



**BAKIR FLOROBORAT SENTEZİ VE ALEV GEÇİKTİRİCİ OLARAK  
KULLANILABİLİRLİĞİ**

**Dilek İPEK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2018**

Dilek İPEK tarafından hazırlanan “BAKIR FLOROBORAT SENTEZİ VE ALEV GECİKTİRİCİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Danışman:** Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum. ....

**Başkan:** Prof. Dr. Ayla ALTINTEN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum. ....

**Üye:** Doç. Dr. Fatih AKKURT

Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum. ....

Tez Savunma Tarihi: 05/02/2018

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ETİK BEYAN

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

- 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 çalışmada 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.

Dilek İPEK

05/02/2018

BAKIR FLOROBORAT SENTEZİ VE ALEV GECİKTİRİCİ OLARAK  
KULLANILABİLİRLİĞİ  
(Yüksek Lisans Tezi)

Dilek İPEK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
Şubat 2018

ÖZET

Bor uç ürünleri, geniş kullanım alanına sahip olmasından dolayı gelişen teknolojinin vazgeçilmez ihtiyaçlarından olmuştur. Bor hidrürler, boratlar, boranlar, elementel bor ve floroboratlara özel bor ürünlerine verilebilecek örneklerden bazılarıdır. Floroboratlara; tekstil alanında alev geciktirici olarak, polimerizasyon reaksiyonlarında ve organik sentezlerde katalizör olarak, böcek ve mantarlara karşı pestisit olarak, kaplama çözeltilerinde, camlarda optik özellik arttırıcı olarak ve daha birçok alanda kullanılmaktadırlar. Bu çalışmada iki farklı yöntemle bakır floroborat sentezlenmiş ve bakır floroborata alev geciktirici özelliği incelenmiştir. Mekanokimyasal yöntemle bakır floroborat sentezinde, bakır florür ve elementel bor reaktant olarak kullanılmıştır. Farklı mol oranında hazırlanan numuneler bilyalı değirmende 1000 dakika boyunca öğütülmüştür. Optimum mol oranı belirlendikten sonra farklı öğütme sürelerinde deneylere devam edilmiş ve süre optimizasyonu yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları için, FTIR ve  $\text{BF}_4^-$  iyon seçici elektrot kullanılmıştır. Optimum mol oranı ( $n_{\text{B}}/n_{\text{CuF}_2}$ ) 0,85 ve optimum süre 1500 dakika olduğu durumda %84,5 verimde bakır floroborat sentezlenmiştir. Yaş yöntemde ise, bakır oksit ve floroborik asit reaktant olarak kullanılmıştır. Reaktant mol oranı, sıcaklık ve süre parametreleri ayrı ayrı incelenerek, optimum şartlar tespit edilmiştir. Optimum mol oranının ( $n_{\text{HBF}_4}/n_{\text{CuO}}$ ) 1,7 ve optimum sıcaklığın  $90^\circ\text{C}$  olduğu gözlemlenmiştir. Optimum süre 120 dakika olarak bulunmuştur. Bu şartlar altında % 95,3 verimde ve % 97 saflıkta bakır floroborat sentezlenmiştir. FTIR ve  $\text{BF}_4^-$  iyon seçici elektrot kullanılarak karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Çalışmanın son aşamasında ise, bakır floroborata farklı derişimlerdeki çözeltileri hazırlanarak, kumaşlara emdirilmiş ve Limit Oksijen İndeksi (LOI) testleri yapılmıştır. LOI test metodu ile bakır floroborata alev geciktirici özelliği incelenmiştir.

Bilim Kodu : 91211  
Anahtar Kelimeler : Bakır floroborat, mekanokimyasal yöntem,  $\text{BF}_4^-$  iyon seçici elektrot, alev geciktirici  
Sayfa Adedi : 77  
Danışman : Prof. Dr. Metin GÜRÜ

SYNTHESIS OF COPPER FLUOROBORATE AND USABILITY AS FLAME  
RETARDANT  
(M. Sc. Thesis)

Dilek İPEK

GAZİ UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
February 2018

ABSTRACT

Special boron products have become an essential necessity in advanced technology because of its widely use. Boron hydrides, borats, borans, elemental boron and fluoborates are some examples of special boron products. Fluoborates are used in many areas such as ; flame retardant in textile, catalyst in polymerisation reactions and organic synthesis, pesticide against insects and fungi, in coating solutions, optical properties enhancers in glass, and in many other areas. In this study, copper fluborate was synthesized by two different methods and the flame retardant property of copper fluoroborate was investigated. Copper fluoride and elemental boron were used as reactants in the synthesis of copper fluoborate by mechanochemical process. The samples prepared at different molar ratios were grinded for 1000 minutes in the ball mill. After the optimum molar ratio was determined, the experiments were continued at different grinding times and the time was optimized. FTIR and  $\text{BF}_4^-$  ion selective electrodes were used for characterization studies. When the optimum molar ratio ( $n_{\text{B}} / n_{\text{CuF}_2}$ ) was 0.85 and the optimum time was 1500 minutes, 84.5% yield of copper fluoroborate was synthesized. In the wet method, copper oxide and fluoroboric acid were used as reactants. Reactant mole ratio, temperature and time parameters were examined separately and optimum conditions were determined. It was observed that optimum mole ratio ( $n_{\text{HBF}_4}/n_{\text{CuO}}$ ) was 1,7 and the optimum temperature was 90°C. Optimum time was determined as 120 minutes. Copper Fluoroborate with 97% purity and 95,3% yield were synthesized under these conditions. FTIR and  $\text{BF}_4^-$  ion selective electrodes were used for characterization studies. At the end of the study, solutions of copper fluoroborate at different concentrations were prepared, impregnated to fabrics and Limited Oxygen Index(LOI) tests were made. The flame retardant property of copper fluoroborate was investigated by the LOI tests method.

Bilim Kodu : 91211  
Anahtar Kelimeler : Copper fluoroborate, mechanochemical method,  $\text{BF}_4^-$  ion selective electrode, flame retardant  
Sayfa Adedi : 77  
Danışman : Prof. Dr. Metin GÜRÜ

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübesinin yanında çalışma ahlakı ve sabrıyla da her zaman örnek aldığım değerli hocam Prof. Dr. Metin GÜRÜ'ye içtenlikle teşekkürlerimi sunarım. Hayatımın her döneminde bana güvenip yanımda olan ve varlıklarına her zaman şükrettiğim canım annem, babam ve kardeşime; desteğini ve sevgisini her zaman hissettiğim canım eşime; tez sürecinde beni evde özlemle beklediğini bildiğim, bana dünyanın en güzel duygusunu tattıran canım kızım Zeynep'e sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım. Çalışmakta bulunduğum kurumum Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü ve yüksek lisans öğrencisi olduğum Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi/Kimya Mühendisliği Bölümü arasında ortak yürütülen "METAL FLOROBORATLARIN SENTEZİ VE ALEV GECİKTİRİCİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ" projesi (Proje No: 400.02[TGD 2014/1]) ile paralel yürüttüğüm tez çalışmam sırasında her iki kurumun laboratuvar vb. imkanlarını kullandığım için söz konusu kurumlara teşekkürlerimi bir borç bilirim. Deneysel çalışmalarımda bilgi ve tecrübesiyle yanımda olan, manevi olarak da beni hiç yalnız bırakmayan dostum Ar. Gör. Duygu YILMAZ AYDIN'a çok teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
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 VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....	3
2.1. Bor Elementinin Tarihiçesi ve Özellikleri .....	3
2.2. Borun Kullanım Alanları .....	7
2.2.1. Cam sanayi.....	8
2.2.2. Seramik sanayi.....	9
2.2.3. Temizleme ve beyazlatma sanayi.....	9
2.2.4. Tarım sektörü.....	10
2.2.5. Nükleer sanayi.....	10
2.2.6. Alev geciktirici sektörü.....	10
2.2.7. Savunma sanayi.....	11
2.2.8. Sağlık sektörü.....	11
2.2.9. Teknolojik ürünler sektörü.....	11
2.2.1. Metalurji sektörü .....	12
2.2.11. Bor fiberler.....	12

	<b>Sayfa</b>
2.2.12. Yakıt sanayi.....	12
2.2.13. Diğer kullanım alanları. ....	13
2.3. Özel Bor Ürünleri.....	13
2.3.1. Floroboratlara ..... 18	18
2.4. Alev Geciktirici Malzemeler .....	20
2.4.1. Bor içeren alev geciktiriciler.....	22
2.5. Yanma Önleyici Test Metodları .....	23
2.5.1. Limit oksijen indeksi (LOI) test metodu.....	23
2.6. Literatür Araştırması .....	24
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE KARAKTERİSTİK ANALİZ YÖNTEMLERİ .....</b>	<b>29</b>
3.1. Mekanokimyasal Yöntemle Üretim .....	29
3.2. Yaş Yöntemle Üretim.....	35
3.3. Karakteristik Analiz Yöntemleri .....	36
3.3.1. Fourier transform infrared (FT-IR) spektrum .....	36
3.3.2. Floroborata (BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) iyon seçici elektrot.....	37
<b>4. DENEYSEL SONUÇLAR .....</b>	<b>39</b>
4.1. Mekanokimyasal Yöntemle Üretim Sonuçlarının İncelenmesi.....	39
4.1.1. Fourier transform infrared spektrumu (FT-IR) sonuçlarının incelenmesi	39
4.1.2. BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> iyon seçici elektrot sonuçlarının incelenmesi .....	45
4.2. Yaş Yöntemle Üretim Sonuçlarının İncelenmesi .....	47
4.2.1. BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> iyon seçici elektrot sonuçlarının incelenmesi.....	47
4.2.2. Fourier transform infrared spektrumu (FT-IR) sonuçlarının incelenmesi	52
4.3. LOI Testi Sonuçları .....	53

	<b>Sayfa</b>
5. SONUÇLAR.....	57
KAYNAKLAR .....	59
EKLER.....	65
EK-1. Kalibrasyon grafiği FTIR spektrumları.....	66
EK-2. Optimum mol oranın belirlenmesi için kullanılan FTIR spektrumları .....	72
ÖZGEÇMİŞ .....	77



## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Borun temel özellikleri .....	3
Çizelge 2.2. Ticari bor mineralleri .....	4
Çizelge 2.3. Dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı .....	5
Çizelge 2.4. Mineral bazında rezerv miktarları (2015) .....	6
Çizelge 2.5. Floroborik asitin fiziksel özellikleri .....	18
Çizelge 4.1. Bakır floroborat sentezinde kullanılan reaksiyon şartları .....	48
Çizelge 4.2. İyon metrede okunan $BF_4^-$ derişimleri .....	48
Çizelge 4.3. LOI testinde kullanılan kumaşın özellikleri .....	54
Çizelge 4.4. Farklı derişimlerdeki bakır floroborat çözeltilisine emdirilen çadır kumaşı numunesinin LOI testi sonuçları .....	54

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Rafine bor ürün üretimi .....	7
Şekil 2.2. Bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı .....	8
Şekil 3.1. Öğütme süresi-partikül boyutu değişimi grafiği .....	32
Şekil 4.1. 0,001 g ticari $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ 'nin FTIR spektrumunda seçilen pik alanı.....	39
Şekil 4.2. Ticari bakır floroborat kalibrasyon grafiği.....	40
Şekil 4.3. Farklı B/CuF <sub>2</sub> mol oranlarına sahip numunelerin FT-IR spektrumlar.....	41
Şekil 4.4. B/CuF <sub>2</sub> mol oranı 0.85 olan numune için FTIR spektrumu .....	42
Şekil 4.5. Verimin mol oranı ile değişimi .....	43
Şekil 4.6. Farklı öğütme sürelerinde elde edilen FT-IR spektrumları.....	44
Şekil 4.7. Verimin öğütme süresi ile değişimi .....	45
Şekil 4.8. Farklı reaktant mol oranlarının $\text{BF}_4^-$ iyon konsantrasyonu ve verime etkisi	46
Şekil 4.9. Farklı reaksiyon süresinin $\text{BF}_4^-$ iyon konsantrasyonu ve verime etkisi .....	47
Şekil 4.10. Sigma-Aldrich marka bakır floroboratın iyon seçici elektrot ölçümleriyle oluşturulan kalibrasyon grafiği .....	49
Şekil 4.11. $\text{HBF}_4/\text{CuO}$ mol oranının verime etkisi.....	50
Şekil 4.12. Sıcaklık etkisi-verim grafiği .....	51
Şekil 4.13. Süreye bağlı konsantrasyon değişimi ( $n_{\text{CuO}}/n_{\text{HBF}_4}$ ):1/1,7; sıcaklık 90 °C ....	51
Şekil 4.14. Ticari bakır floroborat ve 90°C'de sentezlenen bakır floroboratın FTIR spektrumları .....	53

**RESİMLERİN LİSTESİ**

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 2.1. LOI test cihazı.....	24
Resim 3.1. Laboratuvar ölçekli öğütücüler a) Gezegenel tip, b) Spex tip c) Atritör tip .....	31
Resim 3.2. LABstar, MBRAUN marka Glove-Box cihazı.....	33
Resim 3.3. Speks (8000-D Mixer Mill) ve paslanmaz çelik reaksiyon hazneleri.....	34
Resim 3.4. Pellet hazırlarken kullanılan ekipmanlar( presleme cihazı, pres kalıbı) .....	37
Resim 3.5. FT-IR spektrometre .....	37
Resim 3.6. İyon metre, $\text{BF}_4^-$ iyon seçici elektrot ve referans elektrot .....	38
Resim 4.1 Üretilen $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ kristalleri .....	52
Resim 4.2. LOI testi için kullanılan kumaş örnekleri .....	54

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

### Simgeler

### Açıklamalar

ml	Mililitre
°C	Sıcaklık, Celcius
g	Gram
dk	Dakika

### Kısaltmalar

### Açıklamalar

ASTM	American Society for Testing and Materials
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Floroborat iyonu
Cu(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	BakırFloroborat
CuF <sub>2</sub>	Bakır florür
CuO	Bakır oksit
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektrofotometre
HBF <sub>4</sub>	Floroborik asit
LOI	Limited Oxygen Index

## 1. GİRİŞ

Bor madeni, hem yüksek cevher kalitesi hem de geniş kullanım alanına sahip olduğundan, önemli bir maden kaynağıdır. Bilim ve teknolojinin gelişmesiyle, önemi ve kullanımı artan bor ve bor mineralleri, insanoğlu tarafından binlerce yıldır kullanılmaktadır. Önceleri, tedavi amaçlı mikrop öldürücü olarak ve temizlik maddesi olarak kullanılan bor gelişen teknolojiyle birlikte birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Bor bileşikleri alev geciktirici olarak kullanımının yanında başlıca cam sanayi, seramik sanayi, tarım sanayi, temizleme ve beyazlatma sanayi, savunma sanayi, metalurji sanayi gibi bir çok alanda kullanılmaktadır.

Ülkemiz, dünyanın en büyük bor rezervine sahiptir. Türkiye'den ham bor alan ülkeler, bunun büyük bir bölümünü rafine bor ürünlerine dönüştürerek katma değeri yüksek bor ürünleri üretmektedir. Türkiye'deki bor madenlerinin değerlendirilmesi için katma değeri yüksek, bor uç ürünleri üreten teknolojilerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bor ürünleri ağırlıklı olarak konsantre ve rafine bor ürünleri olarak ihraç edilmekte olup bu ürünlerin katma değeri düşüktür. Oysa katma değeri çok yüksek rakamlara ulaşabilen bor uç ürünleri de denilen özel bor ürünlerinin ihracatının ihracat gelirlerinin artmasına önemli katkı sağlayabileceği düşünülmektedir. Yüksek katma değerine sahip bor uç ürünlerine verilebilecek en önemli örneklerden biri floroboratlardır. Floroboratlara; tekstil alanında alev geciktirici olarak, polimerizasyon reaksiyonlarında ve organik sentezlerde katalizör olarak, böcek ve mantarlara karşı pestisit olarak, kaplama çözeltilerinde, camlarda optik özellik artırıcı olarak ve daha birçok alanda kullanılmaktadırlar.

Yangının yıkıcı etkilerinden insanları ve onların malvarlıklarını korumak için birçok metod geliştirilmiş olup bunlardan biri de boya, vernik, plastik gibi yanıcı maddelere alev geciktirici katkıların kullanılmasıdır. Alev geciktiriciler temel olarak alevlenmeyi geciktiren, duman oluşumunu önleyen ve yanma sırasında ortaya çıkan ısıyı etkili şekilde azaltan katkı maddeleridir. Bor katkılı bileşiklerin alev geciktirici olarak kullanımı gittikçe yaygınlaşmaktadır. Borlu bileşikler ahşap, selülozik yalıtım, PVC ve tekstil malzemelerine katılarak bu malzemelere güç tutuşurluk özelliği kazandırır. Bor bileşikleri toksik gaz salınımına neden olmadığı için çevre dostu olarak da nitelendirilmektedir.

Bu çalışmada, özel bir bor ürünü olan bakır floroborat, yaş ve mekanokimyasal (kuru) yöntemle sentezlenerek, karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Üretilen maddeye, LOI testi uygulanarak, bakır floroboratın alev geciktirici özelliği incelenmiştir.



## 2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

### 2.1. Bor Elementinin Tarihçesi ve Özellikleri

Borun ilk uygulamaları 8.yy'da Çin'de görülmüştür. Kuyumcular tarafından eritmede ve saflaştırmada kullanılan bor, daha sonra ilaç sanayinde ve seramik sektöründe kullanılmaya başlanmıştır. Avrupa'ya boratları ilk Marko Polo Tibet'ten götürmüştür ve bu boratlar uzunca yıllar cam ve seramik üretiminde kullanılmıştır [1]. Elementel bor ilk kez Fransız Kimyacı Gay-Lussac ve İngiliz kimyacı Sir Humphry Davy tarafından 1808 yılında keşfedilmiştir [2]. Genel olarak bor içeren doğal minerallere boratlar denilmektedir. 1836 yılında Şili ve Arjantin'deki bulunan borat yatakları 19. yüzyılın sonlarına kadar dünyada bor elde edilen en büyük kaynak olmuştur. 1864 yılında da Amerika'nın Kaliforniya ve Nevada eyaletlerindeki bor yatakları keşfedilmiştir [3].

Bor elementi periyodik sistemin üçüncü grubunda bulunur. Borun kimyasal simgesi (B), atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81'dir ve yer aldığı 3. grubun tek metal olmayan elementidir. Kristal bor, görünüş ve optik özellikler olarak elmasa benzer, hatta nerdeyse elmas kadar serttir [1]. Borun temel özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Borun temel özellikleri [4]

Grup	13	Erime Sıcaklığı	2 077 °C
Periyod	2	Kaynama Sıcaklığı	4 000 °C
Blok	p	Yoğunluk (g cm <sup>-3</sup> )	2,34
Atom numarası	5	Atom ağırlığı	10,811
Oda sıcaklığında fiziksel hal	Katı	Önemli izotopu	<sup>11</sup> B
Elektron konfigürasyonu	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	CAS numarası	7440-42-8

Borun 10 farklı izotopları bilinmektedir. Bor doğada %19,9 10B izotopu, %80,1 ise 11B izotopu olarak bulunur. Bor elementi 1,50 ile 1,56 elektro volt arasında enerji bandına sahiptir. Bu band genişliği silikon veya germanyumdan daha fazladır. Borun ilginç karakteristik özellikleri vardır. Kızıl ötesi parçacıklarını iletebilir. Oda sıcaklığında elektrik

iletkenliği zayıftır ancak yüksek sıcaklıklarda gayet iyi elektrik iletkenliği sağlar [5]. Bor yeryüzününün 51. yaygın elementidir. Genel olarak toprakta ortalama 10-20 ppm, deniz suyunda 0,5-9,6 ppm, tatlı sularda 0,001-1,5 ppm aralığında bor bulunur [6].

