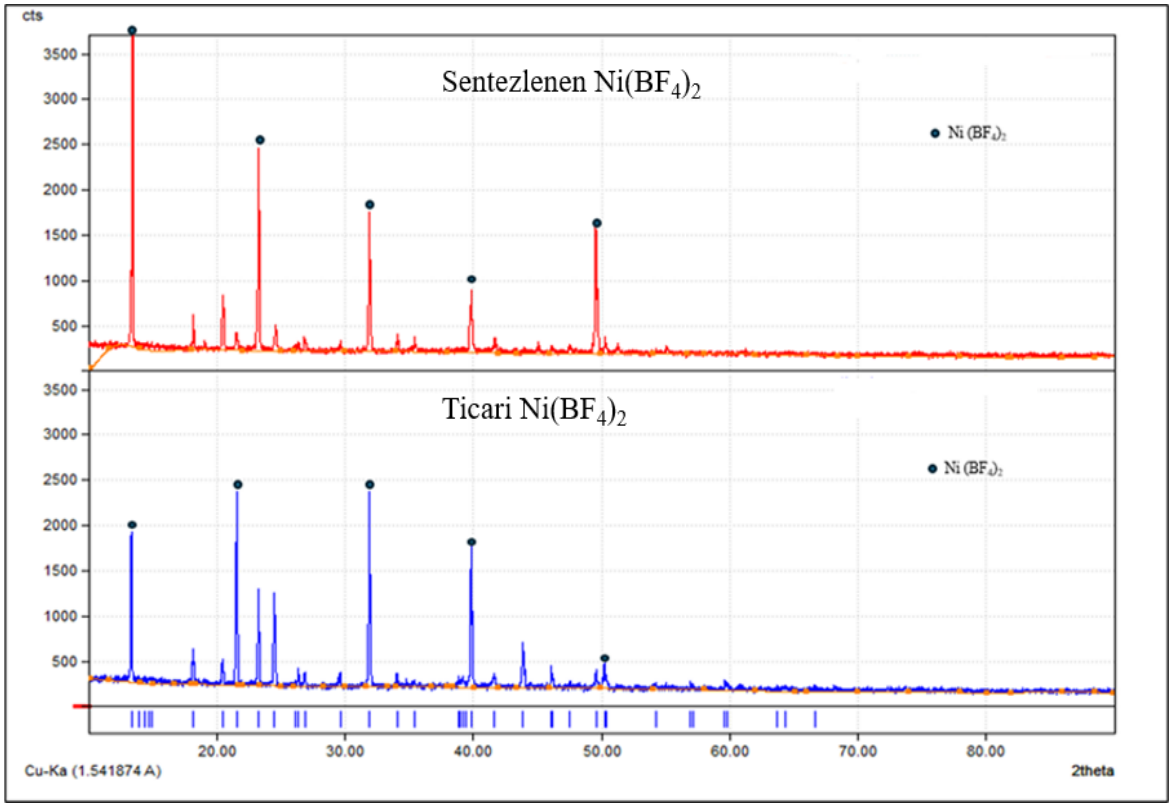
Çizelge 5.9. Saflık yüzdesi hesabı

Alınan Miktar, g	Ticari nikel floroborat için BF_4^- iyon metrede ölçülen konsantrasyon, (ppm)	Sentez nikel floroborat için BF_4^- iyon metrede ölçülen konsantrasyon, (ppm)	Saflık (%)
0,0335	81,1	74,8	91,30
0,067	148,2	134,9	90,11
0,1005	210,7	186,3	87,53
0,134	275,1	248,4	89,39
0,1675	337,3	303,8	89,16

Ticari Acros Organics marka nikel floroborat ($Ni(BF_4)_2.6H_2O$) için oluşturulan kalibrasyon grafiği kullanılarak % saflık hesabı yapılmıştır. Farklı miktarlardaki 5 numunenin ortalaması alınarak sentezlenen numunenin %89,5 saflıkta olduğu belirlenmiştir.

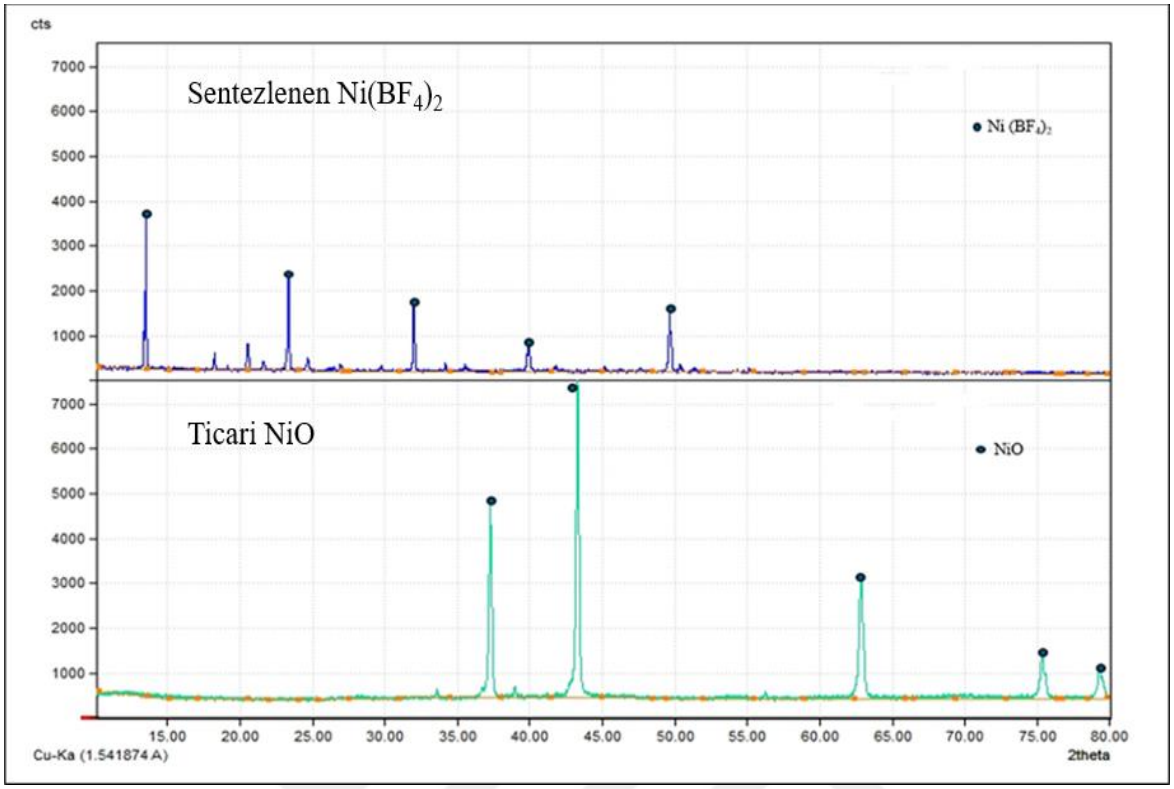
5.1.4. XRD sonuçlarının incelenmesi

Yaş yöntem üretim metoduna göre sentezlenen nikel floroboratın molekül yapısına ilişkin bilgi edinmek amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullarda ($nHBF_4/nNiO$ 4:1; 90°C; 100 dakika) üretilen nikel floroborat ile ticari nikel floroboratın XRD sonucuna göre pik değerleri yüksek oranda uyum göstermektedir. İki ürün arasında var olan safsızlık farkı bazı pik şiddetlerini olumsuz etkilemektedir. Aynı zamanda sentez nikel floroboratın kristal kafes yapısına sahip olduğu görülmüş olup kristal boyutu (D) 90,38 nm, ticari nikel floroboratın kristal boyutu (D) ise 89,44 nm ölçülmüştür.



Şekil 5.8. Ticari nikel floroborat ve optimum koşullarda sentezlenen nikel floroboratın karşılaştırmalı XRD grafiği

Şekil 5.9'da sentezlenen nikel floroborat ve Eşitlik (4.1)'e göre reaktif olarak kullanılan nikel oksite ait karşılaştırmalı XRD grafiği verilmektedir.

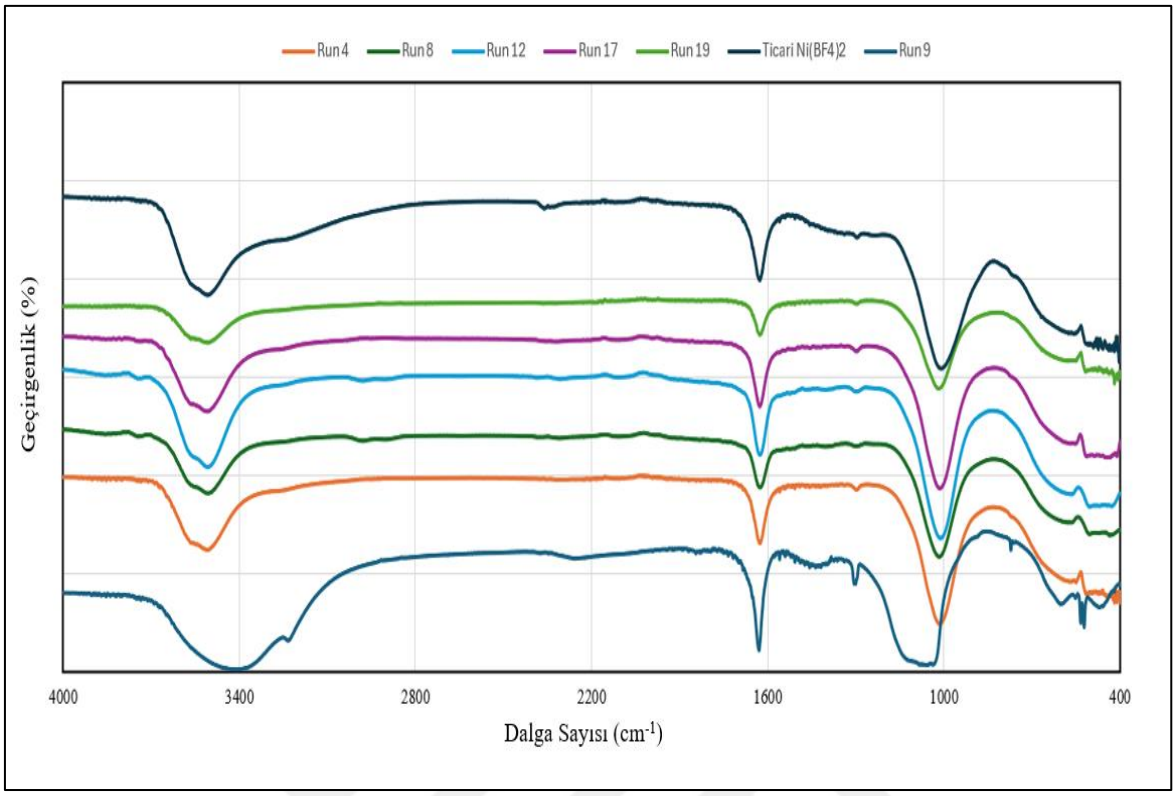


Şekil 5.9. Sentezlenen nikel floroborat ve ticari nikel oksitin karşılaştırmalı XRD grafiği

Analiz sonucuna göre sentez ürün ve reaktif olarak kullanılan nikel oksit pik değerleri farklılık göstermektedir. Deney sonucu elde edilen nikel floroboratın içerisinde nikel oksit piklerinin bulunmaması reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

5.1.5. FT-IR sonuçlarının incelenmesi

Yüzey cevap metodunun önerdiği bazı reaksiyon koşullarına göre sentezlenen ve ticari olarak temin edilen nikel floroboratın fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. Yapılan analiz sonuçları Şekil 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.10. Farklı deney koşullarında sentezlenen nikel floroboratın FT-IR spektrumları

Literatür taramasına göre, B-F bağının 1000-1100 cm^{-1} dalga sayısı aralığında yer aldığı belirlenmiştir. FT-IR spektrumları incelendiğinde sentezlenen ürünlerin ve ticari ürünün piklerinin yüksek oranda uyumlu olduğu dolayısıyla nikel floroborat üretiminin gerçekleştiği görülmektedir. Pikler arası bazı uyumsuzluklar ve yeni piklerin safsızlıkları gösterdiği anlaşılmaktadır. Spektrumlarda B-F bağı 1000-1100 cm^{-1} aralığında net bir şekilde gözlemlenmiştir. Aynı zamanda 3200-3500 cm^{-1} aralığında O-H bağı titreşimlerine rastlanmaktadır [87-89].