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak sıvı nitrik asit ve sülfürik asit ile reaksiyona girerken, kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Bor doğada serbest olarak bulunmamaktadır. Bor mineralleri, yapılarında farklı oranlarda bor oksit ( $B_2O_3$ ) içeren doğal bileşiklerdir. Doğada 230'dan fazla bor minerali bulunmakta olup tinkal, kolemanit, üleksit ve kernit ticari açıdan en yaygın olanlarıdır (Çizelge 2.2). Türkiye'de yaygın olarak bulunan bor mineralleri ise; sodyum bazlı tinkal, kalsiyum bazlı kolemanit ve sodyum+kalsiyum bazlı üleksittir [1,6,7].

Çizelge 2.2. Ticari bor mineralleri [6]

Mineral	Formül	$B_2O_3$ İçeriği (ağırlıklı olarak %)
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$	50,8
Üleksit	$NaCaB_5O_9.8H_2O$	43,0
Tinkal	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	36,5
Kernit	$Na_2B_{14}O_7.4H_2O$	51
Pandermit	$Ca_4B_{10}O_9.7H_2O$	49,8
Hidroborosit	$CaMgB_6O_{11}.6H_2O$	50,5

Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, Rusya ve ABD'de bulunmaktadır. Dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı Çizelge 2.3'de verilmektedir [8-10].

Çizelge 2.3. Dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı [10]

Ülkeler	Toplam Rezerv (Bin ton B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Dağılım (%)
Türkiye	950.000	72,9
A.B.D	80.000	6,1
Rusya	100.000	7,7
Çin	47.000	3,6
Peru	22.000	1,7
Arjantin	9.000	0,7
Bolivya	19.000	1,5
Şili	41.000	3,1
Kazakistan	15.000	1,2
Sırbistan	21.000	1,6
<b>TOPLAM</b>	<b>1.304.000</b>	<b>100</b>

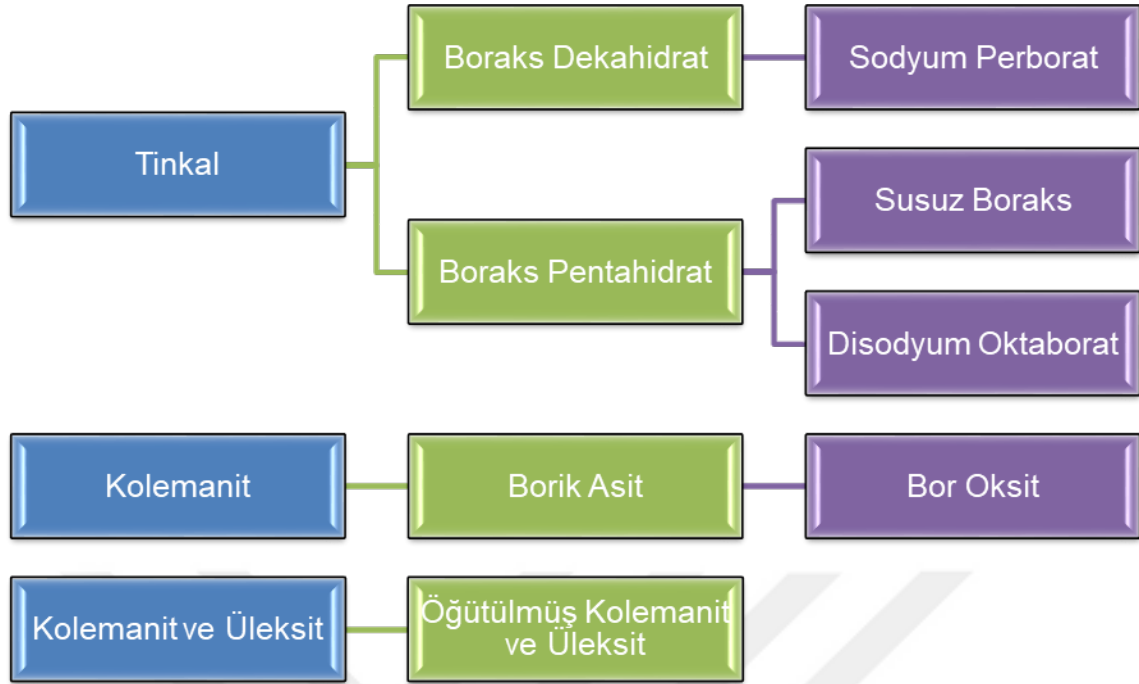
Türkiye, dünyanın en büyük bor rezervlerine sahip olan ve dünyada en çok bor kimyasalları üretimini gerçekleştiren ülkedir. Türkiye’de bilinen bor yatakları özellikle Kırka/Eskişehir, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya’da bulunmaktadır. Türkiye’de rezerv açısından en çok bulunan bor cevherleri tinkal ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) ve kolemanit ( $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )’ tir. Türkiye’de önemli tinkal yatakları Kırka’da kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Bunlara ilaveten, Bigadiç’te az miktarda üleksit rezervi mevcut olup Kestelek’te zaman zaman üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir. Türkiye dünya bor rezervlerinin yaklaşık % 73’üne sahiptir. Rezerv miktarları mineral bazında Çizelge 2.4’de verilmektedir.

Çizelge 2.4. Mineral bazında rezerv miktarları (2015) [8]

Cevher Cinsi	Toplam (milyon ton)	Pay (%)
Kolemanit + Üleksit (Emet)	1 813,89	55,3
Tinkal (Kırka)	829,96	25,3
Kolemanit+Üleksit (Bigadiç)	630,89	19,2
Kolemanit (Kestelek)	5,25	0,2
Toplam	3 280	100

Bor mineralleri, çeşitli madencilik yöntemleri kullanılarak elde edildikten sonra fiziksel işleme tabi tutularak zenginleştirilir ve konsantre bor olarak adlandırılan ürünler elde edilir. Konsantre veya tüvenan cevher, kimyasal süreçlere tabi tutularak rafine edilir ve çeşitli rafine bor ürünlerine dönüştürülür.

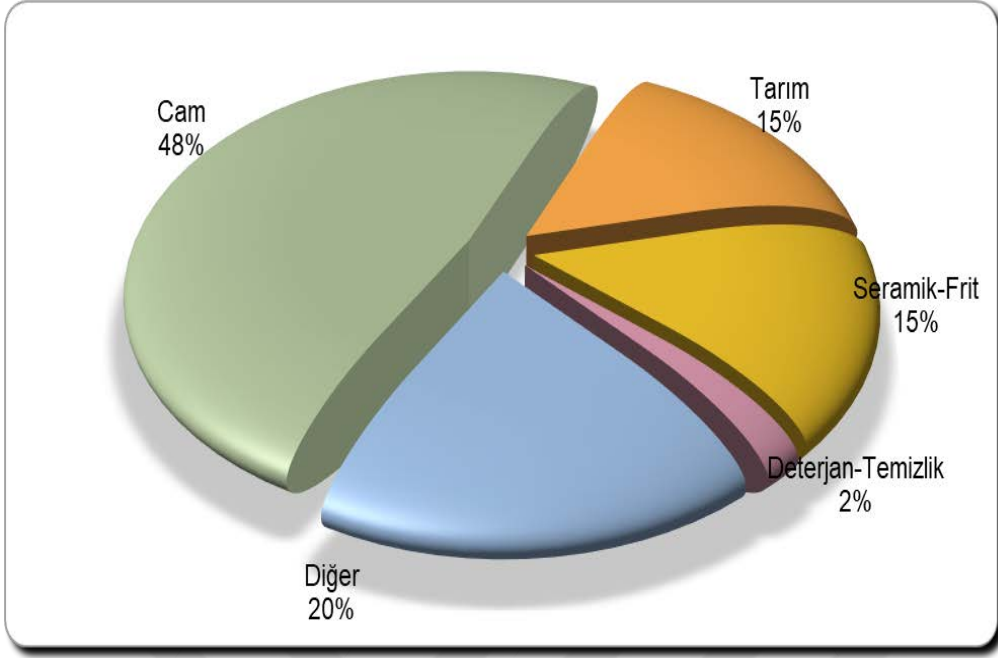
İlgili yasalar çerçevesinde ülkemiz bor minerallerinin üretilmesi, işletilmesi ve pazarlanması görevini Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü yerine getirmektedir. 2016 yılında Eti Maden'in ürün portföyünde 17 adet rafine bor ürünü bulunmaktadır. Eti Maden hem ürün çeşitliliğine, hem de farklı spekt değerlerde ürünlere sahiptir. Rafine bor ürünlerinden başlıcaları; Etibor-48, Boraks Pentahidrat, Boraks Dekahidrat, Borik Asit, Etidot-67 (Zirai Bor), Etibor-68 (Susuz Boraks), Çinko Borat, Bor Oksit, Öğütülmüş Kolemanit ve Öğütülmüş Üleksittir. Şekil 2.1'de bor mineralleri ile rafine bor ürünleri üretim ilişkisi gösterilmektedir [8,10].



Şekil 2.1. Rafine bor ürün üretimi

## 2.2. Borun Kullanım Alanları

Bor, nihai kullanım alanı olan sektörlerde çoğunlukla rafine bor ürünleri şeklinde tüketildiği gibi konsantre bor olarak doğrudan da tüketilebilmektedir. Camsanayi, temizlik sanayi, seramik sanayi, yaygın geciktirici sektörü, tarım sektörü, metalürji sektörü, ilaç ve kozmetik sektörü, elektronik ve bilgisayar sektörü rafine bor ürünlerinin temel kullanım alanı olarak sayılabilir [11]. Bor minerallerinin en fazla tüketildiği alan cam sektörüdür. Bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı Şekil 2.2’de verilmiştir [10].



Şekil 2.2. Bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı

### 2.2.1. Cam sanayi

Cam sanayi bor tüketimi için en önemli endüstri dallarından biridir. Borosilikat camlar, cam yünü ve tekstil tipi cam elyafı üretiminde bor çok önemli bir bileşendir. Borosilikat cam, bor ürünleri için en önemli pazar olup son kullanım alanları; güneş enerji sistemleri uygulamaları, laboratuvar malzemeleri ve LCD ekranlar için TFT camıdır. Boratlar; cam yapımında, alkalilerin sınırlı miktarda eklendiği uygulamalarda proses sıcaklığını düşürmede eritici (flux) olarak kullanılmaktadır. Ayrıca boratlar, termal elektrik iletkenliğini düşürme, şok ve aşınma dayanımını, mekanik dayanımı, su, asit, tuz çözeltileri ile organikler ve halojenlere karşı kimyasal dayanımı, 500°C'ye kadar sıcaklık dayanımını ve radyasyona karşı dayanımı artırma gibi birçok faydalı özellik sağlamaktadırlar.

Bor pencere camı, şişe camı ve benzeri sanayilerde ender hallerde kullanılmaktadır. Özel camlarda ise bor vazgeçilmez bir madde olup rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Bor, erimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini artırıp, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını yükselttiğinden ısıya karşı izolasyonun gerekli görüldüğü cam ürünlerine katılmaktadır [10,12].

### 2.2.2. Seramik sanayi

Bor kimyasallarının cam sektöründen sonra, en eski ve en büyük ikinci pazarı seramik endüstrisidir. Bor kimyasallarının seramik endüstrisinde kullanımı daha çok, seramik sırina veya porselen emayeye ilave edilmesi şeklinde gerçekleşir. Ayrıca çok daha az miktarda da olsa, seramik karoların ana yapı karışımlarına da eklenmektedir. Sır ve emayelere bor kimyasallarının eklenmesinin temel sebepleri şunlardır:

- Erimenin erken safhalarında cam oluşumunu engellemek,
- Renk verici maddelerin çözünmesine zemin hazırlamak ve pişirme zamanını azaltmak,
- Camın viskozitesini ve yüzey gerilimini azaltarak sır veya emayın hızlı bir şekilde oluşmasını ve pürüzsüz bir yüzey oluşturmasını sağlamak,
- Kaplamanın termal genişleme katsayısını düşürerek sır veya emayın kapladığı yüzeye iyi yapışmasını sağlamak,
- Son ürününün parlaklık ve sır görünümünü iyileştirmek ve son ürünün mekanik dayanımı ve çizilmeye karşı direncini artırmaktır.

Özellikle emayeye katılan hammaddelerin % 17-32 'si borik oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Emayelerin viskozitesini ve doyunlaşma ısını azaltan borik oksit % 20'ye kadar kullanılabilir. Ayrıca borik asit, boraks, kolemanit ve diğer sodyum boratlar seramik sırların üretiminde kullanılır. [10,13].

### 2.2.3. Temizleme ve beyazlatma sanayi

Boratlar, birçok farklı şekillerde çamaşır deterjanları, ev veya endüstriyel tipi temizleyiciler ile kişisel bakım ürünleri imalatında kullanılır. Bu uygulamalarda, boratlar; leke çıkarma işlemini kolaylaştırma ve ağartma, enzimleri stabilize etme, alkali tamponlama, suyu yumuşatma ve sürfaktan olarak kullanılan malzemenin performansı artırmak gibi hizmetler vermektedir. Boratları deterjanlara kazandırdıkları avantajlar şunlardır [14]:

- Alkalin tamponlama ve pH kontrolü
- Su yumuşatma ( karmaşık bir çözünebilir kalsiyum kompleksi üreterek)
- Sürfaktan ( yüzey aktif maddesinin) performansını arttırmak
- Kirin yüzeye yeniden yapışmasını önlemek ( redeposition)
- Beyazlatma

#### **2.2.4. Tarım sektörü**

Bor, bitkilerde şeker/nişasta dengesinin sürdürülmesinde ve bitkide şeker ve karbonhidratların taşınmasında için önemli bir elementtir. Bor ayrıca polenleşme ve tohum üretiminin yanında hücre bölünmesi, azot metabolizması ve protein oluşumunda hayati öneme sahiptir. Bor çok yüksek çözünürlüğe sahiptir ve bu nedenle topraktan çok kolay uzaklaştırılabilir. Bor noksanlığı genelde organik madde miktarı az topraklar ile nemli bölgelerdeki asidik ve kumlu topraklarda görülür. Topraktaki kalsiyum, potasyum ve azot konsantrasyonları bitkide borun kullanılabilirliğini ve fonksiyonlarını etkilemektedir. Bunlardan kalsiyum-bor oranı en önemlisidir. Gübrelemeye ek olarak boratlar ayrıca herbisit (ot öldürücü) olarak da kullanılmaktadır [15].

#### **2.2.5. Nükleer sanayi**

Bor, nükleer reaktörlerde hızlı nötronları absorbe etmek için kullanılmaktadır. B10 izotopu, nükleer reaktörlerde radyasyon kalkanı ve nötron dedektörü olarak iyi bir nötron soğurucu ve kontrol çubuğu (% 2 bor içeren çelik ve alüminyum alaşımları) olarak kullanılır. Bazı nükleer enerji santrallerinde (basınçlı su reaktörleri), borik asit reaktiviteyi kontrol etmeye yardımcı olmak için soğutma suyuna eklenir. Bu santrallerde ayrıca acil bir durumda kullanılmak üzere yüksek B10 izotopu içeren su tankları bulunur. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır [16,17].

#### **2.2.6. Alev geciktirici sektörü**

Alev geciktiriciler yanmaya neden olan maddelerin tutuşma derecesini azaltmak için kullanılırlar. Genel olarak çinko borat plastik ve kauçuk malzemelerde, borik asit ya da disodyum oktaborat tetrahidrat selülozik malzemelerde alev geciktirici olarak

kullanılmaktadır. Bor bileşikleri yanma sırasında malzemenin oksijenle temasını keser, alevi bastırır, malzemenin alev almaya karşı direncini artırır, duman azaltır, zararlı gazların açığa çıkmasını engeller. Floroboratlarda da alev geciktirici olarak kullanılan bor bileşiklerindedir ve en yaygın kullanılanı amonyum floroborattır [13].

### **2.2.7. Savunma sanayi**

Bor ve rafine bor ürünleri askeri alanda yüksek performanslı teçhizatlarda, zırhlı araçlarda ve silahlarda katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Piyade tüfeği, tabanca, top ve bunların namlularının imalinde, tank ve zırhlı personel taşıyıcılarında ve bu araçların zırhlarını kuvvetlendirici seramik plakalarda kullanıldığı bilinmektedir. Yüksek dayanıklılığı borla artırılmış cam malzemelerin iletken olmayan ve düşük dielektrik özelliği onları radarlara karşı görünmez kıldığından, bunlardan mamul teçhizat askeri kullanım açısından oldukça önemlidir [13].

### **2.2.8. Sağlık sektörü**

Saf boratlar, yumuşama ve antiseptik özellikleri nedeniyle bazı insan ve veteriner ilaç ürünlerine eklenmektedir. Ayrıca saf boratlar göz damlalarına da eklenmektedir. Organoborlar kortizon üretiminde kullanılır.

B10 izotopu Bor Nötron Yakalama Tedavisinde (Boron Neutron Capture Therapy) potansiyel kullanıma sahiptir. Nükleer teknolojiyi kullanarak beyin tümörleri için gelişmekte olan bir tedavi yöntemidir. BNCT tümör duvarına yapışan ulaştırma ajanlarına bağlanan B10 izotopunu içerir. Nötronlar bor ile çarpıştığında bor atomları alfa parçacığı ve lityum iyonları şeklinde radyasyon yayar. Radyasyon sadece hasta hücreleri yok eder sağlıklı hücrelere zarar vermez. Ayrıca, osteopoz, kemik gelişimi, alerji gibi sağlık problemleri için bor mineralleri kullanılmaktadır [18].

### **2.2.9. Teknolojik ürünler sektörü**

Borlu optik cam elyafı, ışık fotolarının transferini etkin şekilde sağlamaktadır. Gerek telefon gerekse bilgisayar alanlarında geniş bir kullanım alanı bulan fiber optik kablolar ileri teknolojilerin vazgeçilmez ürünleridir. Borik asit LCD ekranların üretilmesinde büyük

öneme sahiptir. Akım levhalarının teknolojisinin ham maddesi Türk kolemanitidir. Bu teknoloji üretimleri, dizüstü ve masaüstü bilgisayarlar, cep telefonları gibi mobil iletişim araçlarında, avuç içi bilgisayarlar ve bilgi işlem teknolojilerinde kullanılır. Bor, demir ve nadir toprak elementleri kombinasyonu (METGLAS) %70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün, bilgisayar disk sürücülerini, otomobillerde direk akım motorları ve elektrikli ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır [19].

### **2.2.10. Metalurji sektörü**

Boratlar demir dışı metal sanayiinde cüruf yapıcı ve ergitme sıcaklığını düşürücü madde olarak kullanılmaktadır. Cüruf yapma özelliği akışkanlığın artmasını sağlarken ergitme sıcaklığını düşürmesi de enerji tüketimini azaltmaktadır. Bor bileşiklerinden floroboratlar, kaplama sanayiinde demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Çelik üretiminde bor, yüksek sıcaklıklarda çeliğe nüfuz ederek alaşım meydana getirmektedir. Çelikte diğer bir önemli kullanım ise ferrobordur. Ferrobordur, çeliğin özelliğini ve proses karakterini geliştirmek için ilave edilir. Ferro-bor; çelik, döküm, neodimium-demir-bor mıknatıslar ve amorf metallerin üretiminde kullanılmaktadır [18,20 ].

### **2.2.11. Bor fiberler**

Bor fiberleri ile güçlendirilmiş polimer reçinelerden bor fiber kompozitleri oluşmaktadır. Bor fiber kompozitleri, hava ve uzay araçlarının üretiminde kullanılan ilk ileri kompozit malzemedir. Bor fiberleri yüksek maliyetli ürünlerdir ve bu durum kullanımlarını sınırlamaktadır. Bor fiberleri, spor aletlerinden (balıkçılık, golf, kayak, bisikletler) uzay ve hava araçlarına kadar birçok alanda kullanılmaktadırlar [18].