5.2. Sentez Ürünün Pamuklu Kumaşlara Uygulanabilirlik Çalışmaları ve Alev Geciktiricilik Özelliğinin Belirlenmesi

Pamuklu kumaşlara uygulanan alev geciktirici kimyasalların etkinliği ve kalıcılığı, uygulama yöntemi ile işlem koşullarına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Farklı konsantrasyon ve farklı daldırma süreleri baz alınarak, reaksiyon sonucu optimum koşullarda sentezlenen nikel floroboratın aynı özellikteki pamuklu kumaşlar üzerinde alev geciktiricilik özelliklerinin belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır.

Kumaş üzerine uygulanan alev geciktirici kimyasalın emdirilmesi sonrasında meydana gelen kütle artışı, kumaşın alev geciktirici özelliğiyle doğru orantılı olarak değişmektedir. Konsantrasyon ve daldırma süresi parametreleri kullanılarak yapılan işlemler sonucu kumaşlardaki kütle artış oranı Eşitlik (5.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%WG = [\ (W_{son} - W_{ilk}) / W_{ilk}\ ] \times 100 \quad (5.2)$$

Burada WG kütle kazancını, W_{son} işlem sonrası pamuklu kumaşın kütlesini, W_{ilk} işlem öncesi pamuklu kumaşın kütlesini ifade etmektedir.

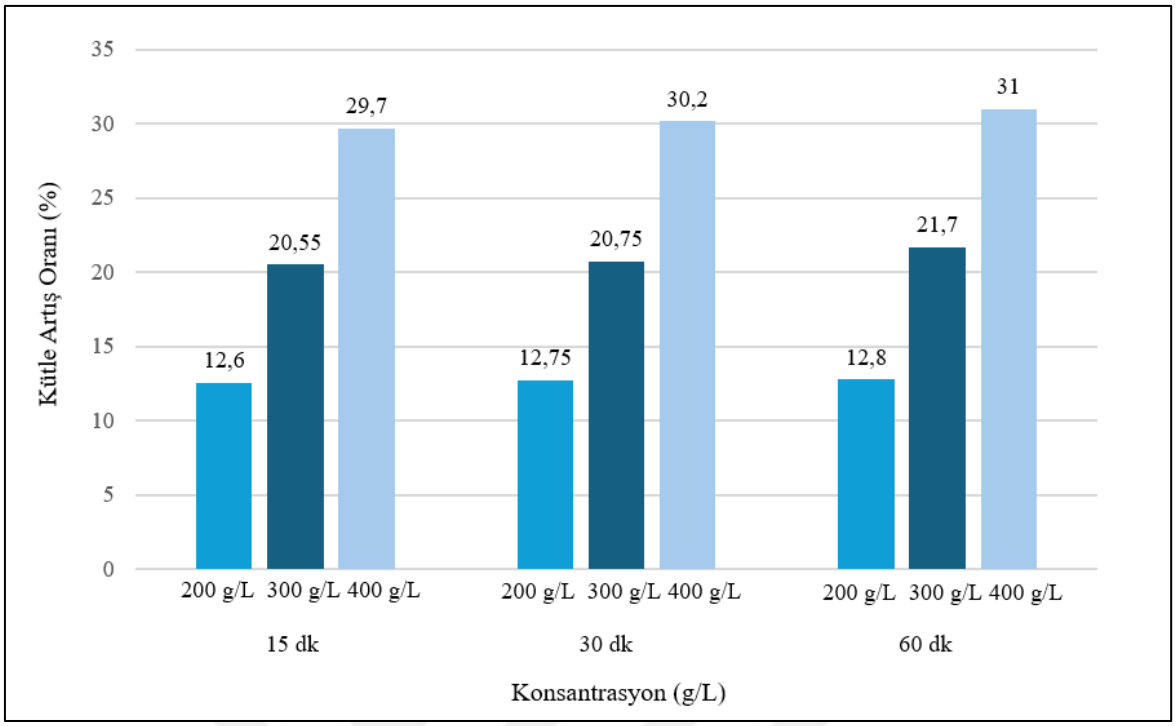
Nikel floroborat ile farklı parametrelerde işlem görmüş pamuklu kumaşlarda gözlenen kütle artış oranları Çizelge 5.10'da sunulmuştur.

Çizelge 5.10. İşlem görmüş kumaşların farklı parametrelerdeki kütle artış oranları

Konsantrasyon (g/L)	Süre (dakika)	Kütle Artış Oranı (%)
200	15	12,6
	30	12,75
	60	12,8
300	15	20,55
	30	20,75
	60	21,7
400	15	29,7
	30	30,2
	60	31

Konsantrasyon etkisinin incelenmesi

Nikel floroboratın pamuklu kumaşlara uygulanma sürecinde konsantrasyon etkisini incelemek amacıyla 200 g/L, 300g/L, 400g/L olmak üzere üç farklı konsantrasyonda çözeltiler hazırlanmış, kumaş numunelerine emdirme işlemi uygulanmıştır. Farklı konsantrasyonlarda işlem görmüş kumaşlara ait kütle artış oranları Şekil 5.11'de gösterilmiştir.

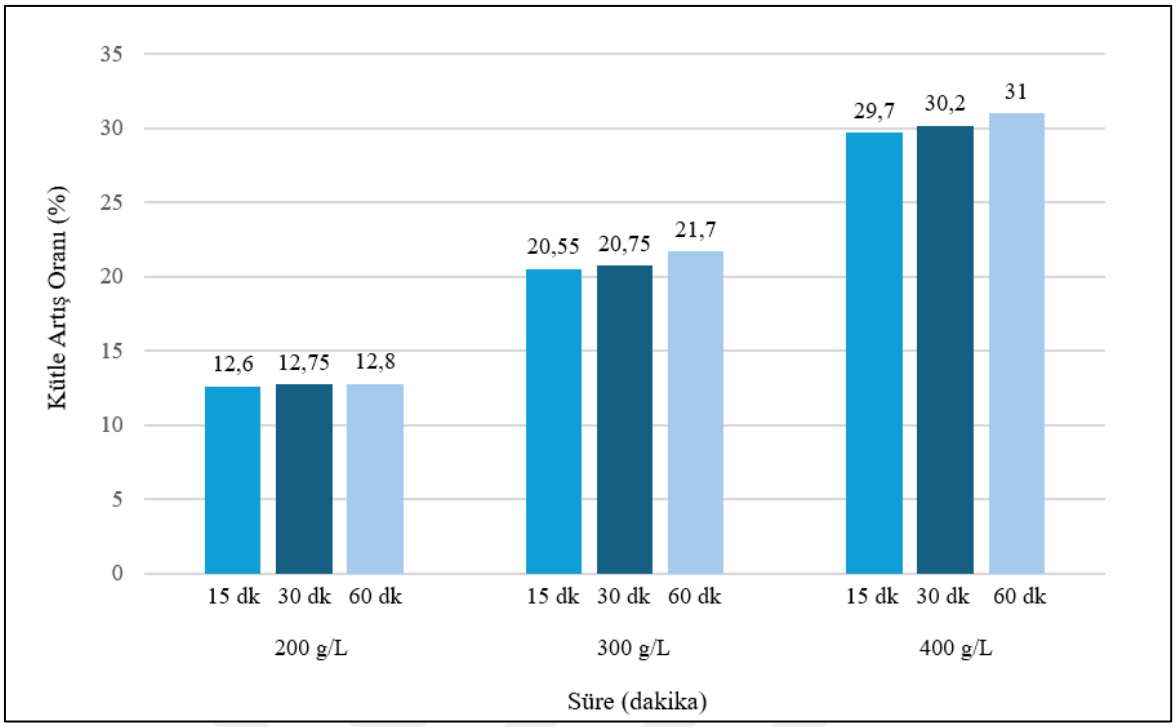


Şekil 5.11. Nikel floroborat ile işlem görmüş pamuklu kumaşların konsantrasyona bağlı olarak kütle artış oranları

Sabit sürede (15 dk) nikel floroboratın 3 farklı konsantrasyonunda hazırlanan bitirme çözeltileri kumaşlara uygulanmıştır. Elde edilen veriler neticesinde konsantrasyonun 200 g/L'den 300 g/L'ye artmasıyla kütle artış oranının %12,6'dan %20,55'e yükseldiği , 300 g/L' den 400 g/L'ye artmasıyla da kütle artış oranının %20,55'ten %29,7'ye yükseldiği görülmüştür. Daldırma süresinin 30 dk ve 60 dk olarak sabit kaldığı koşullarda yine konsantrasyonun artmasıyla kumaşlarda kütle artış oranının da arttığı ve nikel floroboratın kumaşların yapısına katıldığı görülmüştür. Yapılan çalışmalar üçer kez tekrarlanmış olup konsantrasyonun pamuklu kumaşlarda % kütle artış oranını etkileyen önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir.

Süre etkisinin incelenmesi

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan nikel floroborat çözeltilerinin pamuklu kumaşlara uygulanma sürecinde daldırma süresinin etkisini incelemek için işlemler 15, 30 ve 60 dakika olmak üzere üç farklı sürede gerçekleştirilmiştir. Süreye bağlı olarak % kütle artış oranları Şekil 5.12'de gösterilmiştir.



Şekil 5.12. Nikel floroborat ile işlem görmüş pamuklu kumaşların süreye bağlı olarak kütle artış oranları

200 g/L konsantrasyonda hazırlanan sentez ürünün pamuklu kumaşlara 15, 30 ve 60 dk boyunca daldırılmasıyla kumaşlarda sırasıyla %12,6, %12,75 ve %12,8 kütle artışı meydana gelmiştir. Konsantrasyonun 300 g/L ve 400 g/L olduğu koşullarda farklı daldırma süresiyle kumaşlarda meydana gelen kütle artış oranları arasındaki fark oldukça azdır. Sabit konsantrasyonlarda değişen daldırma sürelerinde kumaşlarda meydana gelen % kütle artış oranlarının birbirine oldukça yakın olması, her üç sürede yaklaşık olarak aynı miktarda alev geciktirici ürünün kumaşın yapısına katıldığını göstermektedir. Üçer kez tekrarlanan deneyler, süre faktörü etkisinin sınırlı olduğunu doğrulamış ve farklı sürelerde işlem yapılmasının gerekli olmadığı sonucunu desteklemiştir.

5.2.1. Limit oksijen indeksi (LOI) testi sonuçlarının değerlendirilmesi

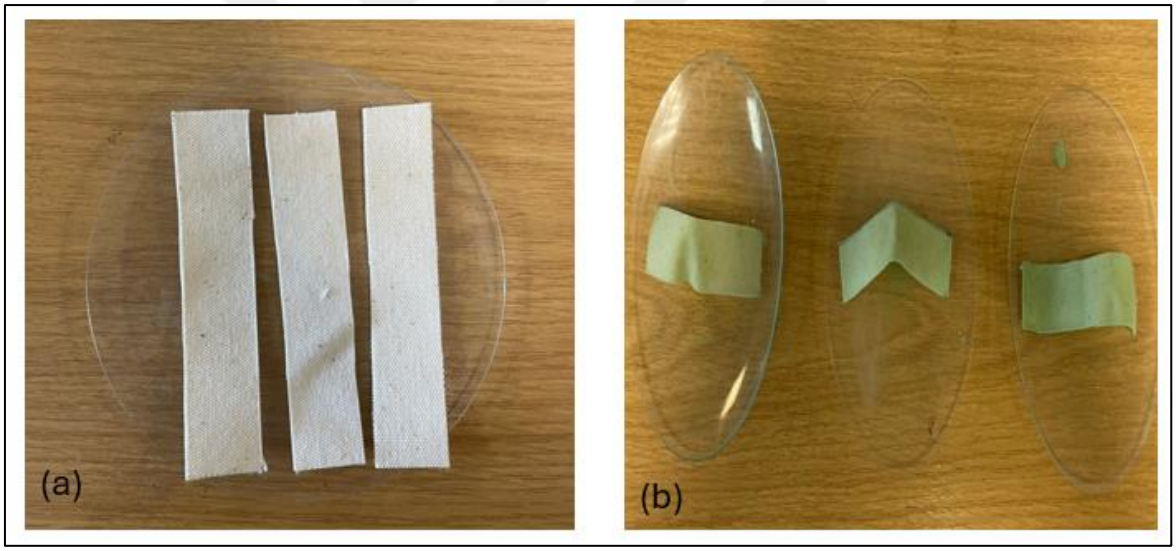
Malzemelerin tutuşma ve yanma davranışlarının incelenmesi ile yanma sürecinin devamı için gerekli olan en düşük oksijen konsantrasyonunun saptanması amacıyla LOI test metodu gerçekleştirilir. LOI değeri, bir malzemenin atmosferik ortamda yanmayı sürdürebilmesi için gereken minimum oksijen yüzdesini (%) göstermektedir. Optimum koşullarda sentezlenen nikel floroboratın pamuklu kumaşlarda alev geciktiricilik özelliklerinin belirlenebilmesi için ASTM D2863-00 standardı baz alınarak limit oksijen indeksi (LOI) testleri yapılmıştır. Test

için gerekli olan pamuklu kumaşlar 10x2 ebatlarında hazırlanmış ve nikel floroborat çözeltilerine (200 g/L, 300 g/L, 400 g/L) daldırma işlemi uygulanmıştır. Çalışmada kullanılan kumaşın özellikleri Çizelge 5.11' de gösterilmiştir.