### **2.2.12. Yakıt sanayi**

Sodyum tetraborat özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Daha önce Amerikan Donanması tarafından uçuş yakıtı olarak kullanılmıştır. Karboranlar için Amerikan Deniz Araştırma Ofisi ve Amerikan Ordusu tarafından katı roket yakıtı olarak kullanılması için araştırmalar yapılmıştır.  $B_2H_6$  ve  $B_5H_9$  gibi bor hidratlar; uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak araştırılmıştır. Boranlar hidrojen ile karşılaştırıldığında daha yüksek performans ile yanmaktadır [11].

### 2.2.13. Diğer kullanım alanları

Sodyum tetraborat yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Borat esterler ise benzin katkı maddesi olarak kullanılır. Boratlar ayrıca ahşap koruyucu olarak kullanılmaktadır. Ahşabın bozunmadan ve küflenmeden uzun süre kalmasını sağlamaktadır. Borkarbür ve bor nitrür, döküm çeperlerinde, yüksek sıcaklığa dayanıklı(refrakter) malzeme püskürtme memelerinde aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir. Mevcut su soğutmalı içten yanmalı motorların soğutma sistemlerinin antifirizine boratlar eklenebilir. Tekstil sanayinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde, boru ve tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır. Sodyum borohidrat atık sulardaki cıva, kursun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. . Porselen sanayinde, tekne, yat, bot ve muhtelif deniz ulaşım araçlarının imalinde ve inşasında, aşındırıcı, zımpara parlatma ürünlerinde, çeşitli metal alaşımlarında, lehimde, plastik sektöründe, kâğıt ve mukavva üretiminde, mücevhercilikte, kursun arıtımında, akaryakıtta oktan yükseltici olarak, rafinasyon işlemlerinde, mumyalama işlemlerinde, tekstil sanayinde, gıda sanayinde yaklaşık 250 üretim sektörü içinde binlerce üründe bor ve rafine bor ürünleri kullanılmaktadır [21].

### 2.3. Özel Bor Ürünleri

Ham ve rafine ürünler dışında genellikle yüksek teknoloji gerektiren metotlar ile dünyada ticari olarak üretilen ve 175 civarı sektörde kullanılan “Özel Bor Bileşikleri” mevcuttur. Bu özel bor bileşiklerin her biri farklı sektörlerde belirli amaçlar için kullanılmaktadır. Bor, bor alaşımları, bor tuzları ve organometalik bor kompleksleri ya kendi başlarına ileri teknoloji malzemesidirler ya da başka maddelere katılarak onlara ileri teknoloji malzemesi özelliği kazandırır. Bu ürünlerden en yaygın kullanım alanlarına sahip olanları; Elementel Bor, Çinko Borat, Bor Fosfat, Bor Triklorür, Ferrobor, Bor Karbür, Sodyum Bor Hidrür, Bor Nitrür, Bor Triklorür, Floroborik asit ve Floroboratlardır [22].

*Elementel Bor:* Bor doğada saf halde bulunmayıp oksijenli bileşikler halinde bulunmaktadır. Elementel bor üretimi için çeşitli yöntemler mevcut olup en önemlileri şunlardır:

- Bor oksidin magnezyum ile indirgenmesi
- Bor halojenür veya floroboratların sodyum veya diğer metallerle indirgenmesi
- Bor halojenürlerin hidrojenle indirgenmesi
- Bor bileşiklerinin (özellikle bor halojenür ve bor hidridlerin) termal bozundurulması
- Eriyik haldeki borat veya flüoboratların elektrolizi

Ticari olarak büyük miktarlarda elementel bor, bor triksidin magnezyum ile indirgenmesinden elde edilmektedir. Ticari ürün olarak 89 – 89 % ve 95 – 97 % saflıkta satılabilmektedir. Element bor özellikle piroteknikte kullanılır. Örneğin, katı roket yakıtlarına ve patlayıcılara, araba hava yastıklarını katkı malzemesi olarak ilave edilir. Ayrıca yüksek dereceli bir indirgeyici olduğundan paslanmaz çelik üretiminde kullanılır. Ayrıca nükleer endüstride nötron emici olarak kullanılmaktadır [23].

*Çinko Borat:* Farklı hidratlı çinko borat bileşikleri mevcut olsa da en yaygın kullanılan  $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$  bileşimidir. Çinko borat, borik asidin sulu çözeltisinin çinko oksit ile  $70\text{ }^\circ\text{C}$  nin üzerindeki sıcaklıkta reaksiyonundan üretilir. Çinko borat,  $300\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklığa kadar hidrasyon suyunu korur. Bu nedenle yüksek sıcaklık işlemi gerektiren proseslerde de kullanılabilir. Çinko borat, plastik ve kauçuk bileşiklerinde çok fonksiyonlu alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanılır. Ayrıca döşeme, ulaşım kayışı ve tel/kablo gibi uygulamalarda esnek polivinil klorür (PVC) içinde kullanılır [23].

*Bor Fosfat:* Borfosfatlar  $BO_4$ ,  $BO_3$  ve  $PO_4$  gruplarının ve onların kısmen protonlanış türlerinin anyonik yapılar içeren  $MxOy-B_2O_3-P_2O_5-(H_2O)$  sistemlerinin ara ürün bileşikleridir. Bunun yanı sıra alümina fosfatların büyük bir bölümüyle biçimsel bir bağlantısı vardır [24]. Borfosfat, floresans özelliği sebebiyle cam-seramik bileşimlerini, katot ışını tüplerini ve plazma gösteri panellerinde kullanılmaktadır [25]. Endüstride hidrasyon, dihidrasyon ve oligomerizasyonu içeren birçok reaksiyonda katalizör olarak kullanılmaktadır [26]. Ayrıca lityum borfosfat tekrar şarj edilebilir lityum iyon pillerinde kullanılmaktadır [27].

*Bor Triklorür:* Bor triklorür ( $BCl_3$ ), bor oksit, klor ve indirgeme ajanının yüksek sıcaklıkta reaksiyonundan meydana gelmektedir (Eş. 2.1).



$\text{B}_2\text{O}_3$  kaynağı olarak sodyum tetraborat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) kullanılabilir. Ticari olarak bor triklorür, bor karbür, klor ve borat bileşiklerinin reaksiyonundan üretilmektedir. Bor triflorürün en önemli kullanım alanlarından biri bor fiberlerinin üretimidir. Bor triklorür, diğer organik reaksiyonlarla birlikte oleinler ve fosfazinlerin polimerizasyonunda bir Lewis Asit katalizörü olarak kullanılmaktadır. Ayrıca ekstra-saf elementel borun üretiminde, alüminyum, magnezyum, çinko ve bakır ergitilmesinde, daha düşük bor içeriğine sahip bor klorürlerin üretilmesinde, elektronik ve mikroelektronik endüstrisinde hammadde olarak kullanılmaktadır [22,23].

*Ferrobör:* Ferrobör temelde ağırlıkça %10-20 B içeren demir-bor alaşımlarına denmektedir. İlk olarak 1983 yılında Henri Maisson tarafından borik asit, demir ve karbondan elektrikli ark ocağı kullanılarak üretilmiştir. Günümüzde Ferro-bor karbotermik veya aluminotermik metotlarla üretilir. Karbotermik üretim metodu: bir elektrik ark ocağında, borik asitin, karbon ve demir tozu ile reaksiyona sokulmasıyla gerçekleştirilmektedir. Aluminotermik üretim metodunda ise; borik asitin potada, demir cevheri, alüminyum tozu ve bazen de magnezyum tozuyla reaksiyona sokulmasıyla gerçekleşir. Bor; çeliklerin özelliklerini iyileştirmek ve işlenebilme kabiliyetlerini geliştirmek için kullanılan alaşım elementidir. Bor düşük karbon çeliklerinde etkili bir biçimde, süneklik kaybı olmadan çeliğin sertliğini önemli ölçüde artırabilir. Bor'un çeliğe Ferro-bor olarak küçük miktarlarda (5-30ppm şeklinde) ilavesi gerekmektedir. Ferro-bor azot temizleyici olarak karbon çeliklerine de (otomotiv şerit üretiminde kullanılan) eklenebilir. Azot kaldırma bu çelikleri daha iyi şekillendirilebilir hale getirir. Ayrıca NdFeB mıknatıslarının bor içeriği ferro bordan gelmektedir [23].

*Bor Karbür:* : Bor karbür ( $\text{B}_4\text{C}$ ) Moh's Sertlik cetveline göre 9,5'in üzerindeki sertliği ile elmas ve kübik bor nitrürden sonra en sert üçüncü materyaldir. Üretimi karbon ile bor oksidin bir elektrik ark ocağında karbotermik indirgenme veya bir gaz fazı reaksiyonu ile Eş. 2.2'deki gibi gerçekleşmektedir:



Reaksiyon sonucu oluşan toz öğütülüp empüritelere arındırmak için saflaştırılır. 1 ton bor karbür üretmek için 3 ton bor oksit tüketilmektedir. Bir diğer alternatif üretim yöntemi ise bor halit veya diboran ve metan veya diğer kimyasal karbon kaynaklarının kullanıldığı buhar fazı reaksiyon tekniklerinden elde edilen substrattır [23]. Bor karbür, seramik ve çok sert malzemelerin işlenmesinde, ateşe dayanıklı alanlarda refrakter malzemesi olarak, metal matriks kompozitlerde, nozül ve balistik plaka yapımında kullanılmaktadır. Önemli bir uygulama alanı da nükleer santrallerde güvenlik amaçlı ve nükleer atık depolayıcı olarak ve reaktör kontrol çubuklarında kullanılmasıdır [28].

*Sodyum Bor Hidrür:* Sodyum Bor Hidrür, ilaç ve hassas kimyasal üretim işlemlerindeki uygulamalarda kullanılan metal tuzlar için önemli bir indirgeyicidir. Aynı zamanda, endüstriyel atıklardaki metal iyonları ile kimyasal proseslerdeki karbonil ve peroksit safsızlıklarının uzaklaştırılmasında da saflaştırıcı olarak kullanılabilir. Sodyum bor hidrürün sulu çözeltileri, kâğıt endüstrisinde sodyum hidrosülfidli ağartıcı üretmek amacıyla kullanılmaktadırlar. Endüstride kullanılmakta olan indirgeyicilerin oluşturduğu pazarın %50'sinden fazlasında Sodyum bor hidrür söz sahibidir [29].

*Bor Nitrür:* Hegzagonal (HBN) ve kübik (CBN) olmak üzere iki yaygın bor nitrür (BN) kristal yapısı vardır. HBN, katmanlı yapısı ve yüksek sıcaklıklara dayanımı ile grafit benzer özelliklere sahiptir. Beyaz grafit olarak da adlandırılır. Bu özelliklerin birleşimi HBN' ye iyi yağlama özellikleri, düşük kesme dayanımı, düşük aşınırlık ve iyi termokimyasal stabilite kazandırmaktadır. HBN, ergimiş metaller, camlar ya da tuzlarla ıslanmaz ve yüksek genleşme direnci ve dielektrik çökümü dayanımına sahiptir.

CBN, HBN'nin yüksek basınç (> 6.000 MPa) ve yüksek sıcaklıkta (> 1.500 °C) lityum veya magnezyum nitrür katalizörü varlığında tavlanmasıyla üretilir. CBN, 4.700 MPa sertliği ile elmasın sonra bilinen en sert materyaldir.

Bor nitrür tozu, elektriği iletmiyorken mükemmel ısı iletkenliğe sahip olduğundan birçok ısı uygulamasında da kullanılmaktadır. Pazar, bileşik yarı iletkenler, yarı iletkenler, LED aydınlatma endüstrisi ve diğer endüstriyel ve tüketici ürünlerini içerir. Bor nitrür tozu, entegre akım kartları, LED ışık mikroçipleri, piller ve diğer elektrik devre parçaları gibi özel materyallerden ısının uzaklaştırılarak, soğutulması ve parçanın ömrünün artırılması için kullanılır. Diğer pazarlar ise, ısısal iletkenliğin sağlanması, yağlama veya diğer fiziksel

performans özelliklerinin değiştirilmesi amacıyla plastik, kozmetik ve diğer uygulamalardır [23].

*Bor Triflorür:* Bor halidleri içinde en geniş kullanım alanına bor triflorür sahiptir. Bor triflorür boraks veya bor oksit üzerinde hidrojen florür etkileşimi ile veya boraks veya bor oksit üzerinde derişik sülfürik asit varlığında kalsiyum florür etkileşimi ile hazırlanır. Bor triflorür güçlü Lewis asitlerinden biri olarak bilinir ve organik sentez reaksiyonlarında asidik katalizör olarak kullanılır. Elektron alıcı olarak bor triflorür oksijen, azot ve sülfür içeren kimyasallarla bileşiklere katılma veya bağlanma yapma üzere kolayca reaksiyona girer [23].

*Boranlar:* Boranlar olarak bilinen bor hidrürler oda sıcaklığında gazdır. Genel formülleri  $B_nH_{n+4}$  veya  $B_nH_{n+6}$  dır. En iyi bilinen diboran ( $B_2H_6$ ), ticari olarak sodyum borhidrür solüsyonuna bor triflorür eklenerek üretilmektedir. Boranlar organik kimya için güçlü birer indirgeyicidir [23].

*Floroborik asit:* Floroborik asit genellikle  $HF_4$  olarak formülize edilir. Kullanılan diğer isimleri hidrofloroborik asit, hidroboroflorik asit ve tetrafloroborik asittir. Floroborik asitin tuzları floroboratlara ya da borofloritler olarak adlandırılmaktadır. Floroborat anyonu temelde  $BF_3$  ve  $F^-$  iyonunun bir ürünüdür [25]. Floroborik asit genel olarak hidroflorik asit ile borik asidin ekzotermik reaksiyonuyla Eş 2.3’de verilen reaksiyona göre üretilmektedir [23].



Ticari olarak floroborik asit sulu çözelti olarak üretilmektedir. Bunun nedeni konsantre floroborik asitte  $H_3O.BF_4$ ,  $H_2O_5.BF_4$  ve  $[H(CH_3OH)_2].BF_4$  gibi çözünmüş türlerin kristallenmesidir. Floroborik asitin fiziksel özellikleri Çizelge 2.5’de verilmiştir.

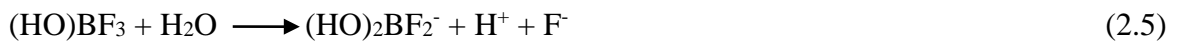
Çizelge 2.5. Floroborik asitin fiziksel özellikleri [30-32].

ÖZELLİK	DEĞER
Oluşum ısısı kJ/mol	
Sulu çözelti, 1 molal, 25 °C	-1527
Borik asit ve HF den (aq)	-123.34
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , gaz	-17654±42
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> iyonunun entropisi, J/(mol.K)	167
Özgül Ağırlık	
%48 lik çözelti	1.37
%42 lik çözelti	1.32
%30 luk çözelti	1.20
Yüzey gerilimi, 48% lik çözelti(25 °C), mN/m (=dyn/cm)	65.3
IR absorpsiyon, cm <sup>-1</sup>	1000-1100

Floroborik asitin öncelikli kullanımı diğer floroborat tuzlarının hazırlanması içindir. Floroborik asit aynı zamanda elektrokaplama ve alüminyumun yüzey işlemleri için batırma çözeltisi olarak kullanılır [33]. Kuvvetli bir asit olan floroborik asit karışık poliesterlerin sentezinde asit katalizörü olarak da kullanılır [34].

### 2.3.1. Floroboratlar

Yaygın kullanılan floroborat tuzları floroborik asitin metal oksit, hidroksit veya karbonatlar ile etkileşmesinden hazırlanabilir. Floroborat tuzları ayrıca BF<sub>3</sub>'ün metal floridlerle reaksiyonuyla da hazırlanabilir. Floroborat anyonu suda kademeli olarak önce hidroksi floroborat daha sonra borik asit vermek üzere hidrolize olur.



Alkali metal floroboratlarda suda az çözünürken geçiş metali floroboratlarda suda oldukça çözünürdür. Amonyum, sodyum ve potasyum floroboratlarda susuz olarak kristallenirler. Geçiş metali floroboratlarda ise bünyelerinde farklı oranlarda su bulundurarak kristallenirler. Birçok metal floroborata aynı zamanda metanol ve etanolde çözünürdür. Gümüş ve bakır(II) floroborata dietil eter ve aromatik çözücülerde çözünürdür.

Erimiş alkali-metal ve amonyum floroboratlarda, askeri amaçlı kullanılan metal oksitler için iyi bir çözügendir. LiF ve NaBF<sub>4</sub> ün bir karışımı nükleer reaktörde soğutucu olarak ve fisyonu uğrayabilen malzemeler için bir çözügen olarak kullanılır. NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>'ün nitro bileşikler karışımları patlayıcı olarak kullanışlıdır. Alkali metal floroboratlarda ve floroborik asitler polimerizasyon reaksiyonlarında ve organik sentezde katalizör olarak kullanılırlar. Lityum floroborata lityum-sülfür pillerinde bir elektrolit olarak kullanılır. Floroboratlarda genelde tranzisyon metal kimyasında koordine olmayan anyonların gerekli olduğu yerlerde kullanılır. Tranzisyon metal floroboratlarda öncelikli kullanımı elektro kaplamalardır. Floroborata anyonu elektrokimyasal olarak inerttir ve floroboratlarda bazı çözeltileri iyi derecede iletkenidir. Floroborata çözeltilerinden kaplanan metaller arasında Cd, Cu, In, Fe, Pb, Ni, Ag, Zn ve Sn vardır [23]. Bazı önemli floroboratlarda şu şekildedir:

*Amonyum Floroborata:* Amonyum floroborata beyaz kristal yapıda olup, katı haldeki kristal yapısı NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> şeklindedir. Amonyum floroborata düşük sıcaklıklarda ortorombik, yüksek sıcaklıklarda ise kübik yapıda kristallenmektedir [35]. Amonyum floroborata ticari olarak daha çok amonyum hidroksit ve floroborik asitin reaksiyonu ile üretilir [36]. Alternatif bir diğer yöntem ise borik asit ve amonyum biflorürün reaksiyonu sonucu üretilmesidir [37]. Amonyum floroborata, alev geciktirici malzeme yapımında, metal ve lehim işlerinde, organik reaksiyonlarda katalizör olarak, mantar ve böcek ile mücadelede olmak üzere endüstrinin farklı alanlarında kullanılmaktadır.

*Potasyum Floroborata:* Potasyum floroborata, floroborik asit ve potasyum hidroksit ya da potasyum karbonatın reaksiyonundan oluşur. Potasyum floroborata zımpara taşına eklendiğinde düşük çalışma sıcaklığı sağlar [38]. Ayrıca potasyum floroborataın elektrolizi ile yüksek saflıkta elementel bor elde edilmektedir [39].

*Bakır Floroborata:* Bakır floroborata mavi kristal yapıdadır. Normal şartlar altında suda çözünebilme ve alkolde az çözünmektedir. Bakır floroborata organik sentezlerde önemli

bir yere sahiptir. Bakır floroborat açılma reaksiyonları, gem-diasetat dönüşümü ve thia-Michael reaksiyonu gibi çeşitli dönüşümlerde en çok kullanılan katalizörlerden biridir [40]. Ayrıca bakır floroborat  $\beta$ - amido ketonlar ve ketoesterleri üretmek için üç bileşik birlikteliği için (aldehitler, ketonlar yada  $\beta$ - ketoesterler ve nitriller) etkili bir katalizördür [41].

*Çinko Floroborat:* Çinko Floroborat, floroborik asit ve çinko oksitin tepkimesinden oluşan, molekül ağırlığı 238.98 g olan ve molekül formülü  $Zn(BF_4)_2$  olan bir metal floroborattır. Çinko floroborat beyaz kristal yapıdadır ve suda çözünür. Tekstil endüstrisinde çinko floroborat buruşmazlık apresi reçinelerinde kür kimyasalı olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Yapılan patent çalışmalarında buruşma geciktirici reçinelerin hazırlanmasında katalizör olarak çinko floroborat kullanılmıştır.

#### **2.4. Alev Geciktirici Malzemeler**

Yanma; ısı, oksijen ve yakıt üçlüsü bir araya geldiğinde gerçekleşen kimyasal bir olaydır. Yangının yıkıcı etkilerinden insanları ve onların malvarlıklarını korumak için yeni malzeme ve metodların geliştirilmesi zorunlu hale gelmiştir. Boya, vernik, plastik, ahşap ve kumaş gibi yanıcı maddelere yangın geciktirici katkı eklemek yangun sırasında alevlenmenin gecikmesini veya tamamen engellemesini sağlamaktadır [42]. Alevlenmeyi geciktiren, damlamayı ve duman oluşumunu önleyen ve en önemlisi de yanma esnasında açığa çıkan ısıyı etkili biçimde azaltan katkı malzemelerine ‘‘alev geciktiriciler’’ denir. Alev geciktiriciler, gaz fazında ve katı fazda gerçekleşen ve sonucunda plastiklerin alevlenme dayanımını arttıran mekanizmalara sahiptir. ‘Katı Faz Mekanizmaları’ kısaca, ısı ve kütle transferini yavaşlatan bariyer oluşumu, polimer bozunma sürecinin değişmesi ve yavaşlatılması ve yakıt derişiminin azaltılması şeklinde sıralanabilir. ‘Gaz Fazı Mekanizmaları’ ise serbest radikallerin hapsedilmesi, gaz yakıt derişiminin seyreltilmesi ve yakıtın soğutulması olarak açıklanabilir [43].

Alev geciktiricilerin, öncelikle alev geciktirme etkisine sahip olması ve içine katıldığı ana malzemenin işleme özelliklerine zarar vermemesi beklenir. Etkin bir alev geciktiricinin sahip olması gereken özellikler şunlardır [44]:

- Düşük tutuşma hızı
- Yanıcılığın şiddetini azaltma kabiliyeti
- Bozuşma esnasında yüzey alanı fazla oksitler oluşturma
- Çözünmeyen veya çok az çözünen safsızlıklar içermeme
- İnce parça boyutunda olma
- Düşük hız ve miktarda dahi duman oluşturmama
- Zehirli olmama
- Kullanılacak bileşim için özelliklerinin ve görünüşünün kabul edilebilir olması
- Ürün fiyatına etkisinin minimum olması

Piyasada çok sayıda alev geciktirici sistem mevcuttur ve genel olarak dört farklı tipe ayrılabilir [45]:

- İnorganik hidroksit içeren alev geciktiriciler
- Halojenli alev geciktiriciler
- Fosfor bazlı alev geciktiriciler
- Bor içeren alev geciktiriciler

İnorganik hidroksitler daha kolay kontrol altında tutulabilir ve daha az zehirlidirler. Alüminyum trihidroksit (AHT) en çok kullanılan inorganik hidroksit olmasına rağmen magnezyum hidroksit ( $Mg(OH)_2$ ) yüksek sıcaklıklarda kullanım için daha uygundur. AHT ve  $Mg(OH)_2$ 'in termal bozuşması ile oksit ve su oluşmaktadır. Bu endotermik proses polimer yüzeyini soğutur ve ateşin yayılmasını bir süre geciktirir. Halojenli alev geciktiriciler ise yanma prosesini kestikleri için çıkan duman miktarı artar. Bu alev geciktiriciler plastiklerin yanmasını önleyemezler fakat yangının çok büyük boyutlara gelmesini engeller, kurtarma operasyonları için zaman kazandırırılar. Bromlu ve klorlu alev geciktirici sistemler atmosfere hidrobromik veya hidroklorik asit yan ürünlerini salarlar ve bu yan ürünler koroziftir. Yangınlarda can kaybının çoğu alev geciktirici olmayan malzemeden çok zehirli yan ürünlerin etkisinden olmaktadır [44,46].

Yanmayı önlemek amacı ile eskiden beri önemli miktarda kullanılan ve halojenli polimerik maddelerde çok iyi bir yanma direnci sağlayan maddelerden biri antimon oksittir. Fakat antimon trioksit ve antimon trioksit-halojen karışımlarının, yanma esnasında zehirli duman

açığa çıkarmaları sebebiyle kullanımları yasaklama yoluna gidilmiştir. Halojenli bileşiklerin kullanımının yasaklanması, alev geciktiricilerin kombine olarak kullanımını teşvik etmiştir [47].

#### 2.4.1. Bor içeren alev geciktiriciler

Bor bileşikleri çevre dostu alev geciktirici olarak bilinmektedirler. Toksik gaz salınımına neden olmazlar. Uçuculukları düşüktür. Yanan malzemenin üzerini oksijenle temasını kesecek şekilde kaplayarak yanmayı bastırırlar. Çinko borat son yıllarda alev geciktirici olarak gittikçe artan oranlarda kullanılan borat bileşiklerindedir. Çinko boratın genel kullanım alanları şöyledir:

- Çinko boratlar, alev geciktirici, duman bastırıcı, korozyon geciktirici olarak polimerlerde ve kaplamalarda, özellikle PVC, halojenli polyester ve naylonlarda kullanılır.
- Yüksek dehidrasyon sıcaklığına (290-300°C gibi) sahip olduğu için yüksek sıcaklıklara dayanıklı plastik malzemelerin imalatında yaygın olarak kullanılır.
- Çinko boratlar, kablolarda, yanmaya dayanıklı boyalarda, kumaşlarda, elektrik/elektrotronik parçalarda, yanmaya dayanıklı halı kaplamalarda, otomobil/uçak iç aksamalarında, tekstil ve kağıt endüstrisinde kullanım alanına sahiptir.
- Diğer alev geciktiricilerle karşılaştırıldığında çok daha etkili bir duman bastırıcı olması ve diğer alev geciktiricilere göre daha ucuz olması sebebiyle, bazı alev geciktiriciler yerine tamamen olmasa bile kısmen kullanılır (örneğin  $Sb_2O_3$ 'in kullanıldığı alanlarda kullanılmaktadır).
- Son yıllarda çinko boratın, diğer alev geciktiricilerle farklı uygulamalarda kombine kullanımı gittikçe artmaktadır. Örneğin, çinko borat halojen içeren ve içermeyen sistemlerde  $Al(OH)_3$  ve  $Mg(OH)_2$  ile birlikte kullanılma özelliğine sahiptir.
- Çinko borat, alev geciktirici olarak kullanılmasının dışında, mantar ve böcek öldürücü olarak ahşap aksamaların korunmasında, bor silikat cam hammaddesi ve seramik sanayiinde ergime noktasını düşürücü (flux) olarak da kullanılabilir [47].

Çinko boratın diğer alev geciktiricilere göre birçok avantajı vardır. Çinko borat duman emisyonu azaltma yeteneğine sahiptir ve kömürleşmeyi çabuklaştırmaktadır. Boyama

(renk verme) kuvveti zayıftır. Diğer alev geciktiricilere göre daha ucuzdur. Malzemenin elektriksel özelliklerini iyileştirir. Metallerle plastikler arasında yapışma özelliğini artırır. Antimon oksidin aksine reçine tabakalarında yarı şeffaflık özelliği gösterir. Zehirli özelliğe sahip olmadığından katkı maddesi olarak ilave edilirken özel aletlere ihtiyaç yoktur [46].

Alev geciktirici özelliğe sahip bor bileşiklerinden biri de floroboratlardır. Floroboratlar ateşe dayanıklılığı artırır ve duman oluşumunu azaltır. Sentetik elyaflarda, polimerlerde ve tekstil ürünlerinde alev geciktirici olarak kullanılmaktadır [48,49].

## 2.5. Yanma Önleyici Test Metotları

Polimerlerin alevlenme dayanımı özelliklerinin belirlenmesinde üç önemli yöntem kullanılmaktadır. Bunlar;

- Limit oksijen indeksi testi (LOI)
- UL-94 alevlenme testi
- Konik kalorimetre analizleridir.

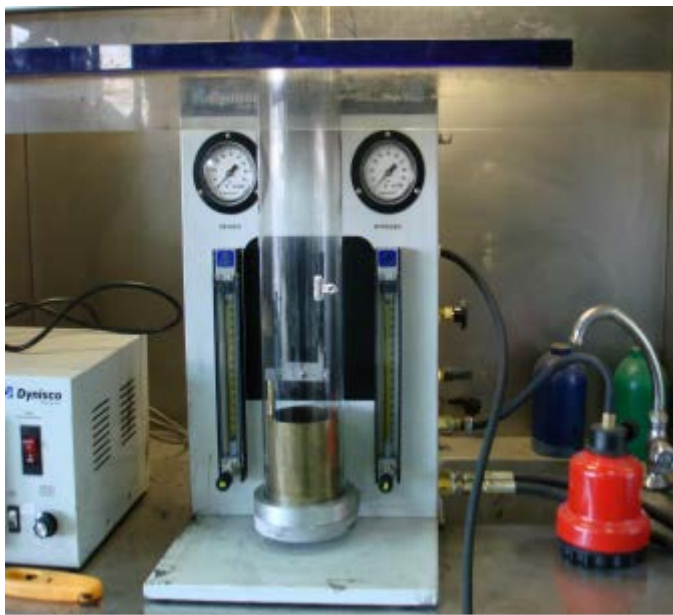
Bu testlerden UL-94 alevlenme testi ile malzemenin tutuştuktan sonra alevin çekilmesiyle devam eden yanma davranışı gözlenir ve alevlenmenin kendi kendine tamamlanması için gereken süre ölçülür. Bu test malzeme özelliğine ve istenilen uygulamaya yönelik olarak yatay veya dikey konumlandırılarak gerçekleştirilebilmektedir. Konik kalorimetre analizinde ise malzemeler, yangın koşullarına benzer bir şekilde yüksek enerjili bir kıvılcım ile ateşlenmekte ve üzerlerine doğru yayılan yüksek ısı akısı altında yakılmaktadırlar. Test sırasında “süre”, “ısı açığa çıkma hızı” ve “kütle” sürekli olarak veri toplama cihazıyla kaydedilir. Bu sayede, “ısı açığa çıkma hızı” ve “kütle kaybı hızı” zamana bağlı şekilde grafik haline getirilir [43].

### 2.5.1. Limit oksijen indeksi (LOI) test metodu

Bu testte malzemenin yanmayı sürdürmesi için gerekli minimum oksijen konsantrasyonu belirlenmekte ve bu da o malzemenin limit oksijen indeksi (LOI) değerini vermektedir.

Bu yöntem için malzemeler standartlarda belirtildiği üzere şekillendirilir ve hassas bir şekilde ayarlanabilen oksijen konsantrasyonunda tutuşturularak yanma süreleri ve alevin

ilerleme mesafeleri kaydedilerek, yanma süresi 180 saniyeden büyük veya alev ilerlemesi 50 mm'den uzun olan malzemelerin alevlendiği kabul edilir. Bu şekilde aynı malzemenin birçok numunesi üzerinde farklı oksijen konsantrasyonlarında test gerçekleştirilerek değerler kaydedilir ve istatistiksel yöntemle LOI değeri oldukça düşük standart sapmayla bulunur [43]. Yüksek LOI değeri standart atmosfer ortamlarında o malzemenin daha zor yanma karakteristiğine sahip olduğunu göstermektedir. LOI değeri 25'ten büyük olan materyal havada genelde kendiliğinden sönmekte; 25'ten küçük olan ise çok kolay yanmaktadırlar [45].



Resim 2.1. LOI test cihazı

## 2.6. Literatür Araştırması

Bakır floroborat organik reaksiyonlar için en kullanışlı katalizörlerden biridir. Normal şartlar altında stabildir ve mavi kristal haldedir. Bakır(II) floroborat ( $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ ) suda kolaylıkla çözülmesine karşın alkolde az miktarda çözünür [41].

Graham ve diğerleri (2006) yüksek verimde epoksi eldesi için, Meinwald çevrilme reaksiyonlarında bakır tetrafloroboratu katalizör olarak kullanmışlardır. Meinwald reaksiyonları karbonil bileşikleri içermektedir ve karbonil bileşikleri üretmek için epoksitlerin yeniden düzenlenmesi gerekmektedir. Bu işlem sanayi proseslerinde verimi artırmıştır. Burada, ürünün belirlenmesinde kritik olarak bazı faktörler tanımlanmıştır. Bu

reaksiyonlardaki solventlerin, epoksideki yerleşkesi Lewis yapısına bağlıdır ve daha çok seçicilik gösteren ürünler geliştirilmiştir. Bakır tetrafloroborat Meinwald'ın yeniden düzenlenmesinde, yüksek verimli ve hafif reaksiyon altında epoksilerin karbonil bileşiklerine dönüşmesinde etkili bir katalizördür [50].

Kamal ve diğerleri (2005), Bakır(II) tetrafloroborat'ın aminlerdeki epoksitler tarafından halka açılması ile katalizörlenmesini araştırmışlardır. Bakır(II) tetrafloroborat verimli seçici bir amin epoksit tarafından açılması ile yapılmaktadır. Bu reaksiyon aromatik ve alifatik amin ile, solvent içermeyen koşullar altında, yüksek verimde iyi bir şekilde çalışmaktadır. b-Amino alkol, çok sayıda biyolojik olarak aktif, doğal ve kiral yardımcıları içeren sentetik ürünlerin sentezinde önemlidir. Epoksitlerin aminolysisinde, bileşiklerin hazırlanması için, en yaygın olarak kullanılan, pratik bir yöntemdir. Son yıllarda, farklı aminlerdeki epoksitlerin halkalarının açılması üzerindeki çalışmalara yoğun ilgi gösterilmektedir. Oda sıcaklığında gerçekleşen, epoksilerin halka açılma reaksiyonlarındaki, eksiklerin giderilmesi için, havadaki çeşitli, hassas katalizörler literatürde tarif edilmiştir. Çok yakın zamanda, solvent içermeyen koşullar altında epoksitlerin, halka açılması tepkimelerini içeren raporlar tanımlanmıştır. Bu raporlarda, daha önceki çalışmaların devamı niteliğinde, solvent içermeyen koşullarda, farklı aminler ile  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  'ın epoksit açılmasında etkili, pratik ve kolay bir yöntem olduğu yer almaktadır. Son zamanlarda,  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , fenol ve tiyollerin asetilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır [51].

Kamal ve diğerleri (2007), Bakır(II)tetrafloroboratu, 3,4-dihydropyrimidin-2(1H) sentezinde solvent içermeyen koşullarda, hafif ve etkili bir katalizör görevi için kullanmıştır. Son yıllarda ilaç ve terapötik olayların önemli hale gelmesinden dolayı dihydropyrimidinones sentezi çok önem kazanmıştır. Dihydropyrimidinones antibakteriyel, antiviral ve anti-enflamatuar dışında antitumour antidiyabetik ajanlar olarak kullanılmaktadır Dihydropyrimidinones sentezinde, solvent içermeyen bir metodoloji geliştirmek için, hafif ve verimli bir katalizör olan  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  % 5 mol oranında kullanılmıştır. Bu katalizör çok düşük miktarda zehirleyici, ucuz ve proses için yüksek bir kararlılığa sahiptir [52].

Kumar ve diğerleri (2005), bakır(II) tetrafluoroboratu, asetal oluşumu için, yüksek verimli yeni bir katalizör olarak kullanmıştır. Piyasada bulunan bakır(II)tetrafluoroborat hidratları,

yüksek verimli aldehitlerden dimetil/dietil asetal oluşumu için ve trimetil/triethyl orthoformate'ın keton reaksiyonları ile oda sıcaklığında ve kısa bir sürede son derece etkili bir katalizör olduğu tespit edilmiştir. Bu reaksiyon, elektrofilik aldehit/keton ile solvent içermeyen koşullar altında yürütülmüştür. Benzaldehit gibi zayıf elektrofilik aldehit veya ketonlar için ilgili alkol çözücü olarak kullanılmıştır [40].

Yadav ve diğerleri (2008) Bakır(II) tetrafluoroboratu, b-acetamido ketonlarının hızlı sentezlerinde ve üç bileşenli ketoester reaksiyonlarında, hafif ve çok yönlü bir katalizör olarak kullanılmıştır. Acetamido keton ve ketoesterler çeşitli üç bileşenli aromatik aldehitler, enol fonksiyonuna dönen ketonlar veya  $\beta$ - ketoesterler, nitriller varlığında, % 10 mol Bakır(II)tetrafloroborat katalizörlüğünde yüksek verim altında hazırlanmıştır. Molce %10'luk  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$  çözeltisi, hafif koşullar altında, üç bileşenli reaksiyonlarda asetonitril yürütmek için uygun bir tepkime ortamını sağlar. Çok bileşenli reaksiyonlar, organik sentezlerde, en kullanışlı sentetik dönüşümü sağlarlar. Ayrıca, eczacılıkta geniş kullanım alanları mevcuttur. Herhangi bir ara izolasyon olmadan, tek bir adımda, yeni bağlar oluşturulması adımıyla, yararlı ürünler sağlar. Böylece reaksiyon süresi azalır ve hammadde ve enerji sağlar.  $\beta$  - asetamido karbonil bileşikler, eczacılıkta, 1,3-aminoalkollerin, antibiyotik nikkomycin veya neopolyoximesin hazırlanmasında çok sayıda değerli ve önemli bileşikler içerir [41].

Aydın (2015) yaptığı çalışmada mekanokimyasal ve yaş yöntemle çinko floroborat sentezlemiş ve çinko floroboratın alev geciktirici özelliğini incelemiştir. Optimum sentez parametrelerinde %98 saflıkta ürün elde etmiştir. Çinko floroborat katkılı kumaşın LOI değeri %55 in üzerinde bulunmuştur. Bu da çinko floroboratın etkin bir alev geciktirici özelliğe sahip olduğunu göstermektedir [45].

Pujala ve diğerleri (2011) stiren oksidin anilinle reaksiyonunda, metal floroboratlara katalizör olarak kullanılarak bölgesel seçicilikleri karşılaştırmışlardır. En etkili ve stereo seçiciliği en yüksek olan metal floroboratın  $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  olduğu bulunmuştur. Katalizör verimliliğini sırası ile:  $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \gg \text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} > \text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \gg \text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{LiBF}_4$  şeklinde bulunmuştur [53].

Ayar (2007) yaptığı çalışmada yaş metotta çinko oksit ve borik asit kullanarak sulu çinko borat, kuru metotta ise elementel çinko ve bor oksit kullanarak susuz çinko borat

bileşiklerini üretmiştir. Ürettiği çinkoboratarların, yüksek sıcaklıkta pigment olarak kullanılabilirliklerini inceleyerek elde ettiği ürünleri alkid esaslı boyalar ile katkılandırmış ve bu ürünün 400 °C' ye kadar yanmadığını tespit etmiştir [13].

Okasha ve diğerleri (2017), % 80 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15% -NaF-5% CaF<sub>2</sub> içeren floroborat cam bardak numuneleri, farklı miktarlarda CoO (0.2, 2, 3 ağırlık % 'si) içerecek şekilde ,eritme tavlama tekniği ile hazırlamışlardır ve numuneleri UV-VIS-NIR ve FTIR spektrometresi kullanarak karakterize etmişlerdir. Sonuçlarla numunelerin optik özelliklerinin cam matrisindeki Co içeriğine bağlı olduğunu göstermişlerdir. Optik absorpsiyon ve transmittans spektrumu, cam matrisinde CoO'nun birleşmesini doğrulamıştır. CoO'nun varlığı cam numunelerindeki bantları çözmeye ve arttırmaya yol açmıştır [54].