Çizelge 5.11. Çalışmalarda kullanılan kumaşın özellikleri

Lif Cinsi	%100 pamuk ring ipliği
Alan Yoğunluğu	520 g/m^2
Dokuma Biçimi	2x2
İp Sıklığı	Atkı yönünde 15 adet/cm Çözgü yönünde 23 adet/cm

Test için kullanılan işlem görmemiş ve belirli konsantrasyonda daldırma işlemi uygulanmış pamuklu kumaş numuneleri Resim 5.2'de gösterilmiştir.



Resim 5.2. İşlem görmemiş kumaşlar (a), işlem görmüş kumaşlar (b)

Farklı konsantrasyonlarda daldırma işlemi uygulanmış kumaşlar etüvde kurutulmuş ve LOI testlerine tabi tutulmuştur. LOI testinde elde edilen ortalama değerler Çizelge 5.12'de sunulmuştur.

Çizelge 5.12. Farklı konsantrasyonlarda nikel floroborat emdirilen pamuklu kumaşlara ait kütle artış oranları ve LOI değerleri

Numune	Kütle Artış Oranı (%)	LOI Değeri (%)
İşlem görmemiş kumaş	-	15
Konsantrasyon-200g/L	12,8	30
Konsantrasyon-300g/L	21,7	33
Konsantrasyon-400g/L	31	35

İşlem görmemiş pamuklu kumaşa ait LOI değeri %15 olarak bulunmuştur. Bu değerin atmosferdeki oksijen konsantrasyonunun (%21) altında olması, söz konusu saf malzemenin daha kolay tutuşma ve yanma eğilimine sahip olduğunu göstermektedir. Farklı konsantrasyonlarda işlem görmüş pamuklu kumaşların LOI değerleri sırasıyla %30, %33, %35 olarak ölçülmüştür. Çizelge 2.4'te yer alan LOI değerine dayalı alev geciktirici sınıflandırmaları tablosuna göre LOI değerinin %34'ten büyük olduğu durumda malzemenin ekstra alev geciktirici özelliğe sahip olduğu söylenebilir. Bu verilere göre çözelti konsantrasyonu yükseldikçe kumaşlarda kütle artış oranı ve LOI değerinin de yükseldiği, böylelikle de kumaşların alev geciktiricilik özelliğinin arttığı görülmüştür. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile literatürde yer alan farklı metal floroboratların alev geciktirici özelliklerinin belirlenmesine yönelik gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen sonuçların uyumlu olduğu bulunmuştur [46,48,66,67]. Dolayısıyla nikel floroborat emdirilmiş çadır kumaşları gibi birim ağırlığı yüksek pamuklu kumaşların, oksijen indeksi yüksek ortamlarda bile alev geciktiricilik özelliği kazandığı tespit edilmiştir.

6. MALİYET ANALİZİ

Yaş yönteme göre sentezi yapılan nikel floroboratın üretiminde kullanılan hammadde girdilerine dayalı bir hesaplama yöntemi benimsenmiştir. Bu kapsamda, kullanılan her bir hammaddeye ilişkin miktar ve birim fiyatlar dikkate alınarak toplam üretim maliyeti belirlenmiştir. Reaktiflerin ve nikel floroboratın katalog fiyatı Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2'de yer gösterilmiştir.

Çizelge 6.1. Reaktiflerin katalog fiyatı

Reaktif	Alınan Firma	Katalog Numarası	Fiyatı, EUR
NiO	Acros Organics	415581000-100 g	86,4
HBF_4	Acros Organics	196700025-2500 g	306

Çizelge 6.2. Nikel floroboratın katalog fiyatı

Ürün	Alınan Firma	Katalog Numarası	Fiyatı, EUR
$Ni(BF_4)_2.6H_2O$	Acros Organics	358730250-25 g	69,6

1 g $Ni(BF_4)_2$ sentezlemek için gereken reaktif miktarların hesabı

Reaktif maddelerin molekül ağırlıkları;

NiO = 74,69 g/mol
HBF_4 = 87,81 g/mol

Ürünün molekül ağırlığı;

$Ni(BF_4)_2$ = 232,3 g/mol

Eşitlik (4.1)' e göre 1 mol $Ni(BF_4)_2$ sentezlemek için 1 mol NiO ve 2 mol HBF_4 gereklidir.

1 g $Ni(BF_4)_2$ = 1g x $\frac{1\ \text{mol}}{232{,}3\ \text{g}}$ = 0,004304 mol

0,004304 mol $Ni(BF_4)_2$ sentezlemek için 0,004304 mol NiO gerekir.

NiO = 0,004304 mol $x \frac{74,69\ \text{g}}{1\ \text{mol}}$ = 0,3214 g

$nHBF_4/nNiO$ = 4:1 olduğunda $Ni(BF_4)_2$ en yüksek verimde sentezlenmiştir.

Gerekli HBF_4 miktarı = 0,004304 x 4 = 0,0172 mol

HBF_4 = 0,0172 mol $x \frac{87,81\ \text{g}}{1\ \text{mol}}$ = 1,5117 g

Sentez için gerekli reaktiflerin miktarları hesaplanmış olup reaktiflerin ve ürünün 1 gr başına fiyatı Çizelge 6.3'te sunulmuştur.

Çizelge 6.3. Yaş yöntem üretim metoduna göre 1 g nikel floroborat sentezlemek için gereken maliyet

Reaktif / Ürün	Miktar (g)	Fiyatı (EUR/g)	Maliyet (Miktar x Fiyat, EUR/g)
NiO	0,3214	0,864	0,277
HBF_4	1,5117	0,1224	0,185
			Toplam= 0,462
$Ni(BF_4)_2$	1	2,784	2,784

Maliyet analizinde enerji tüketimi, işçilik giderleri, amortisman ve kâr marjı gibi parametreler dikkate alınmamış; hesaplamalar yalnızca çalışmada kullanılan kimyasal girdilerin maliyetleri esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan girdi maliyeti hesabında 1 g nikel floroborat sentezlemek için gereken toplam reaktif maliyeti 0,462 avro olarak hesaplanmıştır. Ticari nikel floroboratın piyasa satış fiyatı ise 1 g başına 2,784 avrodur.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada özel bor ürünleri arasında yer alan nikel floroborat, yaş yöntem üretim metodu ile sentezlenmiştir. Nikel oksit ve floroborik asidin reaktant olarak kullanıldığı sentez sürecinde yüksek sıcaklıklarda buharlaşan floroborik asidin insan ve çevre üzerinde meydana getirdiği olumsuz etkileri minimize etmek ve floroborik asidi tekrar sisteme kazandırmak için geri soğutuculu sistem düzeneği tasarlanmıştır. Deneysel parametreler belirlenerek optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Deneyler farklı mol oranları ($nHBF_4$/nNiO) 4:1, 8:1, 12:1, farklı sıcaklıklarda (30°C, 60°C, 90°C), farklı sürelerde (20 dakika, 60 dakika,100 dakika) ve sabit karıştırma hızında (350 rpm) gerçekleştirilmiştir. Yüzey cevap metoduna dayalı optimizasyon çalışmalarında sıcaklık, mol oranı ve süre bağımsız değişkenler olarak, verim ise cevap değişkeni olarak belirlenmiştir. Metodun önerdiği deneysel tasarıma göre deneyler gerçekleştirilmiş, optimum koşullar belirlenirken üretilen madde miktarından yapılan verim hesabı dikkate alınmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen çözelti halindeki nikel floroborat numuneleri belirli oranlarda seyreltme işlemine tabi tutulduktan sonra elementel bor ve nikel miktarlarını ppm cinsinden tespit edebilmek için ICP-OES analiz tekniğiyle gerçekleştirilmiştir. Analiz bulguları esas alınarak verim hesabına geçilmiştir. Yüzey cevap metodu ile yapılan optimizasyon sonucunda optimum koşullar reaktant mol oranının ($nHBF_4$/nNiO) 4:1, sıcaklığın 90°C ve deney süresinin 100 dakika olduğu durumda elde edilmiştir. Optimum koşullara göre verim %98 olarak bulunmuştur. ICP-OES analiz sonuçlarına göre hesaplanan verim ile ürünün kurutma işlemleri sonrasında yapılan katı verim hesabının birebir uyuştuğu görülmüş ve analizin çok yüksek doğrulukta gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Deneysel çalışmanın tasarım aşamasında, başlangıç sıcaklığının optimum bölgeye yakın olan 50°C-60°C arasında seçilmesi, deneysel verimin artırılmasına katkı sağlayacaktır. Ayrıca, düşük sıcaklıklarda nikel floroborat oluşumunun çok düşük olması, gelecek çalışmalarda bu sıcaklık aralığının tercih edilmesini zorunlu kılmaktadır.

Yüzey cevap metodunda tahmin edilen R^2 değeri (0,7951) ile düzeltilmiş R^2 değeri (0,9676) arasındaki farkın 0,2'den az olması yapılan optimizasyon çalışmasının uyumlu olduğunu bize göstermektedir.

Optimum koşullarda sentezlenen nikel floroborat ve ticari olarak temin edilen nikel floroborat kristallerinden aynı miktarda alınıp belirli konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmış ve BF_4^- iyon seçici elektrot kullanılarak iyon konsantrasyonları ölçülmüştür. Yapılan karşılaştırmalı hesaba göre sentezlenen numunenin %89,5 saflıkta olduğu belirlenmiştir.

Sentez ürünün molekül yapısı hakkında bilgi sahibi olmak için XRD analizi yapılmıştır. Üretilen nikel floroborat ile ticari nikel floroboratın pik değerleri yüksek oranda uyum göstermiştir. Elde edilen nikel floroboratın kristal kafes yapısına sahip olduğu görülmüş olup kristal boyutu 90,38 nm, ticari nikel floroboratın ise 89,44 nm ölçülmüştür. FT-IR analizi ile de sentez ürünlerin pik değerlerinin literatür verileriyle uyumlu olduğu görülmüştür.

Nikel floroborat sentezinde yalnızca hammadde girdi maliyetleri baz alınarak yapılan hesaplamalarda 1 g nikel floroboratı yaş yöntemle üretmek için gereken maliyet 0,462 avro olarak bulunmuştur. Ticari nikel floroboratın piyasa satış fiyatı hesaplanan hammadde maliyetinden daha fazladır. Dolayısıyla nikel floroboratı daha ekonomik olarak sentezlemek mümkün olabilir. Sentez sonrası elde edilen çözelti formundaki ürünlerin kurutma işlemi için gerekli olan süre ve buna bağlı olarak enerji tüketim maliyeti dikkate alınmalıdır.

Çalışmanın son aşamasında optimum şartlarda üretilen nikel floroboratın pamuklu kumaşlara uygulanabilirlik çalışmaları yürütülmüştür. Çözelti konsantrasyonu ve daldırma süresi parametreleri kullanarak yapılan çalışmalarda farklı konsantrasyonlarda (200 g/L, 300 g/L, 400 g/L) hazırlanan nikel floroborat çözeltileri pamuklu kumaş numunelerine farklı daldırma sürelerinde (15 dakika, 30 dakika, 60 dakika) emdirilmiştir. Çözelti konsantrasyonunun artmasıyla kumaşlarda kütle artış oranının da arttığı dolayısıyla nikel floroboratın kumaşın yapısına katıldığı görülmüştür. Değişen daldırma sürelerinde kumaşlarda meydana gelen kütle artış oranlarının birbirine yakın olması süre faktörü etkisinin sınırlı olduğunu doğrulamıştır.

Nikel floroborat ile işlem görmüş pamuklu kumaşlar LOI testine tabi tutulmuş ve alev geciktiricilik özellikleri incelenmiştir. Farklı konsantrasyonlarda nikel floroborat çözeltileri hazırlanarak pamuklu kumaşlara emdirilmiş ve kurutma işlemleri yapılmıştır. Daha sonra işlem görmüş kumaş numuneleri LOI testine tabi tutulmuş, işlem görmemiş numunenin LOI değeri %15 olarak bulunmuştur. 200 g/L, 300 g/L, 400 g/L konsantrasyonlarda işlem görmüş

kumaş numunelerinin LOI değerleri sırasıyla %30, %33 ve %35 olarak bulunmuştur. Çözelti konsantrasyonunun artmasıyla LOI değerinin de arttığı ve nikel floroboratın da etkin bir alev geciktirici özelliğine sahip olduğu görülmüştür.

Literatürde floroboratların sentezine yönelik çalışmalar oldukça sınırlıdır. Nikel floroborat sentezi, alev geciktirici özellikleri kapsamında yapılan herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu bağlamda ulaşılan bulgular neticesinde gerçekleştirilen bu çalışmanın özgün nitelik taşıdığı ve literatüre önemli katkılar sağlayacağı değerlendirilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Yünlü, K. (2016). *Bor ve bileşikleri sentez yöntemleri, yapı özellikleri ve uygulama alanları.* Ankara: Boren, 1-806.

2. Aydın, Y. D., Gürü, M., and Akkurt, F. (2021). Investigation of synthesis parameters of antimony fluoroborate and its usability as a flame retardant for cellulosic fabrics. *Cellulose Chemistry and Technology*, 55, 893-900.

3. Manivannan, S. (2025). Flame-retardant coatings: Recent advances in materials, mechanisms, and multifunctional applications. *Progress in Organic Coatings*, 209, 109572.

4. Gürü, M., ve Yalçın, H. (2012). *Malzeme bilgisi.* Ankara: Palme Yayıncılık, 1-482.

5. Dogan, M., Dogan, S.D., Savas, L.A., Ozcelik, G., and Tayfun, U. (2021). Flame retardant effect of boron compounds in polymeric materials. *Composites Part B: Engineering*, 222, 109088.

6. Helvacı, C. (2021). Borates. *Encyclopedia of Geology*, 1(2), 489-504.

7. Oganov, A. R., and Solozhenko, V. L. (2009). Boron: a Hunt for superhard polymorphs. *Journal of Superhard Materials*, 31(5), 285-291.

8. Hayami, W., Hiroto, T., Soga, K., Ogitsu, T., and Kimura, K. (2024). Thermodynamic stability of elemental boron allotropes with varying numbers of interstitial atoms. *Journal of Solid State Chemistry*, 329, 124407.

9. Wang, X., Ning, H., Guo, Y., Li, L., Liu, W., and Deng, T. (2025). Resources of boron-containing compounds: Extraction, utilization and perspective. *Chemical Engineering Journal*, 505, 159122.

10. Varol, M., Deliboran, A., Aytop, H., and Ateş, Ö. (2023). Boron contamination and related health risk assessment in the soils collected from olive groves in İzmir province, Türkiye. *Chemosphere*, 343, 140210.

11. Şen, F., Halvacı, E., İkballı, D., Özengül, A., Sevimli, B., Tumeh, A.A., Güzel, Z., Erdoğan, M.S., Kaya, G., and Uysal, Ö. (2024). The role of boron in new generation technologies and sustainable future. *International Journal of Boron Science and Nanotechnology*,(1), 88-104.

12. Meydan, E. (2019) Boron compounds with magnetic properties and their application areas in industry. *Journal of Scientific Perspectives*, 3(1), 11-20.

13. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (2025). Bor Sektör Raporu, Ankara, 1-29.

14. Güzel, G. (2006). *Lityum ve borca zengin bazı kimyasal bileşiklerin sentezi ve yapısal özelliklerinin xrd ile incelenmesi.* Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

15. Özkan, Ş.G., Tombal, T.D., Kurşun Ünver, İ., ve Osmanlıoğlu, A.E. (2016). Bor bileşiklerinin özellikleri, üretimi, kullanımı ve nükleer reaktör teknolojisinde önemi. *Journal of Boron*, 1(2), 86-95.

16. Sokmen, N., and Buyukakinci, B.Y. (2018). The usage of boron/ boron compounds in the textile industry and its situation in Turkey. *CBU International Conference Proceedings*, 6, 1158.

17. Özdemir, M., and Öztürk, N.U. (2003). Utilization of clay wastes containing boron as cement additives. *Cement and Concrete Research*, 33(10), 1659-1661.

18. Kuşlu, S., Dişli, F.Ç., and Çolak, S. (2010). Leaching kinetics of ulexite in borax pentahydrate solutions saturated with carbon dioxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(5), 673-678.

19. Yılmaz, O. (2012). *CO_2 emisyonunun borlu çözeltiler ile tutulması ve ekonomik ürünlere dönüştürülmesi.* Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

20. Bardakcı, M. (2011). *Çeşitli bor minerallerinden hidrofobik çinko borat üretim yöntemlerinin geliştirilmesi.* Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

21. Elevli, B., Yaman, I., and Laratte, B. (2022). Estimation of the Turkish boron exportation to Europe. *Mining*, 2(2), 155-169.

22. Yiğitbaşıoğlu, H. (2004). Türkiye için önemli bir maden: Bor. *Coğrafi Bilimler Dergisi*, 2(2), 13-25.

23. Kantürk, A. (2006). *Borakstan sodyum borhidrür üretimi ve üretimi etkileyen parametrelerin incelenmesi.* Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

24. Markanda, S. (2023). A review paper on inclusive applications of boro-silicate glasses. *International Journal of Research and Analytical Reviews*, 10, 327.

25. Ediz, N., ve Özdağ, H. (2001). Bor mineralleri ve ekonomisi. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, (2), 133-151.

26. Bilgiç,G., Balıkçıoğlu G.A., ve Şahin, M. (2024). Bor karbür: fizikokimyasal özellikleri, sentezi ve savunma teknolojileri alanında uygulamaları. *Savunma Bilimleri Dergisi*, 20(1), 1-18.

27. Yenmez, N. (2011). Stratejik bir maden olarak bor minerallerin Türkiye için önemi. *Journal of Geography*, 19, 59-94.

28. Dong, M., Zhou, S., Xue, X., Feng, X., Sayyed, M.I., Khandaker, M.U., and Bradley, D.A. (2021). The potential use of boron containing resources for protection against nuclear radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 188, 109601.

29. Shen, K.K. (2014). *Review of recent advances on the use of boron-based flame retardants*, in *polymer green flame retardants*. Amsterdam:Elsevier, 367-388.

30. Khaliq, H. (2025). Exploring the role of boron-containing compounds in biological systems: Potential applications and key challenges. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 87, 127594.

31. Bolat, M., and Köse, D.A. (2025). Boron Ester compounds as daily food supplements. *Journal of Molecular Structure*, 1335, 142022.

32. Çetinkaya, E., Dönmez, K.B., Deveci, S., Doğu, M., and Şahin, Y. (2014). Determination of plant available boron in agricultural soil by using voltammetric method. *Eurasian Journal of Soil Science*, 3(3), 182-188.

33. Çopur, M., Şenol, A.M., Pekdemir, T., and Onganer, Y. (2023). Industrial symbiosis: CO_2 utilization by producing disodium octaborate tetrahydrate and baking soda from borax. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 62, 13340-13354.

34. Uğur, M. (2015). *Tinkalden boraks pentahidrat üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çankırı.

35. Çakır, S. (2022). Uses of boron and boron toxicity. *Environmental Toxicology and Ecology*, 2(2), 115-121.

36. Kar, Y., Sen, N., and Demirbaş, A. (2006). Boron minerals in Turkey, their application areas and importance for the country's economy. *Minerals and Energy-Raw Materials Report*, 20(3), 2-10.

37. Gönen, M., Rodene, D., Panda, S., and Akcil, A. (2022). Techno-economic analysis of boric acid production from colemanite mineral and sulfuric acid. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 43(3), 402-410.

38. Telli, Ö.F.G. (2008). *Bor uç ürünleri ve üretim yöntemleri*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

39. Tursucular, O.F., and Tursucular, E.D. (2024). A review study on boron (B) element and its derivatives. *Juniper Online Journal Material Science*, 8(4), 11.

40. Ayar, B. (2007). *Çinko borat sentezi ve yüksek sıcaklıkta pigment olarak kullanılabilirliği*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

41. Zeebe, R.E., and Rae, J.W.B. (2020). Equilibria, kinetics, and boron isotope partitioning in the aqueous boric acid-hydrofluoric acid system. *Chemical Geology*, 550, 119693.

42. Çelik, M.S. (2019). *Sodyum ve potasyum floroborat bileşiklerinin üretiminde kristalizasyon şartlarının belirlenmesi*. Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.

43. Li, Z.H., WoldeGabriel, G., and Marina, O.C. (2024). Tetrafluoroboric acid digestion for accurate determination of rare earth elements in coal and fly ash by ICP-MS analysis. *Minerals*, 14(1), 72.

44. Olgun, Ş., Gürü, M., Aydın, Y. D., ve Ertürk, A.A. (2023). Fenol ve bor esaslı çevre dostu pigmentin deniz araçlarında boya olarak kullanılabilirliği. *Politeknik Dergisi*, 26(1), 215-221.

45. Ceyhan, A.A., Bağcı, S., Baytar, O., ve Şahin, Ö. (2020). Amonyum floroborat üretimi ve üretim parametrelerinin belirlenmesi. *Bor Dergisi*, 5(2), 63-72.

46. İpek, D. (2018). *Bakır floroborat sentezi ve alev geciktirici olarak kullanılabilirliği*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

47. Aydın, Y. D., Gürü, M., Ipek, D., and Özyürek, D. (2017). Synthesis and characterization of zinc fluoroborate from zinc fluoride and boron by mechanochemical reaction. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42, 4409-4416.

48. Biberoğlu, R. (2020). *Kobalt floroborat sentezi ve alev geciktirici olarak kullanılabilirliği*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

49. Fanfarová, A., Osvaldová, L., and Gašpercová, S. (2016). Testing of fire retardants. *Applied Mechanics and Materials*, 861, 72-79.

50. Kaya, M. (1998). Alev geciktirici ve duman bastırıcı katkı maddeleri. *Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 11(2), 77-88.

51. Dasari, A., Yu, Z.Z., Cai, G.P., and Mai, Y.W. (2013). Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials. *Progress in Polymer Science*, 38(9), 1357-1387.

52. Sun, Q., Chen, S., Chen, X., Dun, L., and Wang, Y. (2025). A novel boron and silicon hybrid zeolite flame retardants for reducing the fire hazard of epoxy resin. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 716, 136746.

53. Durğun, Z.G. (2010). *Çeşitli kalsiyum boratların sentezi, karakterizasyonu ve alev geciktirici etkinliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

54. Yiğit, Ç.N. (2022). Alev geciktirici polimerlerin sentezine yönelik güncel yaklaşımlar. *Journal of Innovative Engineering and Natural Science*, 2(2), 95-113.

55. Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J.M., and Dubois, P. (2009). New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 63(3), 100-125.

56. Zhang, Q., Zhang, W., Huang, J., Lai, Y., Xing, T., Chen, G., Jin, W., Liu, H., and Sun, B. (2015). Flame retardance and thermal stability of wool fabric treated by boron containing silica sols. *Materials & Design*, 85, 796-799.

57. Vinodhini, S.P., Xavier, J.R., and Ganesan, R. (2024). A high-performance boron nitride nanocomposite coating with enhanced anticorrosion and flame retardant properties for aerospace applications. *FlatChem*, 48, 100771.

58. Aydın, Y.D., Gürü, M., Ayar, B., ve Çakanyıldırım, Ç. (2016). Bor bileşiklerinin alev geciktirici ve yüksek sıcaklığa dayanıklı pigment olarak uygulanabilirliği. *Bor Dergisi* 1(1), 33-39.

59. Boztaş, İ. (2022). *Bakır floroboratın yüzey cevap metodu ile sentezi ve antifouling boyada kullanılabilirliği*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

60. Ye, Q., Qian, X., and Lai, J. (2011). Research on fire retardant performance of Chinese fir with the compound of disodium octaborate tetrahydrate and SiO_2 Gels. *Key Engineering Materials,* 477, 175-184.

61. Gürü, M., Güngör, G., Aydın, Y.D., and Çakanyıldırım, Ç. (2021). The investigation of synthesis parameters, kinetic and flame retardant properties of magnesium fluoroborate. *Chemical Papers*, 76(3), 1-8.

62. Nagieb, Z. A., Nassar, M. A., and El-Meligy, M. G. (2011). Effect of addition of boric acid and borax on fire-retardant and mechanical properties of urea formaldehyde saw dust composites. *International Journal of Carbohydrate Chemistry*, 2011,1-6.

63. Hassan, M.N., Abdullah, T.S., Mou, M.B., and Towsif, H.R. (2024). Analysis of the flame retardancy effect of boron-containing compound on polyester-cotton blended fabric. *Heliyon*, 10(13), e34007.