Anjaiah ve diğerleri (2015), bileşimi 20PbF<sub>2</sub>+10Li<sub>2</sub>O+5CaO+5ZnO+59B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+1Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olan (burada mol% 'de Ln= Sm, Eu ve Dy) lantanid katkılı kurşun lityum kalsiyum çinko floroborat camlarını (LLCZFB: Ln), geleneksel eriyik söndürme tekniği ile hazırlamışlardır. Bu camların amorf doğasını X ışını difraksiyon çalışmaları ile teyit etmişlerdir. Cam geçiş sıcaklıklarını (T<sub>g</sub>) DSC ile analiz etmişlerdir. Camın yapısını ve spektroskopik özelliklerini, optik absorpsiyon, titreşim ve floresans spektrumunu kullanarak araştırmışlardır.FT-IR spektrumları ve Raman spektrumu, BO<sub>3</sub>, BO<sub>4</sub> ve çapraz bağlanmayan oksijen varlığını ortaya çıkarmaktadır.Judd-Ofelt yoğunluk parametrelerini  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda= 2, 4, 6$ ) absorpsiyon bantlarının spektral yoğunluklarından belirlemişlerdir. Bu parametreleri, nadir toprak iyonlarının çeşitli uyarılmış lüminesan halleri için radyasyon geçiş olasılığı (A<sub>R</sub>), radyasyon ömrü zamanı ( $\tau_R$ ) ve dallanma oranı ( $\beta_R$ ) gibi radyasyon parametrelerini hesaplamak için kullanmışlardır [55].

Wagh ve diğerleri ( 2016 ), gama ışınlarının Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılı kurşun floroborat camları üzerinde farklı fiziksel, yapısal, optik, ısıl, mekanik ve morfolojik özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılı kurşun floroborat camlarının UV-VIS-NIR absorpsiyon spektrumu ile optik olarak aktif Eu<sup>3+</sup> atomlarının elektronik geçişleri görülmüştür. Eu<sup>3+</sup> atomlarındaki artış ile emilim doruklarındaki artışın, aynı şekilde modifikasyona uğradığı belirlenmiştir. Eg değerinin Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konsantrasyonunun artmasıyla arttığı ve ışınlama sonrası ortalama bağ enerjisinin arttığı tespit edilmiştir [56].

Ibrahim ve diğeri ( 2016 ), lityum floroborat camlara  $NdF_3$  ekleyerek camların optik spektrumlarını incelemiştir. Katkısız lityum floroborat camlar ve  $NdF_3$  katkılı lityum floroborat camlar 8 Mrad ' lık gama ışınlarına tabi tutulmuştur. Karakterizasyon çalışmasında FTIR cihazı kullanılmıştır. Dolaylı ve doğrudan oluşan optik özelliklerini değerlendirmek için UV-Vis emilimi spektrumu kullanılmıştır. Optik spektral analiz sonucu, iz bırakmayan lityum floroborat camın, iz element demir içeren iyonların bir basitlik oluşturması nedeniyle güçlü UV absorpsiyon bantları sergilediği ve  $NdF_3$  ün verilmesi üzerine  $Nd^{3+}$  iyonlarına bağlı ekstra karakteristik görünür bantların tanımlandığı görülmüştür. Gama ışınlanması, oluşturulan pozitif delik kusuru nedeniyle fotokimyasal reaksiyonlara bağlı olarak ekstra UV bantlarına ve geniş bir görünür banda neden olduğu görülmüştür. Hesaplanan optik enerji boşluğu verilerinin, daha fazla  $Nd^{3+}$  iyonu ve gama ışını ışınlanması ile azaldığı gözlenmiştir [57].

Prajnashree ve diğeri (2013) praseodyum oksit katkılı çinko floroborat camlarını incelemişler ve karakterizasyon çalışmalarını yapmışlardır. Bu camların yoğunlukları, kırılma indeksleri, dielektrik sabitleri, yarıçapları, salınım mukavemetleri incelenmiştir ve bu parametreler konsantrasyona bağlı olarak hesaplanmıştır [58].

Literatürde bakır floroborat sentezine ve alev geciktirici özelliğinin incelenmesine dair bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu yönüyle bu tez çalışmasının literatüre katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve KARAKTERİSTİK ANALİZ YÖNTEMLERİ

Bakır Floroborat, mekanokimyasal ve yaş yöntem olmak üzere 2 farklı yöntemle üretilmiştir.

#### 3.1. Mekanokimyasal Yöntemle Üretim

*Mekanokimyasal yöntem* : Mekanokimyasal yöntem, katı durumda yer değiştirmenin mekanik olarak aktif hale gelmesi, homojen dağılımın sağlanması, istenilen boyut dağılımının elde edilmesi için bilyalı değirmen ile gerçekleştirilen bir yöntemdir.

Mekanokimyasal proses ;

- Basit
- Çevreci
- Düşük maliyetli

bir teknolojidir [59]. Mekanokimyasal reaksiyon kuvvetli mekanik kuvvet uygulanarak malzemenin bozunmasına ve farklı yapıların oluşmasına neden olan bir prosesdir. Öğütme prosesi boyunca bilyelerin çarpışması bilyelerden hammaddelere enerji transferinde önemli bir rol oynar. Bilyelerden mekanik enerjinin transferi sonrasında, hammaddelerin partikülleri parçalanır. Böylece partikül boyutu küçülür ve spesifik alan ve yüzey enerjisi artar. Çarpışma nedeniyle bu mekanik etkiler önemli yapısal değişikliklere hatta kimyasal reaksiyonlara neden olur bu da mekanokimyasal reaksiyonlar olarak adlandırılır. Bir başka deyişle mekanokimyasal yöntem, bir değirmen veya öğütücü yardımıyla hammaddenin öğütücü ortam (inert veya hava) ve bilya varlığında mekanik bir etki sonucunda istenilen mikro yapı, tane boyutu ve içeriğe dönüşmesi işlemidir. Bu metot ilk olarak 1966 yılında John Benjamin ve arkadaşları tarafından International Nickel Company (INCO) Paul D. Merica araştırma laboratuvarında geliştirilmiştir. Benjamin tarafından geliştirilen bu süreç, "öğütme / karıştırma" olarak adlandırılmasına rağmen INCO'nun patent avukatı Ewan C. MacQueen, ilk patent başvurusundaki işlemi tanımlamak için 'mekanik alaşımlama' terimini yaratmıştır ve bu terim günümüzde de literatürde bu şekilde kullanılmaya devam etmektedir [60].

Mekanokimyasal prosesin önemli nitelikleri aşağıda belirtilmiştir.

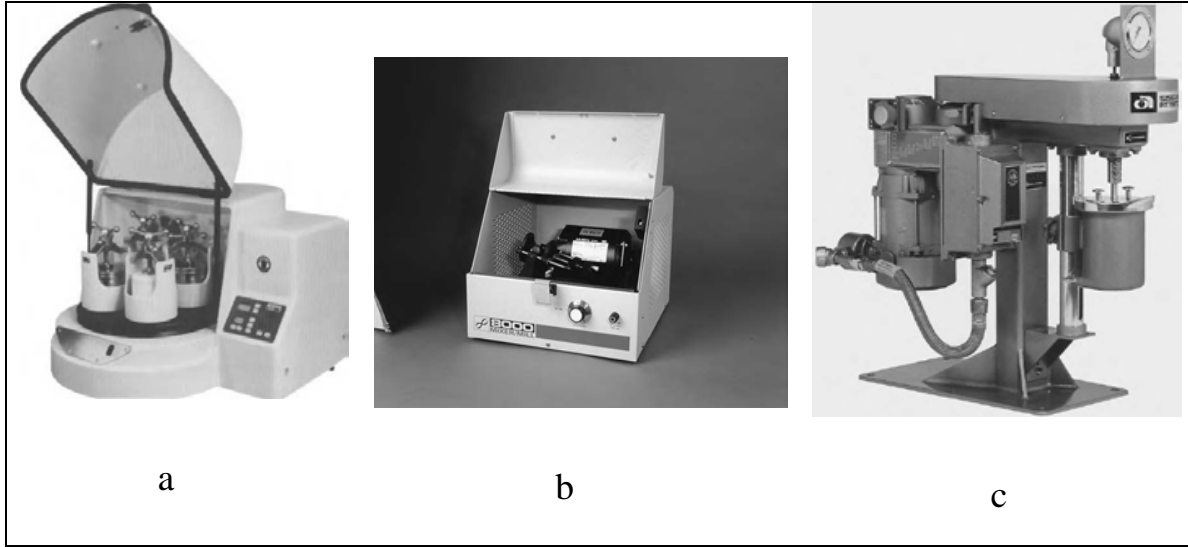
- Elde edilen tane boyutunun nanometre boyutunun altında olması mümkündür.
- Homojen boyut dağılımı sağlanarak malzemenin her bölgesi aynı aktiflikte olabilir.
- Amorf (camsı) fazlarının geliştirilerek kimyasalların reaksiyona yatkınlıkları arttırılabilir.
- Öğütme süresine bağlı olarak sinterleme sıcaklığını önemli ölçüde düşürülebilir.
- Oda sıcaklığında kendiliğinden gerçekleşmesi mümkündür.
- Ekonomiktir ve uygulaması kolay bir yöntemdir.

Mekanokimyasal yöntem işlemi doğru oranda tozların karıştırılmasıyla başlar ve orta şiddetli öğütme ile değirmen içerisinde genellikle çelik bilyalar vasıtasıyla öğütülür. Bu karışım arzu edilen kararlı hale ulaşana kadar öğütülmektedir [61].

Mekanik alaşımlama işlemi kompleks bir prosestir ve bu nedenle istenilen ürün fazı ve / veya mikroyapıyı elde etmek için birçok parametrenin optimizasyonunu içerir. Mekanokimyasal sentezin önemli işlem parametrelerini şu şekilde sıralayabiliriz:

- |  |                           |
|--|---------------------------|
| • Öğütme cihaz tipi  | • Öğütme süresi           |
| • Öğütme kabı  | • Bilye/toz ağırlık oranı |
| • Öğütme hızı  | • Öğütme atmosferi        |
| • Başlangıç malzemesinin tipi, boyutu ve tane boyut dağılımı | • Öğütme sıcaklığı        |

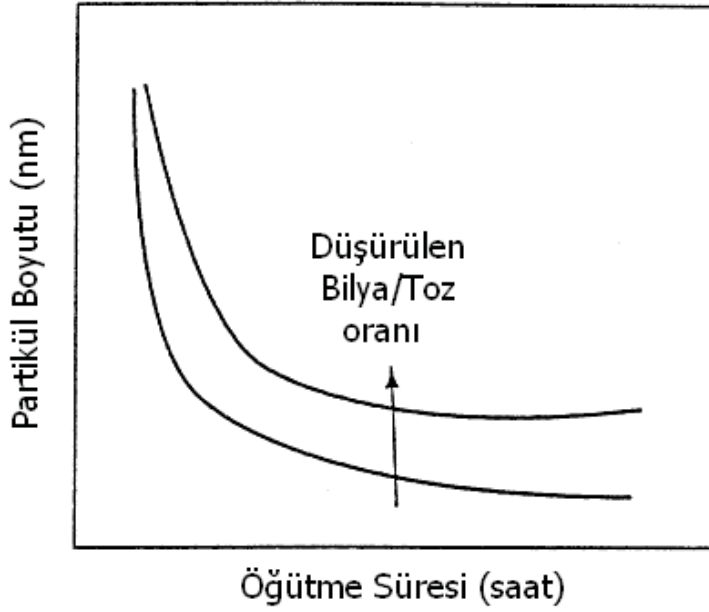
Öğütme cihaz tipi mekanokimyasal yöntemde önemli bir parametredir. Bu öğütücüler kapasiteleri, çalışma hızları, öğütme sıcaklığının değiştirilerek prosesin kontrol edilebilirliği ve toz kontaminasyonunu en aza indirme derecesine göre farklılık gösterirler. Genel olarak öğütücüler; çalkalayıcı tip (Spex), gezegensel tip ve atritor tip olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Toz türüne, toz miktarına ve gerekli nihai yapısına bağlı olarak, uygun bir öğütücü seçilebilir. Bununla birlikte, en yaygın olarak, SPEX çalkalayıcı değirmenleri kullanılmaktadır. Kullanılan öğütücü türleri Resim 3.1'de gösterilmektedir [60].



Resim 3.1. Laboratuvar ölçekli öğütücüler a) Gezegenel tip, b) Spex tip, c) Atritör tip

Mekanokimyasal yöntemde öğütme süresi en önemli parametredir. Normal şartlarda süre, toz parçacıklarının kırılma ve soğuk kaynağı arasında kararlı bir durumun olduğu periyod olarak seçilir. Gerekli görülen süre, kullanılan değirmen türüne, öğütücü devrine, bilya/toz oranına ve öğütme sıcaklığına bağlı olarak değişir. Sürenin seçilmesi, bahsedilen parametrelerin kombinasyonuna ve toz sistemine bağlıdır. Fakat toz gerekenden daha uzun süre öğütülürse, kontaminasyon seviyesi artmakta ve istenmeyen bazı fazlar oluşmaktadır. Bu nedenle, tozun sadece gerekli süre boyunca öğütülmesi ve uzun süre kullanılmaması tercih edilir.

Bilye/toz oranı da önemli parametrelerden biridir. Bu oran farklı araştırmacılar tarafından 1:1 kadar düşük bir değerden 220:1 gibi yüksek değere kadar çalışılmıştır. Genel olarak SPEX değirmeni gibi laboratuvar ölçekli küçük kapasiteli bir değirmende bu oran 10:1 olarak kullanılmaktadır. Ancak, öğütme atritör gibi büyük kapasiteli bir değirmende gerçekleştirildiğinde, 50:1'e hatta 100: 1'e kadar yüksek bir bilye/toz oranı kullanılabilir. Şekil 3.1'de bilya toz oranının partikül boyutuna etkisi görülmektedir. Bilye miktarı artırıldıkça, daha küçük boyutlarda toz elde edilmektedir. Ancak istenmeyen kirlenmelerden dolayı, bu oranın optimize edilmesi gerekir [60].



Şekil 3.1 Öğütme süresi-partikül boyutu değişimi grafiği [60]

Öğütme hızı diğer bir önemli parametredir. Öğütücü hızı ne kadar yüksek olursa toza enerji girişinin de yüksek olacağı açıktır. Fakat değirmenin tipine bağlı olarak uygulanabilecek en yüksek öğütme hızına belirli sınırlamalar getirilmiştir. Klasik bir bilyeli değirmende dönüş hızını artırmak, topların hareket hızını artırır. Kritik bir hızda, toplar öğütme kabının iç duvarlarına tutunur ve diğer darbe kuvvetlerinin uygulaması için yere düşmezler. Bu nedenle maksimum hız, bu kritik değerin hemen altında olmalıdır. Böylelikle bilyeler maksimum çarpışma enerjisi üretmek için maksimum yükseklikten düşeceklerdir. Yüksek öğütme hızının yarattığı diğer bir durum yüksek hızlarda öğütme kabının sıcaklığının yüksek bir değere ulaşmasıdır. Bu tozların homojenleştirilmesi veya alaşım haline gelmesini sağlamak için bazı durumlarda avantajlı olabilir. Ancak, bazı durumlarda sıcaklıktaki bu artış bir dezavantajdır çünkü artan sıcaklık dönüşüm işlemini hızlandırır ve bu durum oluşan ürünlerin ayrışmasına veya yarı kararlı diğer fazların oluşmasına neden olabilir. Buna ek olarak yüksek sıcaklık tozlardaki kirliliğin artmasına neden olabilir [60].

Öğütme kabı olarak kullanılan malzeme seçimi de önemli bir parametredir. Öğütücü bilyeler kabın iç çeperlerine çarparak aşındırdığından ve ayrıca iç çeperlerden kopan parçalar tozun kimyasal kompozisyonunu değiştirdiğinden ve kirlettiğinden dolayı öğütücü kabı seçimine dikkat edilmesi gerekir. Öğütme kabı yapımında kullanılan malzemeler; sertleştirilmiş çelik, takım çeliği, sertleştirilmiş krom çeliği, temperlenmiş çelik, paslanmaz

çelik, tungsten karbür (WC)-kobalt (Co), WC kaplı çelik ve yatak çeliği gibi aşınmaya karşı dayanıklı malzemelerdir. Öğütme kabının yapımında kullanılan malzeme kadar kabın şekli ve özellikle kabın iç dizaynı da önemlidir. Hem düz kenarlı hem de yuvarlak kenarlı öğütme kapları kullanılmaktadır [45].

Yapılan çalışmada mekanokimyasal yöntemle bakır floroborat ( $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ ) elde edilmesi amaçlanmıştır. Elementel bor ve bakır florür farklı parametreler denenerek reaksiyona sokulmuştur. Mekanokimyasal yöntemle bakır floroborat üretiminde gerçekleşen reaksiyon Eş. 3.1’de verilmiştir.



Reaksiyonda kullanılan bakır(II) florür, Sigma-Aldrich marka olup %99,99 saflıktadır. Reaktiflerden diğeri olan elementel bor ise Merck marka ve %99,9 saflıktadır.

Farklı mol oranlarında reaksiyona girecek olan bakır florür ve elementel borun muhafazası ve ölçümleri Glove-Box ile argon atmosferinde alınmıştır. Kullanılan Glove-Box LABstar, MBRAUN marka olup Resim 3.2’de gösterilmiştir.



Resim 3.2. LABstar, MBRAUN marka Glove-Box cihazı

Belirlenen miktarlarda alınan reaktanlar 8000-D Mixer Mill marka Speks tipi değirmende reaksiyona sokulmak üzere çelik reaksiyon haznesine konulmuştur. Bilyalı değirmende kullanılacak olan bilyalar bilya/toz kütle oranı 4:1 olacak şekilde kullanılmıştır. Homojen bir karıştırma sağlanması ve reaksiyon sırasında ölü alanların önlenmesi amacıyla üç farklı boy büyüklükte (büyük, orta ve küçük) bilya kullanılmıştır. 1000 devir/dakika hızla çalışabilen bilyeli değirmen iki adet paslanmaz çelik reaksiyon haznesine sahip olup Resim 3.3'de gösterilmiştir.



Resim 3.3. Speks (8000-D Mixer Mill) ve paslanmaz çelik reaksiyon hazneleri

Bakır florür ve bor elementlerinin farklı stokiometrik oranlarda bilyalı değirmende mekanokimyasal reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Optimum mol oranı belirlendikten sonra ise reaksiyon için süre optimizasyonu yapılmıştır. Üretilen Bakır Floroboratin karakterizasyon çalışmalarında Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektrum ve  $\text{BF}_4^-$  iyon seçici elektrot kullanılmıştır.

#### Bakır floroborat üretiminde stokiometrik mol oranı belirlenmesi

Mekanokimyasal yöntemle bakır floroborat üretiminde gerçekleşen reaksiyon Eşitlik 3.1'de gösterildiği gibidir. Bu reaksiyona göre B/ $\text{CuF}_2$  mol oranı 0,45; 0,55; 0,65; 0,75; 0,85; 1 ve süre 1000 dakika olacak şekilde elementel bor ve bakır florür reaksiyona sokulmuş bakır floroborat üretilmiştir.

#### Bakır floroborat üretiminde süre optimizasyonu

Kullanılacak olan B/ $\text{CuF}_2$  oranı belirlendikten sonra hazırlanan bor ve bakır florür karışımı 1000, 1500, 2000 dakika boyunca bilyalı değirmende öğütülerek süre optimizasyonu yapılmıştır.

### 3.2. Yaş Yöntemle Üretim

Yapılan çalışmada reaktant olarak bakır(II) oksit (CuO) ve floroborik asit (HBF<sub>4</sub>) kullanılarak yaş yöntemle bakır floroborat elde edilmiş olup reaksiyon Eş 3.2'de verilmiştir.