64. İyigündoğdu, Z. (2023). Antimicrobial chitosan-sodium tetrafluoroborate ($NaBF_4$) hydrogels for topical applications. *Journal of Boron*, 8(2), 41-50.

65. Dolotina, C.D.C., and Bo-ot, L.M. (2022). Effect of borax and boric acid on thermal and flammability properties of rice husk reinforced recycled HDPE composite. *Athens Journal of Technology & Engineering*, 9(1), 43-60.

66. Yılmaz, E. (2023). *Baryum floroborat sentezi, karakterizasyonu ve uygulanabilirliğinin araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

67. Güngör, G. (2021). *Floroborik asit reaktifi ile magnezyum ve kalsiyum floroborat sentezi ve alev geciktirici olarak kullanılabilirliği*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

68. Mohan, C., and Kumar, V. (2021). Ion-selective electrodes based on PVC membranes for potentiometric sensor applications: A review. *International Journal of Membrane Science and Technology*, 8(2), 76-84.

69. Kim, Y., Seo, M., and Baek, S. (2025). Ion-selective electrode-based sensors from the macro- to the nanoscale. *Sensors and Actuators Reports*, 9, 100258.

70. Hassan, S.S.M., and Elmosalami, M.A.F. (1986). A new tetrafluoroborate liquid membrane electrode for selective determination of boron. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 325(2), 178-180.

71. Adams, F. (2005). X-ray absorption and diffraction. P. Worsfold, A. Townshend, and C. Poole (Eds.), Oxford: Elsevier, 365-377.

72. Khan, H., Yerramilli, A.S., D'Oliveira, A., Alford, T., Boffito, D., and Patience, G. (2020). Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy-XRD. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(6), 1255-1266.

73. Bokuniaeva, A., and Vorokh, A. (2019). Estimation of particle size using the Debye equation and the Scherrer formula for polyphasic TiO_2 powder. *Journal of Physics Conference Series*, 1410(1), 012057.

74. Moram, M.A., and Vickers, M.E. (2009). X-ray diffraction of III-nitrides. *Reports on Progress in Physics*, 72, 036502.

75. Douvris, C., Vaughan, T., Bussan, D., Bartzas, G., and Thomas, R. (2023). How ICP-OES changed the face of trace element analysis: Review of the global application landscape. *Science of the Total Environment*, 905, 167242.

76. Koons, R.D. (2003). ICP emission spectrometry: A practical guide by Joachim Nölte. *Journal of the American Chemical Society*, 125(51), 16154-16154.

77. Bhalodia, A., and Desai, S. (2025). Comprehensive assessment of greenness of ICP-OES methods for determination of metals. *Green Analytical Chemistry*, 12, 100222.

78. Anagaw, Y.K., Bizuneh, G.K., Feleke, M.G., Limenh, L.W., Geremew, D.T., Worku, M.C., Mitku, M.L., Dessie, M.G., Mekonnen, B.A., and Ayenew, W. (2025). Application of Fourier transform infrared spectroscopy on Breast cancer diagnosis combined with multiple algorithms: A systematic review. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 53, 104579.

79. Shukla, U. (2025). Fourier transform infrared spectroscopy: A power full method for creating fingerprint of molecules of nanomaterials. *Journal of Molecular Structure*, 1322, 140454.

80. Giraldo, J.F.R., and Marin, J.E.G. (2025). Application of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) for protozoan analysis: A systematic review. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 51, 104441.

81. Büyüksırıt,T., ve Kuleaşan, H. (2014). Fourier dönüşümlü kizilötesi (FTIR) spektroskopisi ve gıda analizlerinde kullanımı. *Gıda*, 39(4), 235-241.

82. Veza, I., Spraggon, M., Fattah, I.M.R., and Idris, M. (2023). Response surface methodology (RSM) for optimizing engine performance and emissions fueled with biofuel: Review of RSM for sustainability energy transition. *Results in Engineering*, 18, 101213.

83. Zhu, W., Cheng, Z., Wang, Q., Du, J., and Lin, Y. (2024). Font and background color combinations influence recognition efficiency: A novel method via primary color Euclidean distance and response surface analysis. *Displays*, 85, 102873.

84. Boyacı, A.İ. (2015). *Çoklu cevap yüzeylerinin optimizasyonu için doğrusal olmayan bir model önerisi ve ekmek üretim sürecine uygulanması*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

85. Myers, H. R., Montgomery, D. C. and Anderson-Cook, C. M. (2009). Response surface

methodology (Third Edition). New Jersey: A.John Wiley& Sons, 1-134.

86. Koç, B., ve Kaymak-Ertekin, F. (2010). Yanıt yüzey yöntemi ve gıda işleme uygulamaları. *Gıda*, 35(1), 1-8.

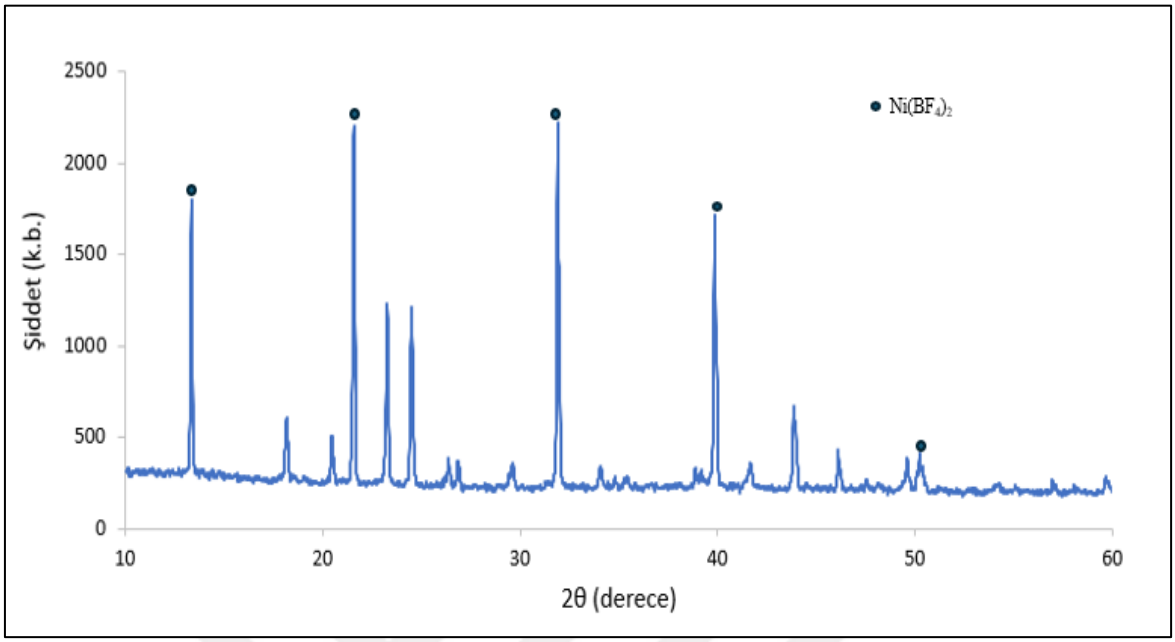
87. Dai, F., Zhuang, Q., Huang, G., Deng, H., and Zhang, X. (2023). Infrared spectrum characteristics and quantification of OH groups in coal. *ACS Omega*, 8(19), 17064-17076.

88. Leoni, P., Sommovigo, M., Pasquali, M., Midollini, S., Braga, D., and Sabatino, P. (1991). Coordinated water/anion hydrogen bonds and Pd-H bond acidity in cationic palladium(II) aquo hydrides and the x-ray crystal and molecular structures of trans-[(Cy3P)2Pd(H)(H2O)]BF4 (Cy = cyclohexyl). *Organometallics*, 10(4), 1038-1044.

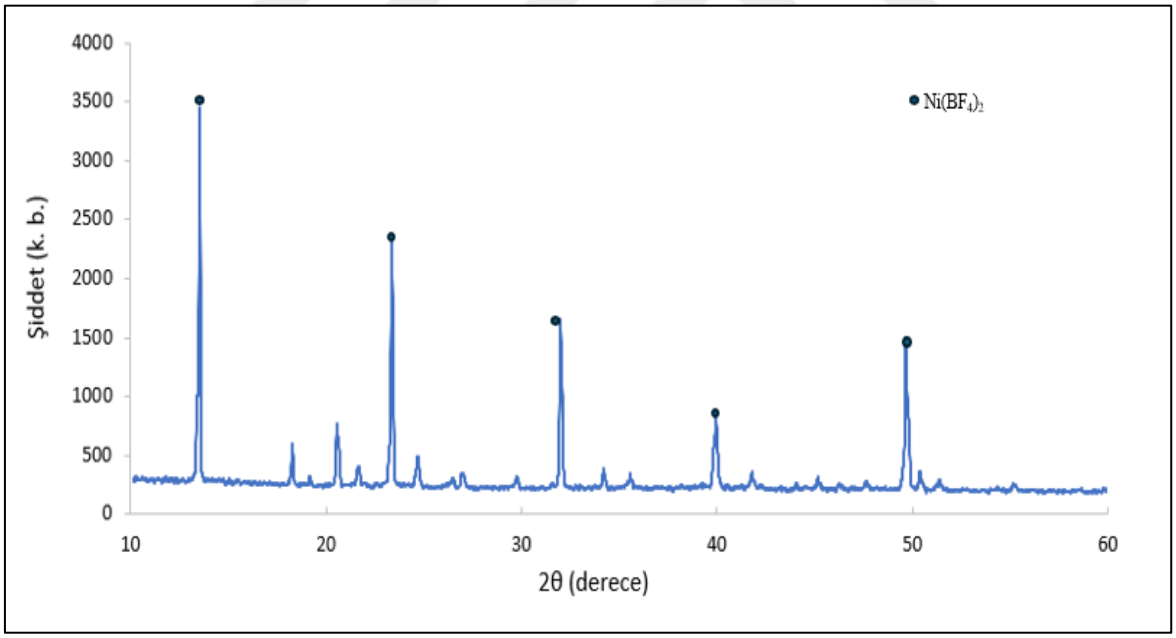
89. Cintrón, M., and Hinchliffe, D. (2015). FT-IR examination of the development of secondary cell wall in cotton fibers. *Fibers*, 3(1), 30-40.