Reaksiyonda kullanılan bakır(II) oksit, Sigma-Aldrich marka olup %99,9 saflıktadır. Reaktiflerden diğeri olan floroborik asit ise Sigma-Aldrich marka ve %50 saflıktadır.

Floroborik asidin cam yüzeylerde aşındırıcı özelliğinden dolayı deneyler teflon reaktörde gerçekleşmiştir. Teflon reaktöre belirli bir miktar floroborik asit konulup manyetik karıştırıcılı bir ısıtıcı üzerine yerleştirilmiştir. Daha sonra manyetik ısıtıcının sıcaklığı ve karıştırıcının hızı ayarlanmıştır. İstenilen sıcaklığa gelindikten sonra ortama bakır oksit eklenerek reaksiyon süresi başlatılmıştır. Deney süresi sonunda sistem kapatılmıştır ve soğumaya bırakılmıştır. Deneyler, farklı stokiyometrik oranlar, farklı sıcaklıklar ve farklı sürelerde yapılarak, karakterizasyon çalışmaları için optimum mol oranı, optimum sıcaklık ve optimum süre belirlenmiştir. Daha sonra optimum koşullarda üretilen bakır floroborat için LOI değeri belirlenmiştir.

#### Yaş yöntemle bakır floroborat sentezinde stokiyometrik oran belirlenmesi

Eş. 3.2' de verilen reaksiyona göre CuO/HBF<sub>4</sub> mol oranı 1:1; 1:1,5; 1:1,7 ve 1:2 olacak şekilde bakır oksit ve floroborik asit 50 °C'de sabit şartlarda reaksiyona sokulmuş olup reaksiyon gerçekleştirilmiştir. 150 dakika boyunca gerçekleşen reaksiyonlarda elde edilen maddeler süzülüp kurutulmuştur. Üretilen bakır floroboratın karakterizasyon çalışmaları BF<sub>4</sub><sup>-</sup> iyon seçici elektrot ve FT-IR cihazı ile yapılmıştır.

#### Yaş yöntemle bakır floroborat sentezinde sıcaklık optimizasyonunu

Optimum mol oranı belirlendikten sonra 25 °C, 50 °C, 70 °C, 90°C, 100°C'deki sıcaklıklar için deneylere devam edilmiştir.

### Yaş yöntemle bakır floroborat üretiminde süre optimizasyonunun yapılması

Bakır oksit ve floroborik asit reaktantları reaksiyona sokulduktan sonra 30, 60, 75, 90, 100, 120. dakikalarda Floroborat iyon seçici elektrodu yardımıyla çözeltilerden alınan numunelerin konsantrasyonu iyon metrede okunmuş ve konsantrasyonun sabitlendiği sürede reaksiyonun tamamlandığı belirlenmiştir.

### **3.3 Karakteristik Analiz Yöntemleri**

#### **3.3.1 Fourier transform infrared (FT-IR) spektrum**

FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) katı, sıvı veya gaz numunelerden, kızılötesi (infrared) spektrumu elde edilen bir tekniktir. FT-IR spektrometre cihazları ile aynı anda geniş bir spektrum aralığında spektral veriler almak mümkündür. Bu teknik ile organik veya inorganik yapıdaki katı, sıvı ve gaz örneklerin, IR aktif molekül özellikleri kullanılarak kalitatif ve kantitatif analizlerini çok hızlı bir şekilde yapmak mümkündür [62].

FT - IR sadece mikrobiyal hücrelerin tanımlanmasında (fenotip, tür, alt-tür, patojenite, direnç vb.) değil aynı zamanda makromoleküllerin yapısal analizinde de kullanılmaktadır [63]. Geniş spektrum elde edildiği için uygulama alanları (gıda, tarım, tıp, biyomedikal uygulamalar, kimya) geniştir [64]. Örneğe zarar vermeden ve hızlı sonuç elde edilir [65]. FT-IR spektroskopisi doğrudan ve geri dönüşlü bir yöntemdir. Az miktarda örnek kısa sürede sonuç vermektedir [66]. FT - IR spektroskopisinin en önemli dezavantajı ise suyun kızılötesi dalga boyunda kuvvetli bir sinyal vermek suretiyle FT - IR spektrumunda baskın olması ve biyolojik sistemlerde başta protein bantları olmak üzere bazı bantları maskeleyesidir. Su ile oluşan bu etkileşimi ve kısıtlamayı önleyebilmek için örnek hazırlama sırasında su yerine döteryum oksit (D<sub>2</sub>O) kullanılabilir ya da örnekler kuru halde incelenebilir.

Deneyler sonucunda FT-IR analizleri Jasco FT-IR-480+ cihazı ile yapılmıştır. FT-IR analizi için sentezlenen katı numuneler uygun oranlarda toz KBr ile karıştırılarak pelletler hazırlanmıştır. Pelletler hazırlanırken preste 7 tona çıkılmış, mevcut kalıbı ile 16 mm çaplı silindirik pelletler hazırlanmıştır (Resim 3.4).



Resim 3.4. Pellet hazırlarken kullanılan ekipmanlar( presleme cihazı, pres kalıbı)

Ölçümler  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında,  $16\text{ cm}^{-1}$  çözünürlükte gerçekleştirilmiştir. Elde edilen FT-IR grafiklerinden numunelerin bağ yapıları hakkında bilgi edinilmiştir. Deneysel çalışmada kullanılan FT-IR cihazı Resim 3.5' de gösterilmiştir.



Resim 3.5. FT-IR spektrometre

### 3.3.2 Floroborat ( $\text{BF}_4^-$ ) iyon seçici elektrot

Spesifik iyon elektrodu (SIE) olarak da bilinen bir iyon seçici elektrot, bir çözeltide çözülmüş spesifik bir iyonun aktivitesini elektrik potansiyeline dönüştüren bir dönüştürücü ( veya sensör ) dür. Gerilim, teorik olarak Nernst denklemine göre iyonik aktivitenin logaritmasına bağlıdır. İyon seçici elektrotlar, analitik kimya ve biyokimyasal / biyofiziksel araştırmalarda kullanılır ve burada sulu bir solüsyonda iyonik konsantrasyon

ölçümleri gereklidir [67]. Cam, katı hal, sıvı bazlı ve bileşik elektrot olmak üzere dört temel iyon seçici membran kullanılmaktadır.

BF<sub>4</sub><sup>-</sup> iyon seçici elektrotlar iyon sıvı membran elektrot grubuna girer. Sıvı membran elektrotların BF<sub>4</sub><sup>-</sup> için konsantrasyon aralığı 1 ile 7 x 10<sup>-6</sup> M' dır [68].

İyon seçici elektrotlar atık ve doğal sulardaki CN, F, Cl, NO<sub>3</sub> gibi bileşikleri tayin etmede, tıp alanında, dişteki F miktarının belirlenmesinde, eczacılıkta, farmakolojik preparatların tayininde, şampuanların pH tayininde kullanılmaktadır.

Deneyle sonucunda floroborat konsantrasyonunu belirlemek amacıyla Mettler Toledo S220 iyon metre ve DX287 BF<sub>4</sub><sup>-</sup> iyon seçici elektrot kullanılmıştır. İyon metrede okunan değer çözeltide bulunan BF<sub>4</sub><sup>-</sup> konsantrasyonudur. İyon metre ile karakterizasyon çalışması yapılmıştır. Mettler toledo S220 iyon metre Resim 3.6'da gösterilmiştir.



Resim 3.6. İyon metre, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> iyon seçici elektrot ve referans elektrot

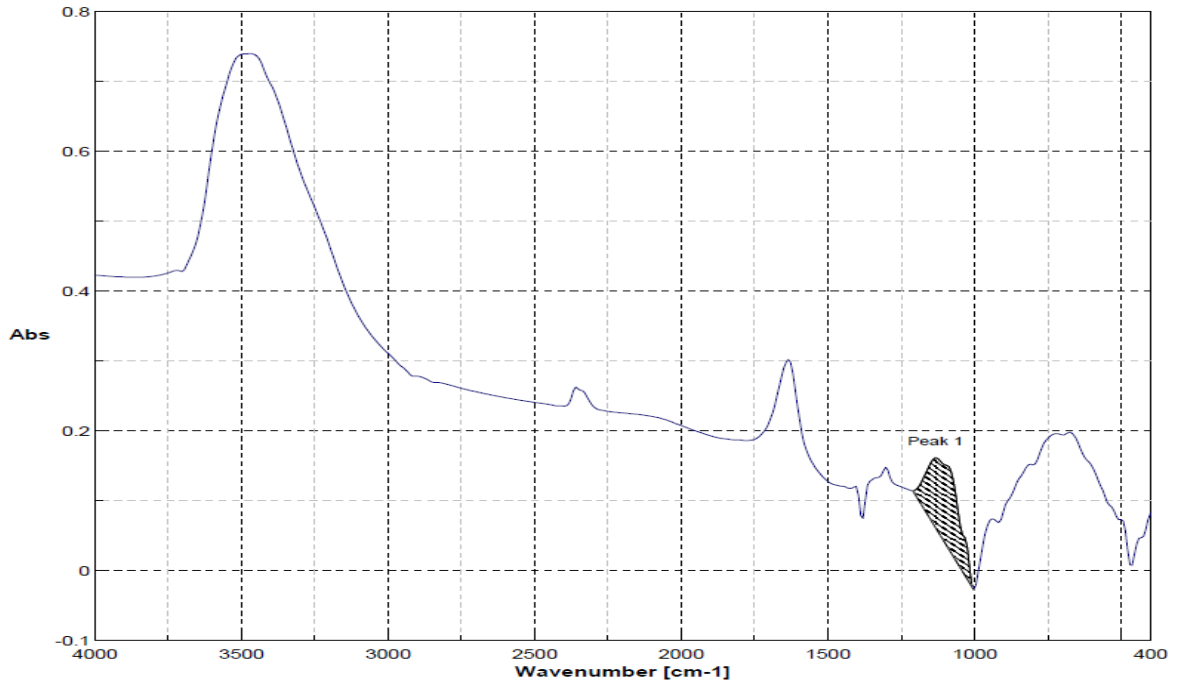
## 4. DENEYSEL SONUÇLAR

### 4.1. Mekanokimyasal Yöntemle Üretim Sonuçlarının İncelenmesi

#### 4.1.1. Fourier transform infrared spektrumu (FT-IR) sonuçlarının incelenmesi

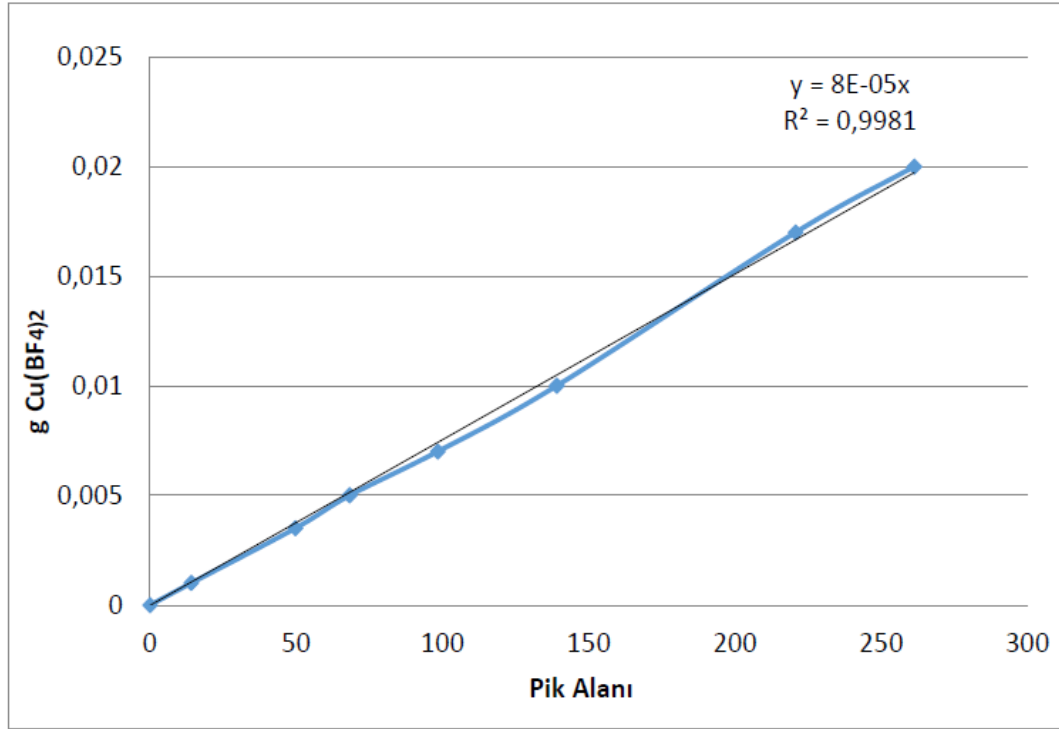
B-F bağının karakteristik FTIR absorpsiyon bandının literatürden  $1000-1100\text{ cm}^{-1}$  aralığında olduğu belirlenmiştir [69]. Sigma-aldrich marka ticari bakır floroborattan 0,001, 0,0035, 0,005, 0,007, 0,01, 0,017 ve 0,02 g kullanılarak  $1000-1100\text{ cm}^{-1}$  absorpsiyon bandında çıkan pik alanı için kalibrasyon değerleri bulunmuştur. FTIR için pelletler ;  $m_{\text{KBr}} + m_{\text{Cu}(\text{BF}_4)_2} = 0.5\text{ g}$  olacak şekilde hazırlanmıştır.

Örnek olarak; toplam pellet 0,5 g olacak şekilde 0,001 g  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$  ve 0,499 g KBr kullanılarak hazırlanan pelletin FT-IR spektrumunda  $1000-1100\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki pikin alanı 14,0488 bulunmuştur. Bu pelletin FTIR spektrumu Şekil 4.1’de ki gibidir.



Şekil 4.1. 0,001 g ticari  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$  ‘ nin FTIR spektrumunda seçilen pik alanı

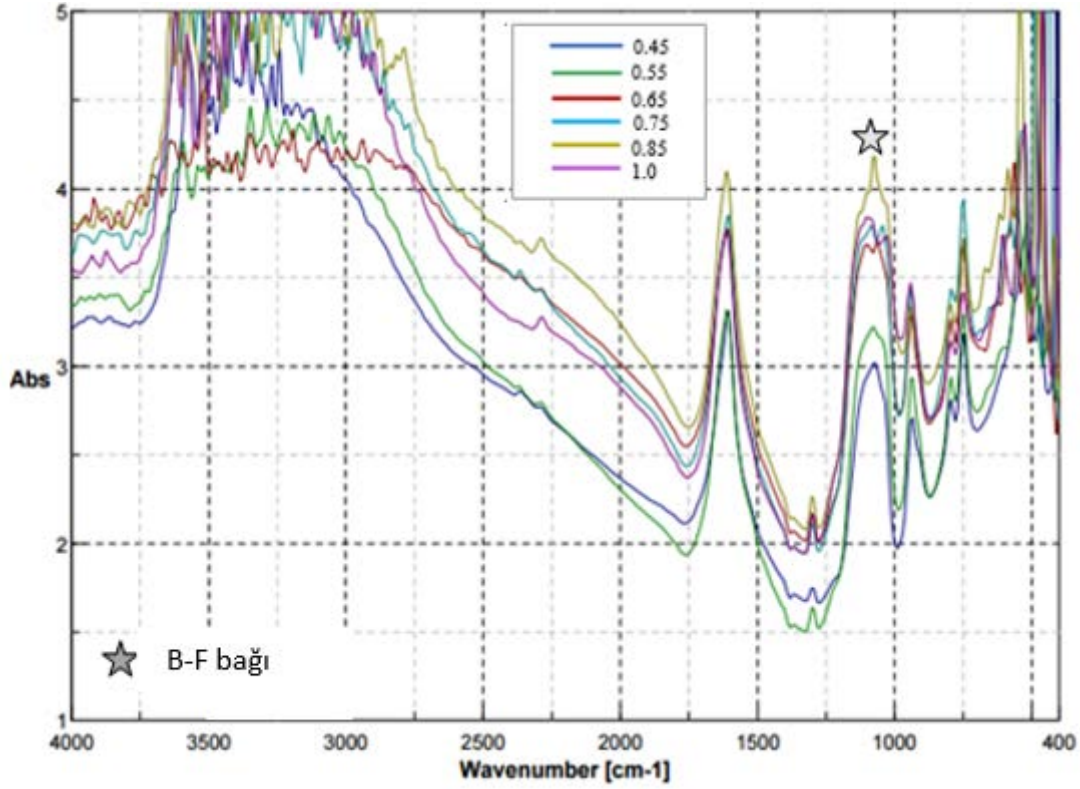
Hazırlanan diğer pelletlerin FTIR spektrumları Ek-1’de verilmiştir. Kullanılan ticari bakır floroborat miktarlarına karşılık elde edilen pik alanları grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.2’de görülen kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur.



Şekil 4.2. Ticari bakır floroborat kalibrasyon grafiği

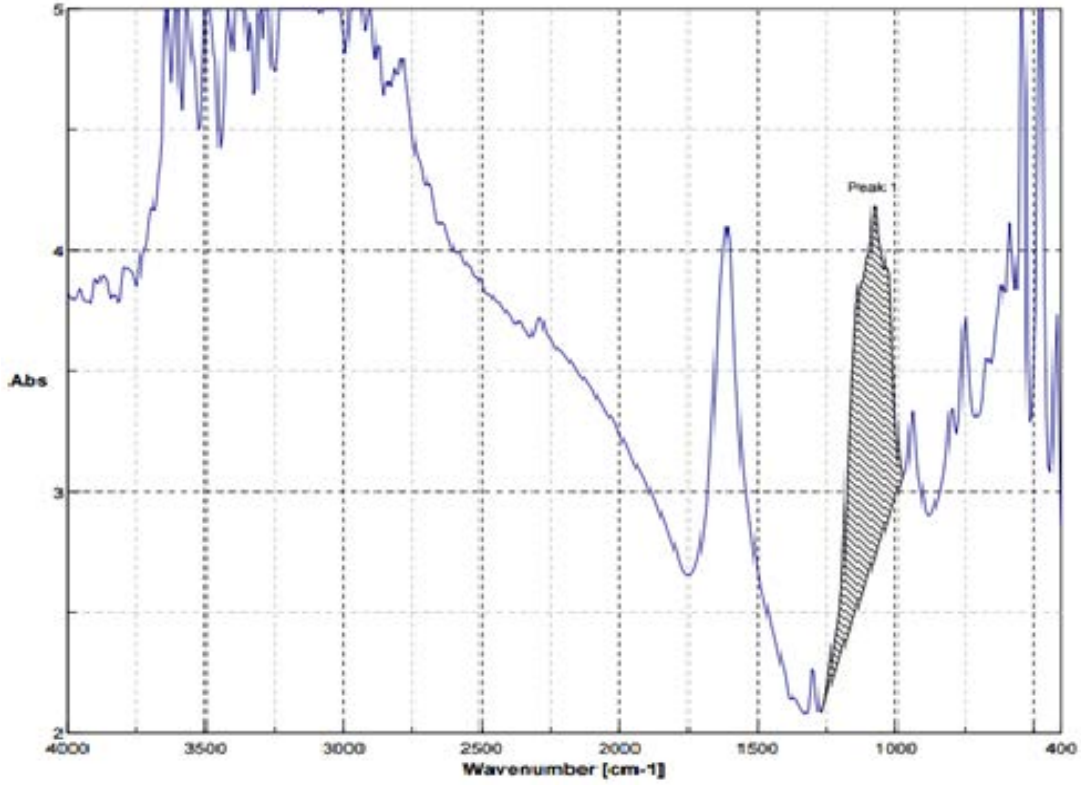
#### *Mol oranı etkisi*

Üretilecek olan  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$  için reaktantların (B/CuF<sub>2</sub>) stokiyometrik oranını belirleyebilmek için öncelikle mol oranı 0,45; 0,55; 0,65; 0,75; 0,85; 1 olan numuneler hazırlanılarak bilyalı değirmende 1000 dakika öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Numuneler FT-IR analizi yapılarak pik şiddetleri incelenmiştir. Bu numunelerin FT-IR spektrumları Ek-2’de verilmiştir. Pik şiddetlerinin daha net görülebilmesi için hazırlanmış numunelerinin toplu haldeki FT-IR spektrumları Şekil 4.3’deki gibidir.