EKLER

EK-1. XRD Analiz Sonuçları

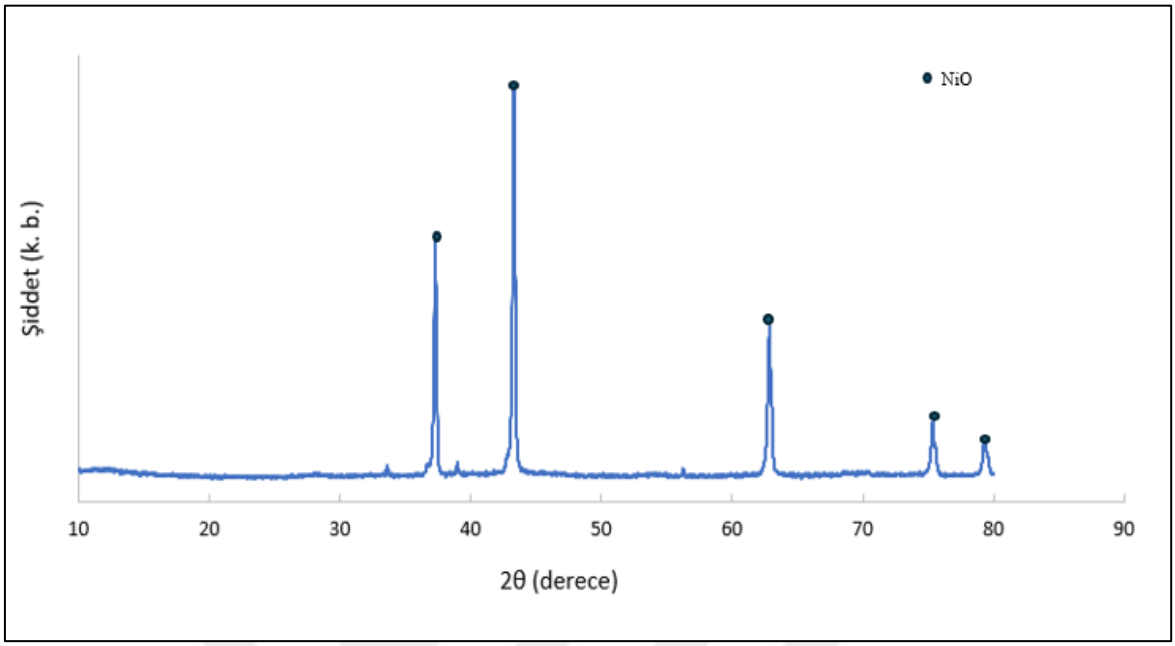


Şekil E1.1. Ticari nikel floroboratın XRD analizi



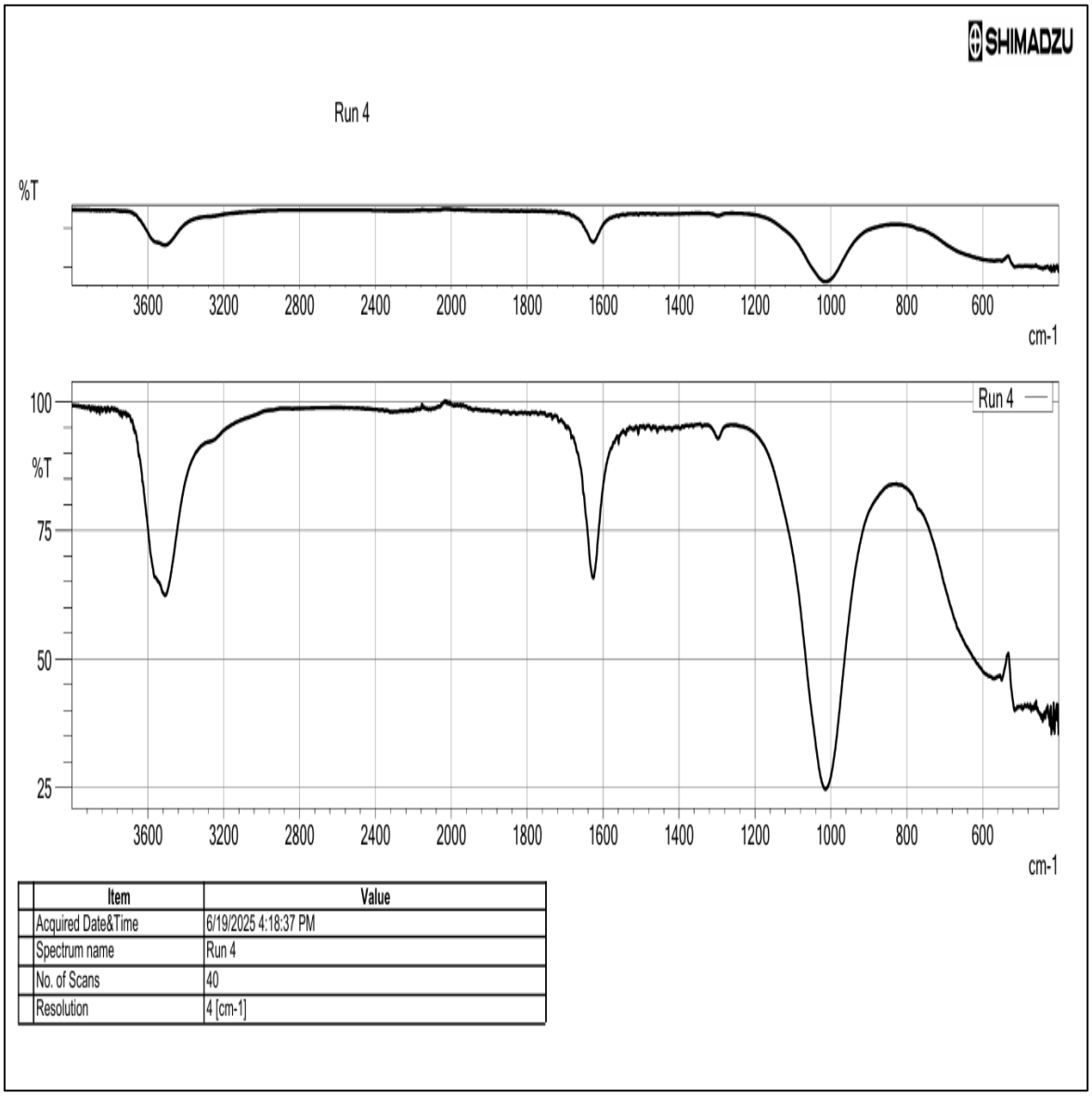
Şekil E1.2. Sentezlenen nikel floroboratın XRD analizi

EK-1. (devam) XRD Analiz Sonuçları



Şekil E1.3. Ticari nikel oksitin XRD analizi

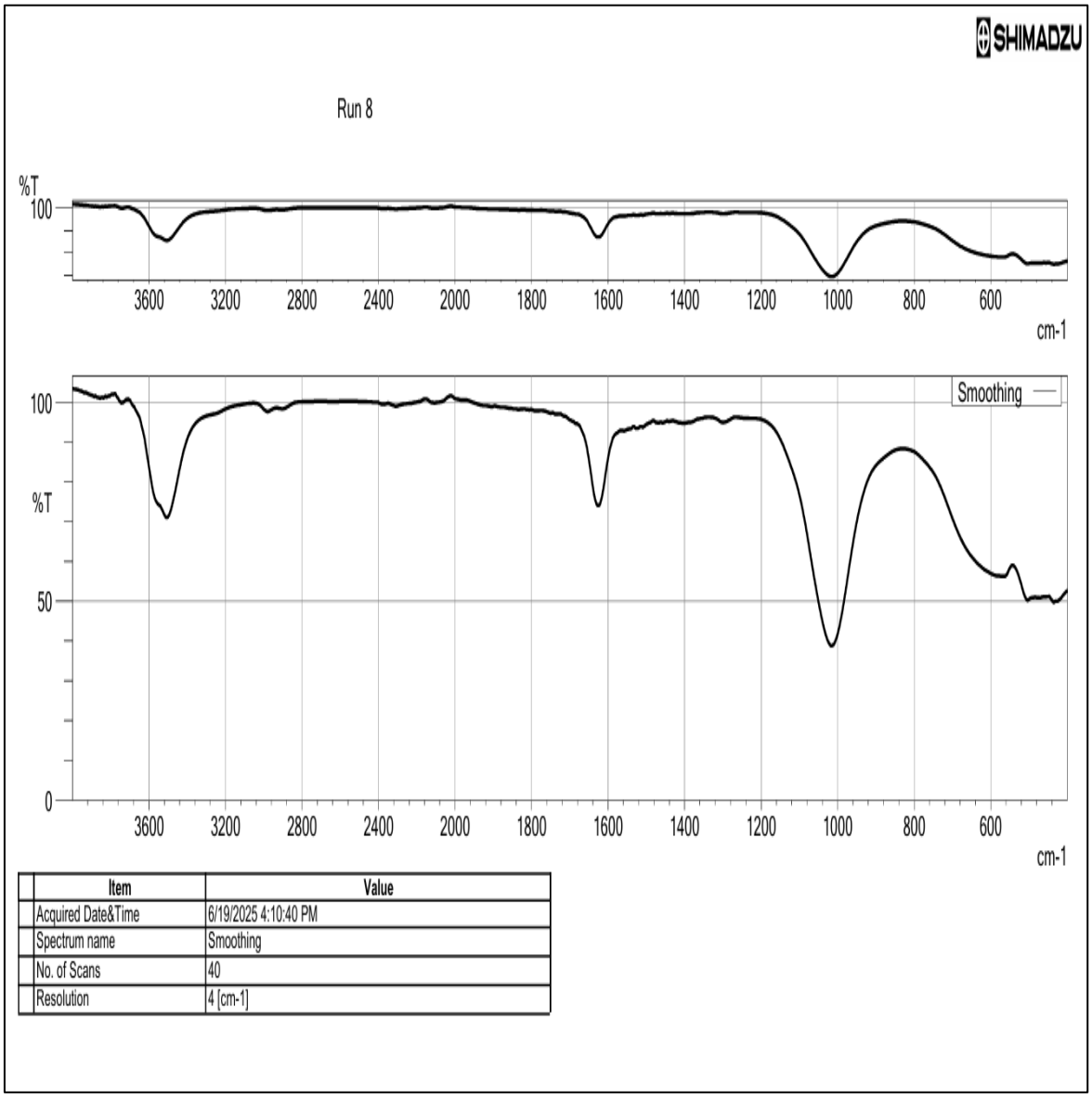
EK-2. Sentezlenen Ürünlerin FT-IR Analiz Sonuçları



	Item	Value
	Acquired Date&Time	6/19/2025 4:18:37 PM
	Spectrum name	Run 4
	No. of Scans	40
	Resolution	4 [cm-1]

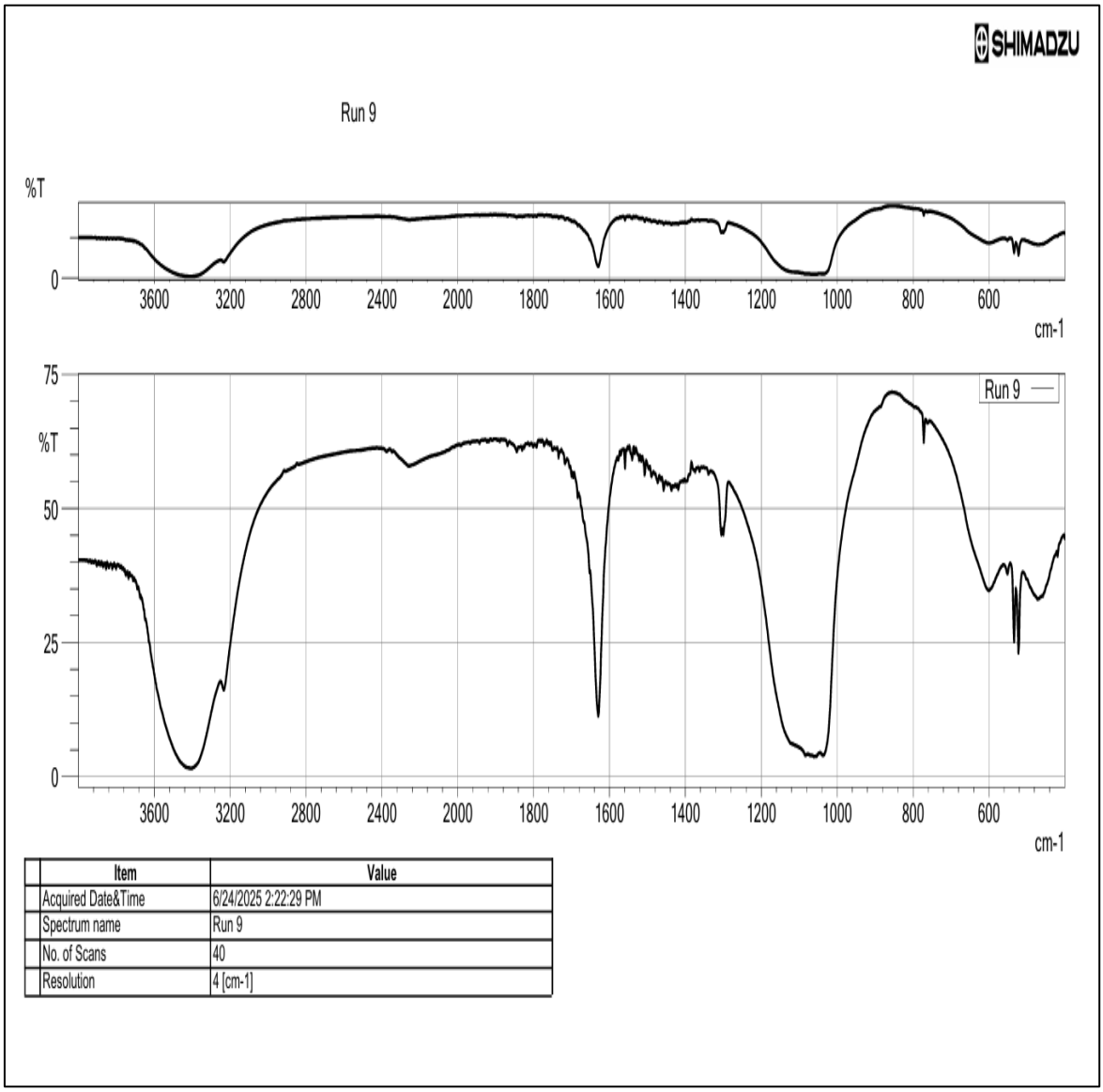
Şekil E2.1. nHBF$_4$/nNiO 8:1; 90°C; 60 dakika deney koşullarında sentezlenen ürüne ait FT-IR grafiği