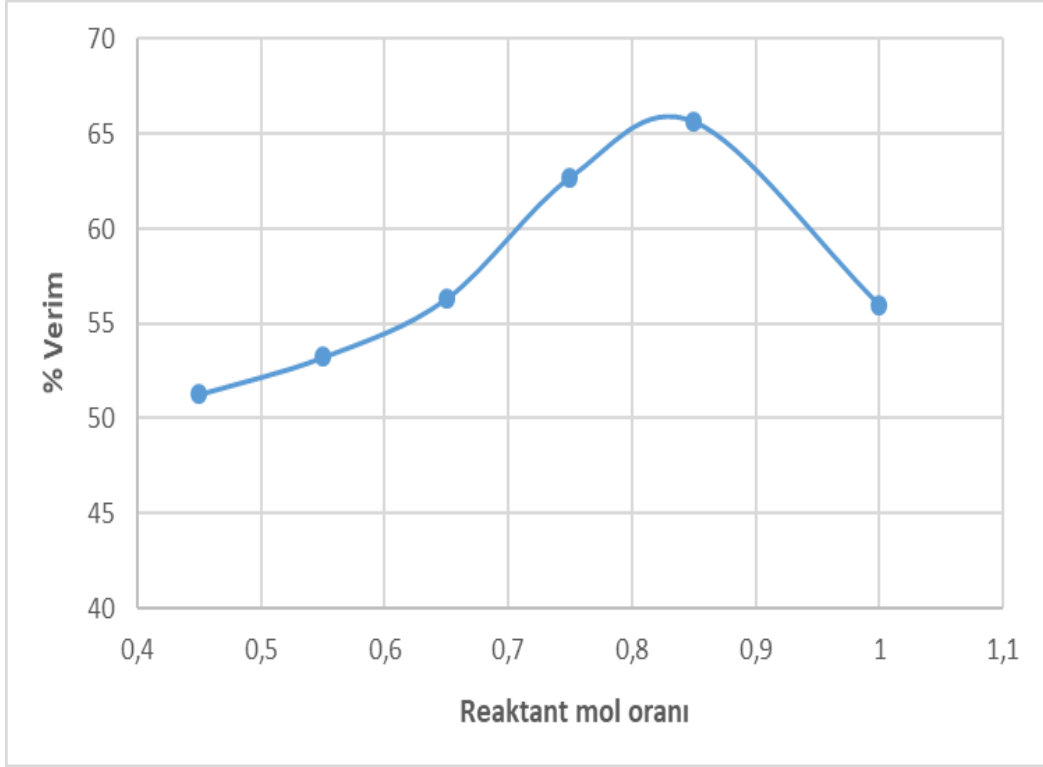
Şekil 4.3. Farklı B/CuF<sub>2</sub> mol oranlarına sahip numunelerin FT-IR spektrumları

En şiddetli pik, B/CuF<sub>2</sub> mol oranı 0,85 olan numunede gözlemlenmiştir. Bu numunenin pik alanı 215,898 olarak bulunmuştur. B/CuF<sub>2</sub> mol oranı 0,85 olan Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> FTIR spektrumu Şekil 4.4' de gösterilmiştir



Şekil 4.4. B/CuF<sub>2</sub> mol oranı 0,85 olan numune için FTIR spektrumu

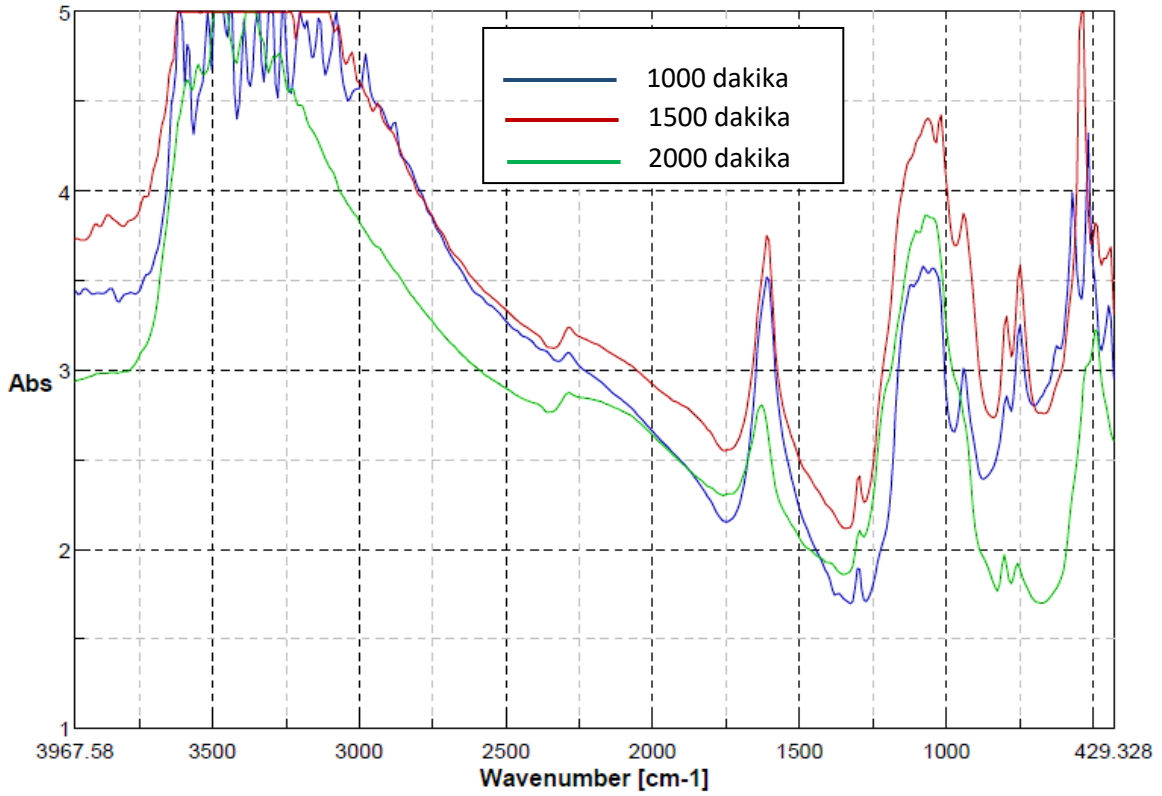
Kalibrasyon grafiği kullanılarak farklı mol oranları için hesaplanan verim miktarlarına göre optimum mol oranının 0,85 olduğu saptanmıştır. Bu sebeple süre optimizasyonu çalışmasına mol oranının 0,85 olduğu numune kullanılarak devam edilmiştir. Mol oranı-verim grafiği Şekil 4.5'te verilmiştir. B/CuF<sub>2</sub> stokiyometrik oranı 0,85 olan numune için verim %64,62 bulunmuştur.



Şekil 4.5. Verimin mol oranı ile değişimi

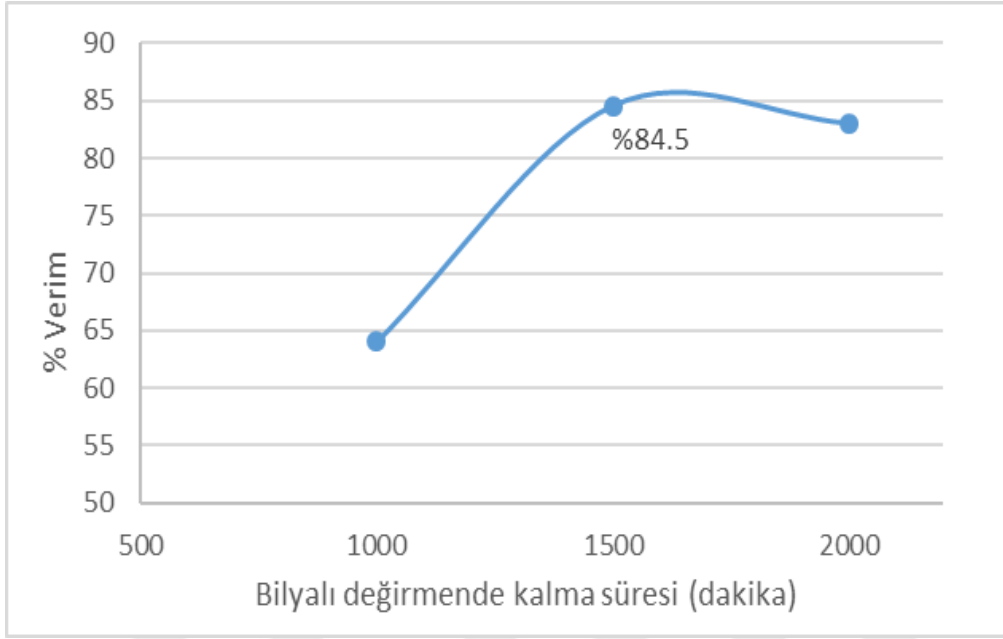
#### *Bilyalı değirmende kalma süresi*

Kullanılacak olan B/CuF<sub>2</sub> oranı 0,85 olarak belirlendikten sonra hazırlanan bor ve bakır florür karışımı 1500 ve 2000 dakika boyunca bilyalı değirmende öğütülerek süre optimizasyonu yapılmıştır. Yapılan çalışmanın sonucunda elde edilen FTIR spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. Farklı öğütme sürelerinde elde edilen FT-IR spektrumları

Süre optimizasyonu çalışması sonucu en şiddetli pike öğütme süresi 1500 dakika olduğu zaman rastlanmıştır. 1500 dakikaya kadar pik alanlarında artış gözlenirken daha sonra düşüş gözlemlenmiştir ve daha yüksek sürelerde çalışılmaya gerek duyulmamıştır. Kalibrasyon grafiği kullanılarak farklı öğütme süreleri için hesaplanan verim miktarlarına göre de optimum sürenin 1500 dakika olduğu saptanmıştır. Şekil 4.7’de verimin öğütme süresi ile değişim grafiği verilmiştir.



Şekil 4.7. Verimin öğütme süresi ile değişimi

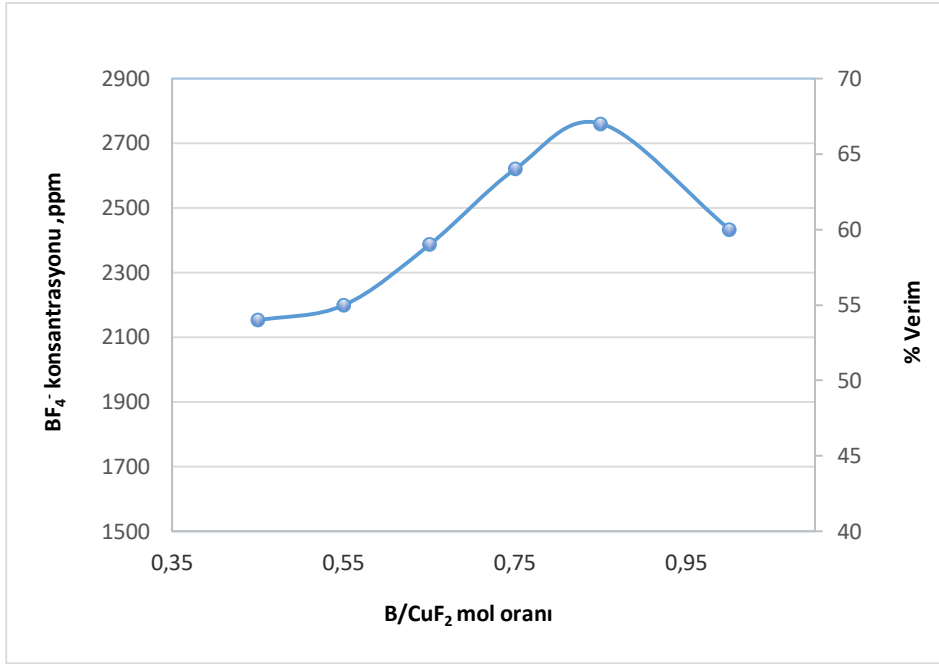
B/CuF<sub>2</sub> stokiyometrik oranı 0,85; öğütme süre 1500 dakika olan numune için verim %84,5 bulunmuştur.

#### 4.1.2. BF<sub>4</sub><sup>-</sup> iyon seçici elektrot sonuçlarının incelenmesi

Bilyalı değirmende gerçekleştirilen mekanokimyasal reaksiyon sonucu üretilen maddelerden bir miktar alınıp suya eklenerek BF<sub>4</sub><sup>-</sup> iyon seçici elektrot ile ölçümler yapılmıştır. Suda çözünürlük farkından yararlanılarak Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> suda çözülmüştür ve BF<sub>4</sub><sup>-</sup> iyon seçici elektrot yardımıyla su içindeki BF<sub>4</sub><sup>-</sup> iyonunun konsantrasyonu belirlenmiştir.

##### *Mol oranı etkisi*

Reaksiyon sonucu elde edilen numunelerden 0,5 gram numune 50 ml suya eklenmiştir. Elde edilen çözeltinin BF<sub>4</sub><sup>-</sup> elektrot yardımı ile floroborat iyonu konsantrasyonu ölçülmüştür. Çizelge 4.8' de elementel bor ve bakır florürün farklı mol oranlarında 1000 dakika öğütme yapılarak elde edilmiş numunelerin iyon metrede okunan BF<sub>4</sub><sup>-</sup> derişimlerinin verim değerleriyle karşılaştırılması verilmiştir.

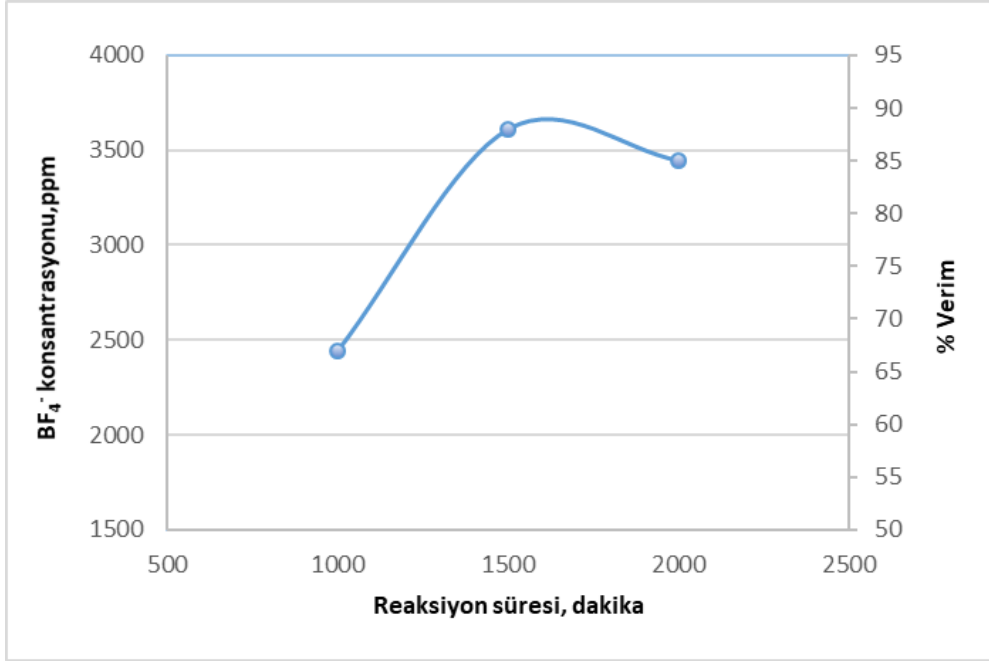


Şekil 4.8. Farklı reaktant mol oranlarının BF<sub>4</sub><sup>-</sup> iyon konsantrasyonu ve verime etkisi

Şekil 4.8'de görüldüğü üzere mol oranı arttıkça verimin arttığı; en yüksek verimin 0,85 değerinde elde edildiği, optimum değerden sonra verimin azaldığı görülmektedir. Floroborat iyonu konsantrasyonu da verimle orantılı olarak değişmektedir.

#### *Öğütme süresi etkisi*

Optimum mol oranında farklı öğütme sürelerinde elde edilen numunelerin eşit konsantrasyonda çözeltileri hazırlanarak BF<sub>4</sub><sup>-</sup> seçici elektrot yardımı ile ppm cinsinden floroborat iyonu konsantrasyonları ölçülmüştür. Reaksiyon kinetiğine göre oluşması beklenen miktar baz alınarak verim hesaplanmıştır. Reaksiyon süresinin BF<sub>4</sub><sup>-</sup> konsantrasyonu ve verim üzerindeki etkisi Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. Farklı reaksiyon süresinin BF<sub>4</sub><sup>-</sup> iyon konsantrasyonu ve verime etkisi

Şekil 4.9’da görüldüğü üzere 1500 dakika öğütme süresi optimum değerdir. Süre arttıkça verimde çok büyük bir değişme görülmemekle birlikte bir düşüş söz konusudur.

## 4.2 Yaş Yöntemle Üretim Sonuçlarının İncelenmesi

### 4.2.1. BF<sub>4</sub><sup>-</sup> iyon seçici elektrot sonuçlarının incelenmesi

Yaş metotta, bakır oksit ve floroborik asit reaksiyona sokulmuş, ürün FTIR ve BF<sub>4</sub><sup>-</sup> iyon seçici elektrot yardımıyla analiz edilerek en yüksek bakır floroborat miktarını veren parametreler belirlenmiştir. Bakır oksit (CuO) ve floroborik asitin (HBF<sub>4</sub>) reaktant olarak kullanıldığı yöntemin reaksiyonu Eş. 3.2’de verilmiştir. Yapılan deneyler ise Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Bakır floroborat sentezinde kullanılan reaksiyon şartları

Deney Grubu	$n_{\text{HBF}_4} / n_{\text{CuO}}$	Sıcaklık (°C)	Karıştırma Hızı (rpm)	Süre (dk)
1	1/1	50	400	150
2	1,5/1	50	400	150
3	1,7/1	25, 50, 70, 90, 100	400	150
4	2/1	50	400	150

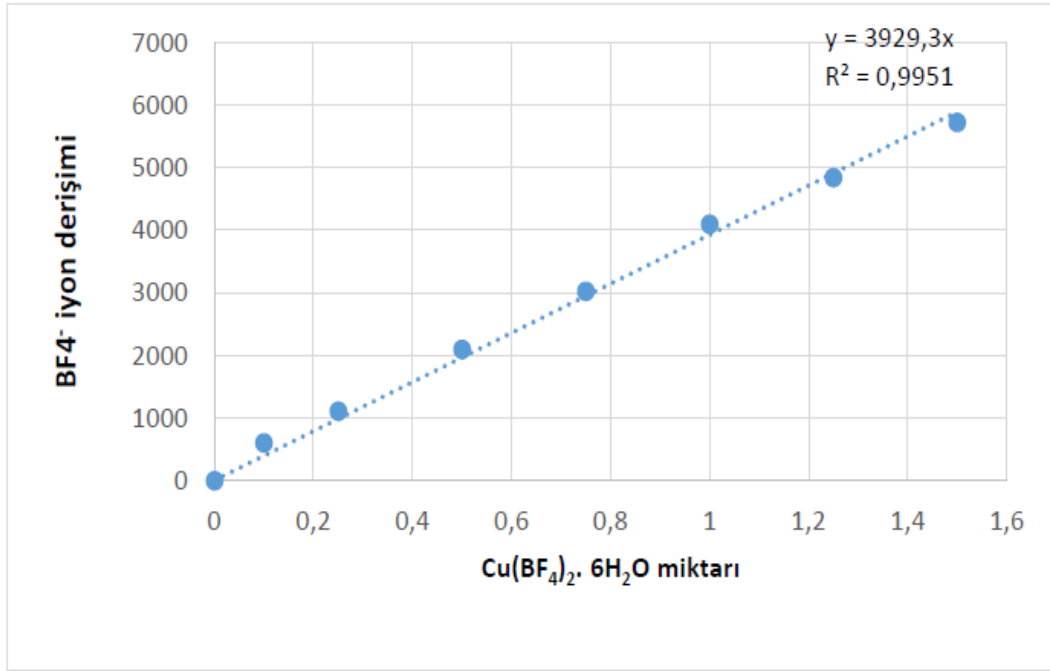
Yapılan deneylerde reaksiyonun ilerleyişi  $\text{BF}_4^-$  iyon derişimi ölçülerek yapılmıştır. Floroborat iyon seçici elektrodun kalibrasyonu için Sigma Aldrich marka sodyum floroborat ( $\text{NaBF}_4$ ) kullanılmıştır. İlk olarak 1000 ppm olarak hazırlanan stok çözeltisinden daha sonra 10 ppm, 100 ppm ve 1000 ppm lik belirli miktar çözeltiler hazırlanmış ve floroborat elektrodunun kalibrasyonu yapılmıştır.