EK-2. (devam) Sentezlenen Ürünlerin FT-IR Analiz Sonuçları



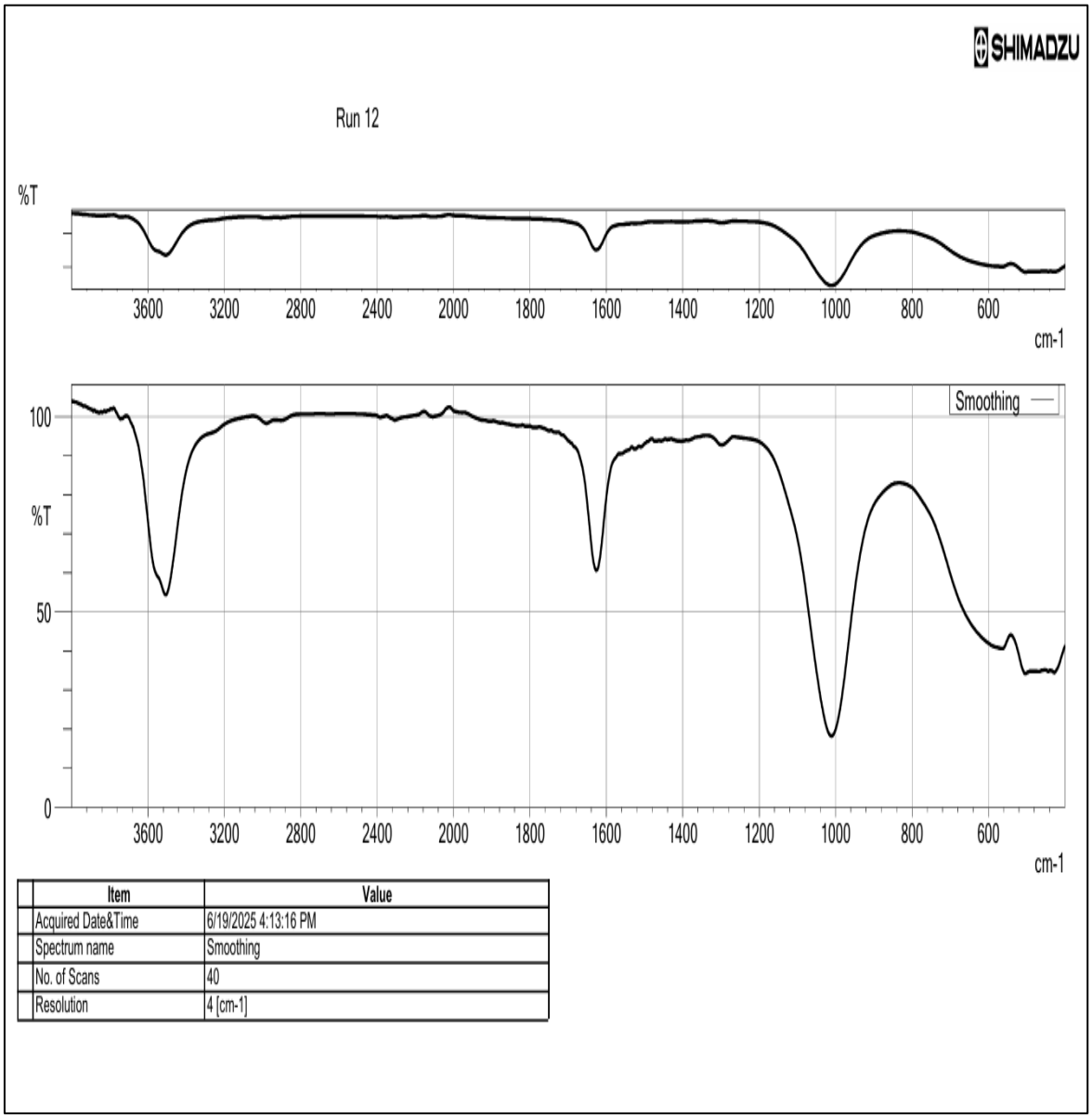
Şekil E2.2. nHBF$_4$/nNiO 4:1; 90°C; 100 dakika deney koşullarında sentezlenen ürüne ait FT-IR grafiği

EK-2. (devam) Sentezlenen Ürünlerin FT-IR Analiz Sonuçları



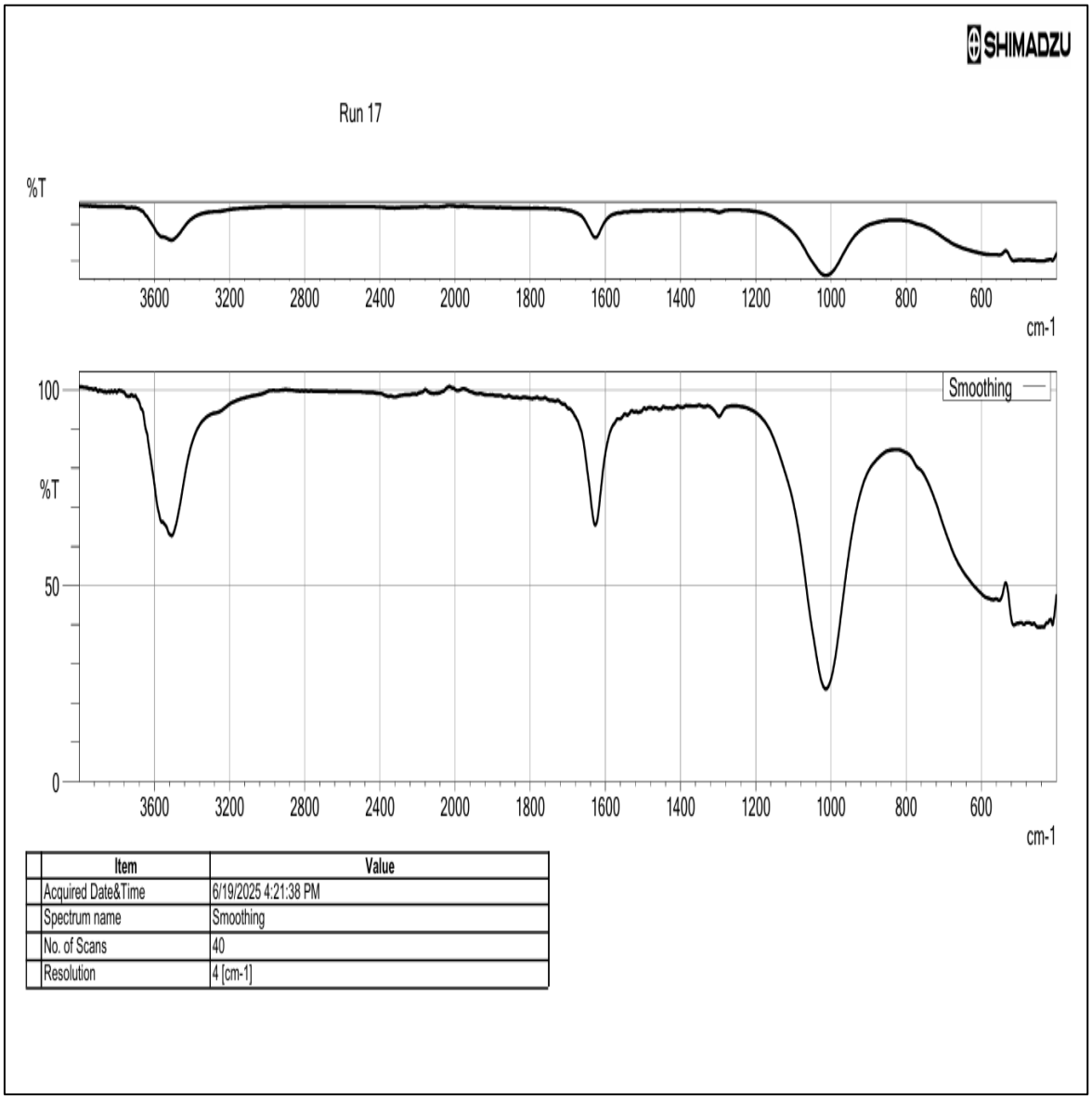
Şekil E2.3. $nHBF_4/nNiO$ 4:1; 60°C; 60 dakika deney koşullarında sentezlenen ürüne ait FT-IR grafiği

EK-2. (devam) Sentezlenen Ürünlerin FT-IR Analiz Sonuçları



Şekil E2.4. $nHBF_4/nNiO$ 4:1; 90°C; 20 dakika deney koşullarında sentezlenen ürüne ait FT-IR grafiği

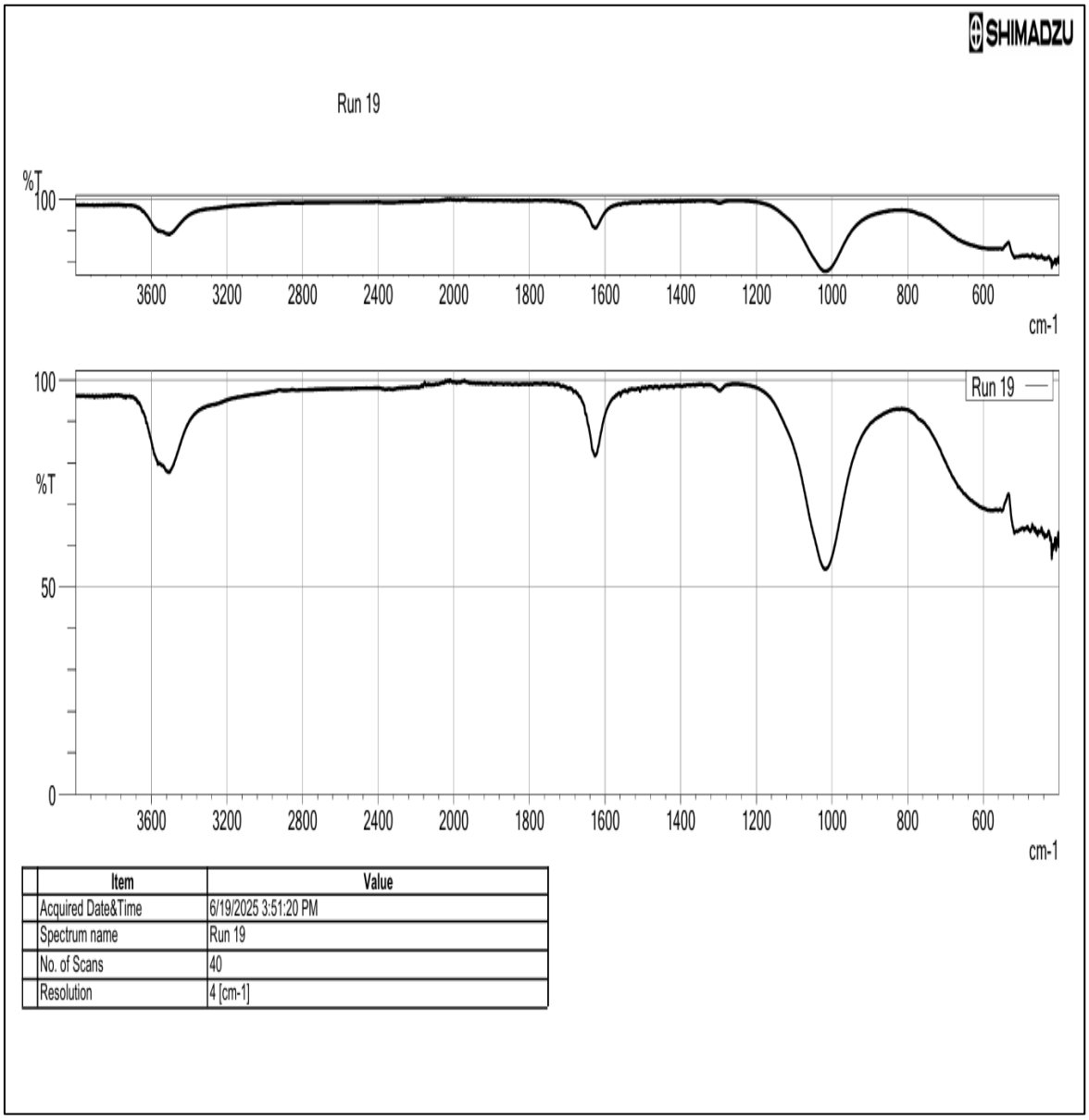
EK-2. (devam) Sentezlenen Ürünlerin FT-IR Analiz Sonuçları



Item	Value
Acquired Date&Time	6/19/2025 4:21:38 PM
Spectrum name	Smoothing
No. of Scans	40
Resolution	4 [cm-1]

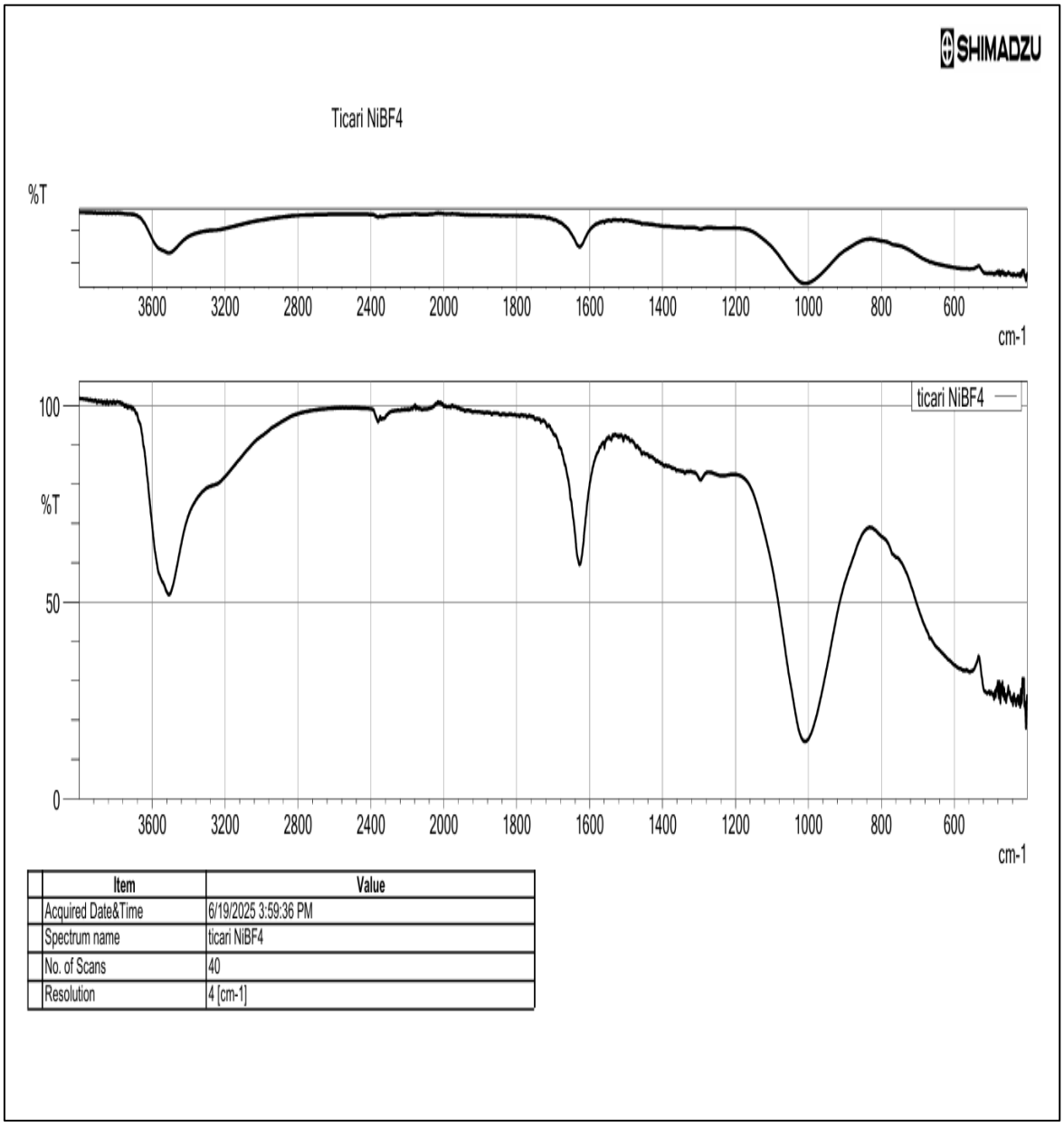
Şekil E2.5. nHBF$_4$/nNiO 12:1; 90°C; 20 dakika deney koşullarında sentezlenen ürüne ait FT-IR grafiği

EK-2. (devam) Sentezlenen Ürünlerin FT-IR Analiz Sonuçları



Şekil E2.6. nHBF$_4$/nNiO 12:1; 90°C; 100 dakika deney koşullarında sentezlenen ürüne ait FT-IR grafiği

EK-2. (devam) Sentezlenen Ürünlerin FT-IR Analiz Sonuçları



Item	Value
Acquired Date&Time	6/19/2025 3:59:36 PM
Spectrum name	ticari NiBF4
No. of Scans	40
Resolution	4 [cm-1]

Şekil E2.7. Ticari nikel floroborata ait FT-IR grafiği

EK-3. Reaktiflerin Madde Miktarının Belirlenmesi

$NiO + 2HBF_4 \longrightarrow Ni(BF_4)_2 + H_2O$

Reaktif mol oranının $nHBF_4/nNiO$ 4:1 olduğu durumda yapılan hesaplama:

Reaktif NiO miktarının 1 g alındığı düşünülürse;

M_{HBF4}= 87,81 g/mol

M_{NiO} =74,69 g/mol

1g NiO x $\frac{1 \text{ mol Ni O}}{74{,}69 \text{ g}}$ = 0,01338 mol NiO

$nHBF_4$ / nNiO 4:1 $nHBF_4$ = 0,05352 mol

0,05352 mol HBF_4 x $\frac{87{,}81\ g}{1\ mol\ HBF4}$ = 4,7 g HBF_4

Kütlece %50' lik HBF_4 çözeltisi $\longrightarrow$ 4,7 g HBF_4 x $\frac{100\ g\ çözelti}{50\ g\ HBF4}$ = 9,4 g çözelti

Floroborik asitin yoğunluğu $\longrightarrow$ d =1,38 g/ml V= $\frac{m}{d} = \frac{9{,}4\ g\ çözelti}{1{,}38\ g/ml}$ =6,81 ml çözelti

1g NiO alındığında 6,81 ml kütlece %50' lik HBF_4 çözeltisi kullanılmalıdır.

20 ml kütlece %50'lik floroborik asite karşılık 2,936 g NiO kullanılmıştır.

EK-4. Katı Verim Hesabı

$$\text{Verim} = \frac{\text{Üretilen Nikel Tetrafloroborat Miktarı}}{\text{Maksimum Üretilebilecek Nikel Tetrafloroborat miktarı}} \text{ x } 100$$

$NiO + 2HBF_4 \longrightarrow Ni(BF_4)_2 + H_2O$

$$1\text{g NiO x } \frac{1 \text{ mol NiO}}{74{,}69 \text{ g}} = 0{,}01338 \text{ mol NiO}$$

0,01338 mol NiO reaksiyona girerse yine 0,01338 mol nikel floroborat oluşur.

$M_{Ni(BF4)2} = 232{,}22$ g/mol

$$0{,}01338 \text{ mol } Ni(BF_4)_2 \text{ x } \frac{232{,}22\ g}{1mol\ Ni(BF4)2} = 3{,}1 \text{ g}$$

Yani başlangıçta 1 g nikel oksit (NiO) kullanıldığında teorik olarak 3,1 g nikel floroborat $Ni(BF_4)_2$ oluşmalıdır.

<u>Optimum deney koşullarında ($nHBF_4$/nNiO 4:1; 90°C; 100 dakika);</u>

Kurutma işlemleri sonrasında elde edilen $Ni(BF_4)_2$ miktarı= 3,04 g

$$\text{Verim} = \frac{3{,}04}{3{,}1} \text{ x } 100 = \%98$$

EK-5. ICP-OES Analiz Sonucuna Göre Örnek Verim Hesabı

Run 8 numunesi (Optimum deney koşullarında (nHBF_4/nNiO 4:1; 90°C; 100 dakika)

İlk çözeltideki nikel miktarı = İlk hacim x Seyreltme oranı x Seyreltilmiş çözeltide ölçülen nikel miktarı (ppm)

İlk çözeltideki nikel miktarı = 0,015 L x 4350 x 34,57 ppm = 2255,7 mg Ni

= 2,2557 g Ni

M_{Ni} : 58,69 g/ mol

$M_{Ni(BF4)2}$ = 232,22 g/mol

Ni= $\frac{2{,}2557\ g\ Ni}{58{,}69\ \mathrm{g/mol}}$ = 0,03843 mol

Eşitlik (4.1)' de yer alan denkleme göre 1 mol Ni girerse, 1 mol $Ni(BF_4)_2$ oluşur.

0,03843 mol Ni'ye karşın 0,03843 mol $Ni(BF_4)_2$ oluşur.

Oluşan $Ni(BF_4)_2$ = 0,03843 mol x 232,22 g/mol = 8,924 g

Başlangıçta reaktant olarak kullanılan NiO miktarı = 2,936 g

Ek-4' te yer alan hesaba göre başlangıçta 1 g nikel oksit (NiO) kullanıldığında teorik olarak 3,1 g nikel floroborat $Ni(BF_4)_2$ oluşmalıdır.

2,936 g NiO kullanılırsa 9,1 g nikel floroborat $Ni(BF_4)_2$ oluşmalıdır.

Verim = $\frac{8{,}924}{9{,}1}$ x 100 = %98,07

EK-6. (BF_4^-) İyon Seçici Elektrodun Kalibrasyon İşlemi İçin Stok Çözeltisinin Hazırlanması

ppm = $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ ya da ppm=10^6 x $\frac{\text{çözünen kütlesi (mg)}}{\text{çözelti kütlesi } (mg)}$ olarak ifade edilir.

1000 ppm konsantrasyonunda $NaBF_4$ stok çözeltisi hazırlamak için gereken sodyum floroborat miktar hesabı:

$NaBF_4$: 109,79 g/mol

1 g BF_4^- x $\frac{1 \text{ mol BF4}}{86{,}80 \text{ g BF4}}$ x $\frac{1 \text{ mol NaBF4}}{1 \text{ mol BF4}}$ x $\frac{109{,}79 \text{ g NaBF4}}{1 \text{ mol NaBF4}}$ = 1,265 g $NaBF_4$

1000 ml distile su içerisinde 1,265 g $NaBF_4$ çözülür ve 1000 ppm $NaBF_4$ stok çözeltisi elde edilir. Hazırlanan stok çözelti kullanılarak 50'şer ml'lik 20 ppm, 100 ppm, 250 ppm, 500 ppm çözeltiler hazırlanır.

<u>500 ppm çözelti hazırlama:</u>

M_1 x V_1 = M_2 x V_2

1000 ppm x V_1 = 500 ppm x 50 ml

V_1 = 25 ml (Stok çözeltiden 25 ml alınarak distile su ile hacim 50 ml'ye tamamlanır.)

<u>250 ppm çözelti hazırlama:</u>

M_1 x V_1 = M_2 x V_2

1000 ppm x V_1 = 250 ppm x 50 ml

V_1 = 12,5 ml (Stok çözeltiden 12,5 ml alınarak distile su ile hacim 50 ml'ye tamamlanır.)

EK-6. (devam) (BF_4^-) İyon Seçici Elektrodun Kalibrasyon İşlemi İçin Stok Çözeltisinin Hazırlanması

100 ppm çözelti hazırlama:

$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$

$1000\ ppm \times V_1 = 100\ ppm \times 50\ ml$

$V_1 = 5$ ml (Stok çözeltiden 5 ml alınarak distile su ile hacim 50 ml'ye tamamlanır.)

20 ppm çözelti hazırlama:

$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$

$1000\ ppm \times V_1 = 20\ ppm \times 50\ ml$

$V_1 = 1$ ml (Stok çözeltiden 1 ml alınarak distile su ile hacim 50 ml'ye tamamlanır.)

EK-7. İyonik Güç Ayarlayıcı (ISA) Çözeltisi Hazırlama

ISA çözeltisi 25 mM $MgSO_4$ içerir.

$MgSO_4.7H_2O$ molekül ağırlığı 246,47 g/mol' dür.

25 mM $MgSO_4$ = 0,025 mol/L

1 L çözeltide gerekli olan $MgSO_4$ miktarı:

$$\frac{0{,}025 \text{ mol MgSO4.7H20}}{1\text{L çözelti}} \text{ x } \frac{246{,}47 \text{ g}}{1 \text{ mol MgSO4.7H20}} = 6{,}16 \text{ g } MgSO_4.7H_2O/L$$

0,025 mol $MgSO_4$ çözeltisi hazırlamak için 6,16 g $MgSO_4.7H_2O$ tartılır ve üzerine distile su eklenerek hacmi 1 L'ye tamamlanır.

BF_4^- iyon seçici elektrot ölçümlerinde 0,308 g $MgSO_4.7H_2O$ alınıp üzeri 50 ml distile su tamamlanarak 0,025 mol $MgSO_4$ çözeltisi hazırlanmıştır.



Gazili olmak ayrıcalıktır