Sigma-Aldrich marka  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dan farklı miktarlarda alınarak 100 ml'lik çözeltiler hazırlanmıştır.  $\text{BF}_4^-$  iyon seçici elektrot ile yapılan ölçümler Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. İyon metrede okunan  $\text{BF}_4^-$  derişimleri

$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ miktarı, g	0,1	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5
İyon metrede okunan değer, ppm	603,2	1109	2095	3026	4101	4839	5722

İyon metrede okunan  $\text{BF}_4^-$  derişimleriyle oluşturulan kalibrasyon grafiği ise Şekil 4.10'da verilmiştir.



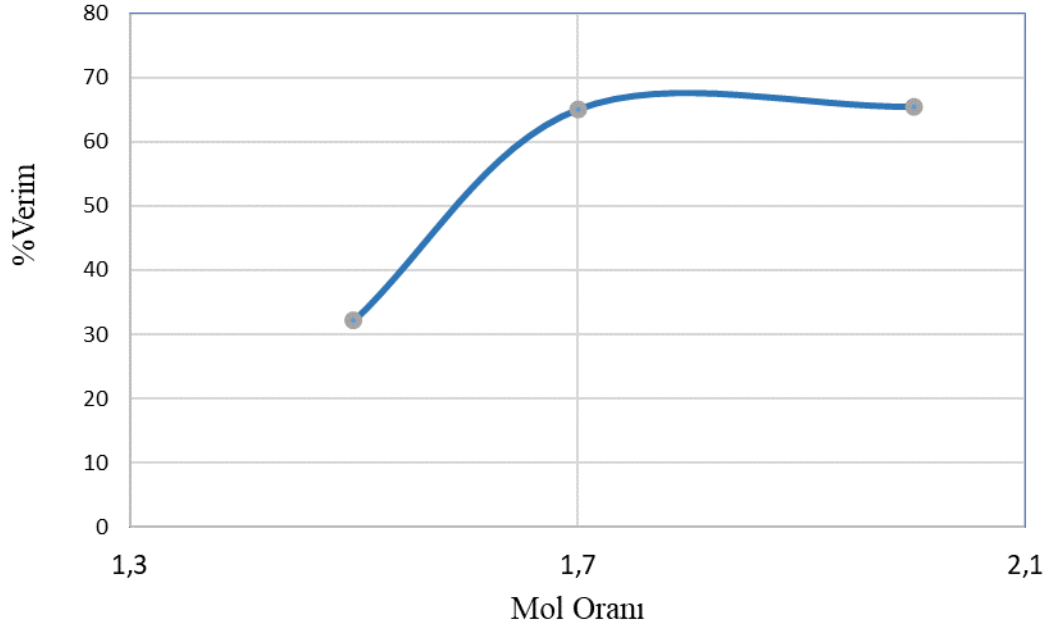
Şekil 4.10. Sigma-Aldrich marka bakır floroboratu iyon seçici elektrot ölçümleriyle oluşturulan kalibrasyon grafiği

#### Mol oranının etkisi

Bakır floroborat sentezinde optimum mol oranını belirlemek için, 50 °C ve 400 rpm'de  $\text{nHBF}_4/\text{nCuO}$  oranının, 1:1, 1,5:1, 1,7:1, 2:1 olduğu durumlarda çalışılmıştır.  $\text{nHBF}_4/\text{nCuO}$  oranının 1:1 olduğu durumda bakır oksit çökerek, çözeltide kristalin oluşmadığı gözlemlenmiştir. Diğer mol oranlarında ise kristal elde edilmiştir.

Farklı oranlarda elde edilen kristallerin verimleri Eş 4.1 kullanılarak hesaplanmış ve Şekil 4.11'deki mol oranı-verim grafiği elde edilmiştir.

$$\% \text{Verim} = \frac{\text{Üretilen bakır floroborat miktarı, g}}{\text{Maksimum üretilebilecek bakır floroborat miktarı, g}} * 100 \quad (4.1)$$

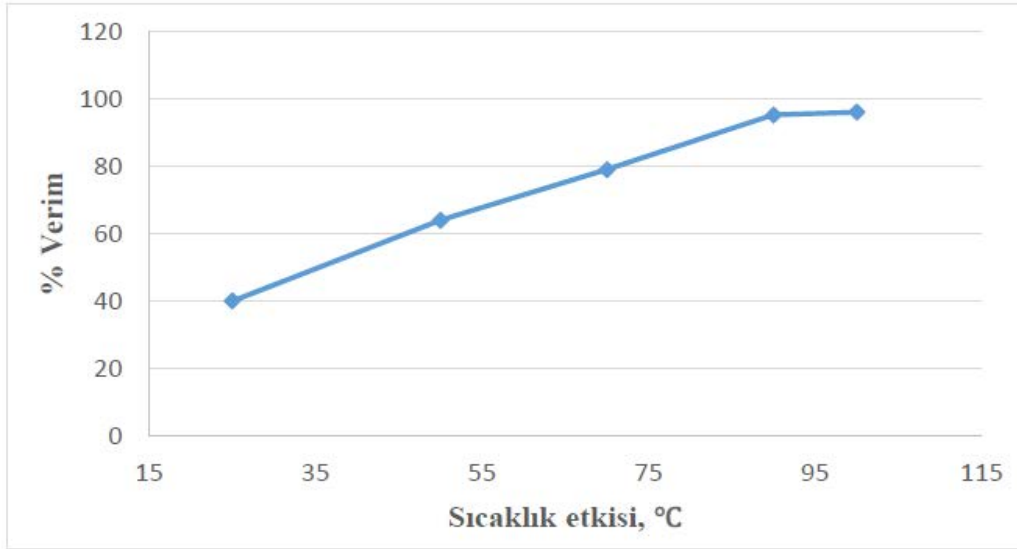


Şekil 4.11. HBF<sub>4</sub>/ CuO mol oranının verime etkisi

Şekil 4.11’de görüldüğü gibi HBF<sub>4</sub>/ CuO mol oranının 1,7:1 ve 2:1 olduğu durumlarda elde edilen kristallerin verimleri hemen hemen aynıdır. Optimum mol oranı 1,7 olarak gözlemlenmiştir. Daha sonra yapılan deneylerde, n<sub>HBF<sub>4</sub></sub>/n<sub>CuO</sub> oranı 1,7 olarak alınmıştır.

#### *Sıcaklık etkisi*

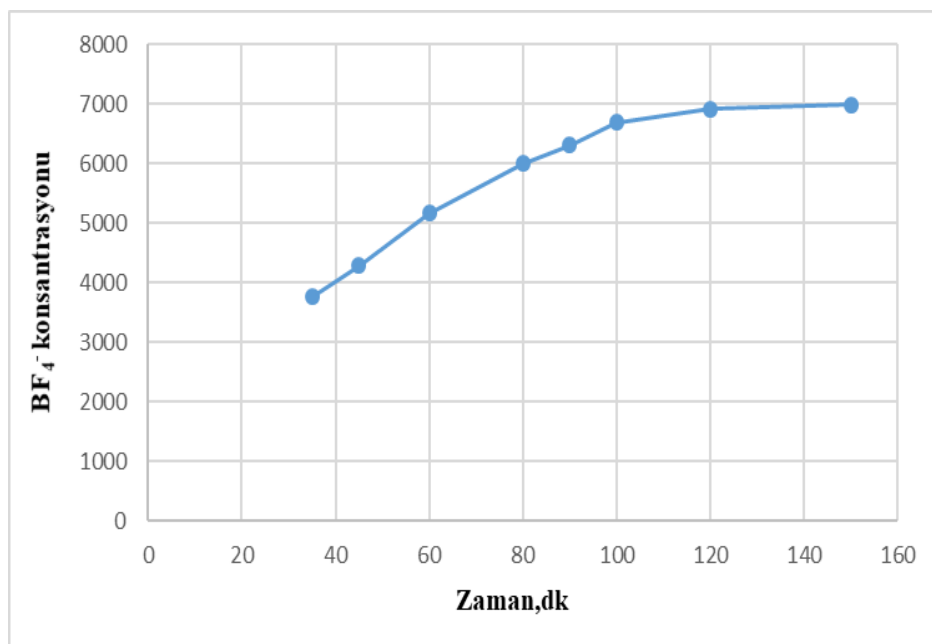
Farklı sıcaklıklarda ( 25 °C, 50 °C, 70 °C, 90 °C, 100 °C) ve n<sub>HBF<sub>4</sub></sub>/n<sub>CuO</sub> mol oranı 1,7 olduğu durumda reaksiyon gerçekleşmiştir ve sıcaklığın verime olan etkisi incelenmiştir. Şekil 4.12’de sıcaklık etkisi-verim grafiği verilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi optimum sıcaklık 90 °C olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.12. Sıcaklık etkisi-verim grafiği

#### Süre etkisi

$n_{\text{HBF}_4}/n_{\text{CuO}}$  oranı 1,7 ve 90 °C sıcaklık şartlarında çalışıldığında belli aralıklarla karışımdan 1 ml numune alınmış ve 100 ml ye seyreltilmiştir.  $\text{BF}_4^-$  iyon seçici elektrot yardımı ile iyon metrede  $\text{BF}_4^-$  konsantrasyonu okunmuştur.  $\text{BF}_4^-$  konsantrasyonu 120. dakikadan sonra yaklaşık aynı değerde kaldığı gözlenmiştir.  $\text{HBF}_4/\text{CuO}$  mol oranının 1,7 olduğu durumda konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi Şekil 4.13’de verilmiştir.



Şekil 4.13. Süreye bağlı konsantrasyon değişimi ( $n_{\text{HBF}_4}/n_{\text{CuO}}$ ):1,7/1; sıcaklık 90 °C

### Saflık yüzdesi

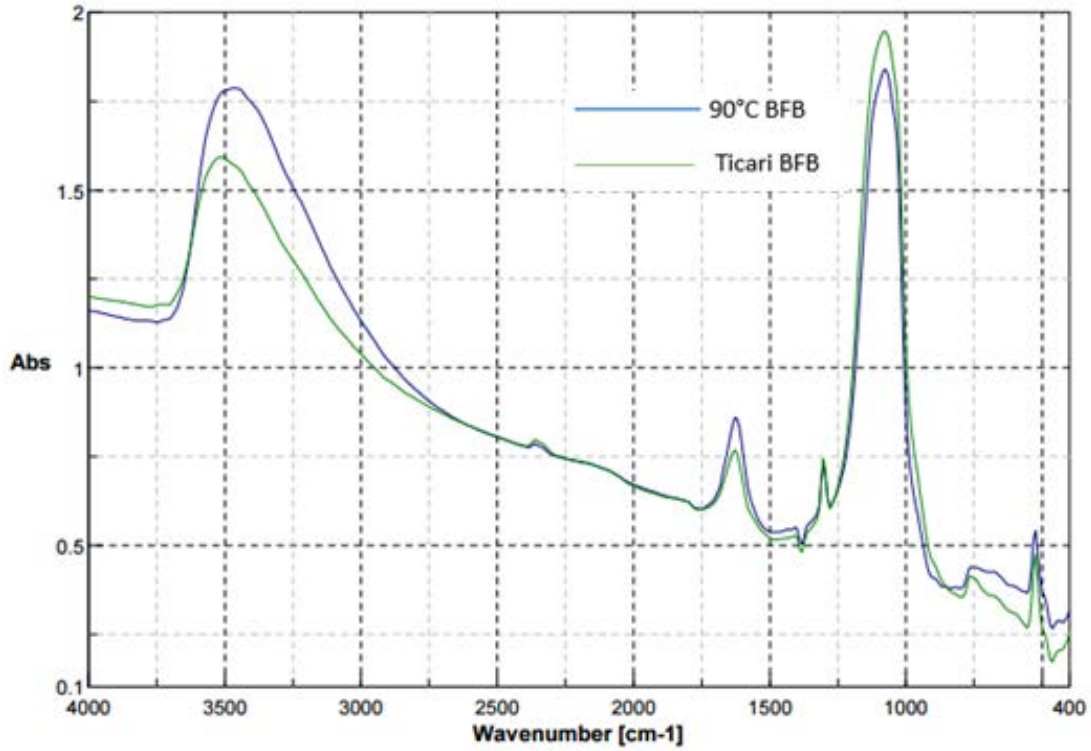
Bakır floroborat sentezinde elde edilen kristallerden bir miktar alınarak, çözelti haline getirilmiştir.  $\text{BF}_4^-$  iyon seçici elektrotla ölçüm yapılmış ve iyon metrede  $\text{BF}_4^-$  konsantrasyonu okunmuştur. Sigma Aldrich marka teknik  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$  için oluşturulan kalibrasyon grafiğinden % saflığa geçilmiştir. Optimum şartlarda üretilen bakır floroborattan ( $n_{\text{HBF}_4}/n_{\text{CuO}} = 1,7$ ;  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ; 120 dk) alınan 1,25 g madde 100 ml suda çözülmüştür. İyon metrede okunan değer 4634 ppm 'dir. Şekil 4.10'daki kalibrasyon grafiği kullanılarak, % 97 saflıkta bakır floroborat üretimi gerçekleştirilmiştir. Resim 4.1'de üretilen bakır floroborat kristalleri gösterilmektedir.



Resim 4.1. Üretilen  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$  kristalleri

#### **4.2.2. Fourier transform infrared spektrumu (FT-IR) sonuçlarının incelenmesi**

$\text{HBF}_4/\text{CuO}$  mol oranı 1,7:1, sıcaklık  $90\text{ }^\circ\text{C}$  durum için ve saf bakır floroborat için aynı miktarda maddeler alınmış FTIR çekimleri yapılmıştır. FTIR sonuçları Şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.14. Ticari bakır floroborat ve 90°C’de sentezlenen bakır floroboratin FTIR spektrumları

Şekil 4.14’de görüldüğü üzere sentezlenen bakır floroborat ile ticari bakır floroboratin FTIR spektrumlarının örtüşmektedir.

### 4.3 LOI Testi Sonuçları

Çalışmanın son aşamasında reaksiyon sonucu elde edilen bakır floroborat kristallerinin kritik oksijen indisi (limited oxygen index, LOI) belirlenmiştir. LOI testi için 8x2 cm’ lik kumaşlar hazırlanarak ASTM D 2863 standartına göre fazla güçlü olmayan sabit miktardaki alev, malzemenin uç kısmında (gerekirse üst yüzeyi kaplayacak biçimde) sürekli hareket ettirilmek suretiyle, 30 saniye kadar uygulanmış ve her 5 saniyede bir uzaklaştırılarak numunenin kendiliğinden yanmaya devam edip etmeyeceği gözlenmiştir. LOI testinde kullanılan kumaşın özellikleri Çizelge 4.3 ’ de verilmiştir.

Çizelge 4.3. LOI testinde kullanılan kumaşın özellikleri

Lif Cinsi	%100 pamuk ring ipliği
Dokuma Biçimi	2x2
Alan Yoğunluğu	35 g/m <sup>2</sup>
İp Sıklığı	Atkı yönünde 15 adet/cm, çözgü yönünde 23 adet /cm

Test için hazırlanan kumaş numuneleri Resim 4.2'deki gibidir.



Resim 4.2. LOI testi için kullanılan kumaş örnekleri

LOI testleri için farklı derişimlerde bakır floroborat çözeltileri (%30, %50, %60 ) hazırlanmış, çadır kumaşlarına emdirilmiştir. Dynisco marka cihazda %30, %50, %60 konsantrasyona sahip bakır floroborat çözeltileri emdirilmiş kumaş numuneleri test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Farklı derişimlerdeki bakır floroborat çözeltilerine emdirilen çadır kumaş numunesinin LOI testi sonuçları

Numune adı	Katkısız	%30	%50	%60
LOI Değeri	16	28	48	55 üstü

Çizelge 4.4’de görüldüğü gibi katkısız çadır kumaşının sahip olduğu LOI değeri 16 iken, % 30 luk bakır floroborat çözeltisine emdirilen kumaşın LOI değeri 28; %50 lik bakır floroborat çözeltisine emdirilen kumaşın LOI değeri 48; % 60 ‘lık bakır floroborat çözeltisine emdirilen kumaşın LOI değeri ise 55 in üzerinde çıkmıştır.





## 5. SONUÇLAR

Yapılan çalışmada bakır floroborat iki farklı yöntemle sentezlenmiştir. Bunlar mekanokimyasal yöntem ve yaş yöntemidir.

Mekanokimyasal (kuru) yöntemde bakır floroborat sentezi için, bakır florür ve elementel bor reaktant olarak kullanılmıştır. Reaktantların mol oranlarının belirlenmesinde, farklı oranlardaki (0,45; 0,55; 0,65; 0,75; 0,85; 1) reaktantlar, 1000 dk sürede bilyalı değirmende mekanokimyasal reaksiyona tabi tutulmuştur. B/CuF<sub>2</sub> mol oranı 0,85 oluncaya kadar artış göstermiştir ve daha sonra verimde azalma görüldüğünden, optimum mol oranının ( $n_B/n_{CuF_2}$ ) 0,85/1 olduğu gözlemlenmiştir. Optimum süre 1500 dakika olarak bulunmuştur. Spex tipi öğütme cihazında, yapılan deneyler sonucu elde edilen numunelerin karakterizasyonu FTIR ve BF<sub>4</sub><sup>-</sup> iyon seçici elektrot ile yapılmıştır. Optimum şartlarda %84,5 verimle bakır floroborat sentezlenmiştir.

İkinci yöntem olan yaş yöntemde bakır floroborat sentezi için, bakır oksit ve floroborik asit reaktant olarak kullanılmıştır. Çalışılan parametreler; reaktant mol oranı, reaksiyon süresi ve sıcaklıktır. Sabit sıcaklıkta farklı reaktant mol oranlarında (1:1, 1,5:1, 1,7:1, 2:1) deneylere başlanmış optimum mol oranı 1,7:1 olarak bulunmuştur. Bulunan optimum mol oranı ile farklı sıcaklıklarda (25 °C, 50 °C, 70 °C, 90 °C, 100 °C) deneylere devam edilmiştir ve optimum sıcaklığın 90°C olduğu bulunmuştur. Optimum süreyi belirleyebilmek için ise, belirli aralıklarla çözeltiden numuneler alınmış ve suda çözülerek BF<sub>4</sub><sup>-</sup> derişimi belirlenmiştir. Derişimin sabitlendiği süre optimum süre olarak alınmıştır. Optimum süre 120 dakikadır. Üretilen maddenin saflığı, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> iyon seçici elektrotla ölçümleri yapılan saf bakır floroboratın kalibrasyon grafiği yardımıyla bulunmuştur ve %97 saflıkta bakır floroborat elde edilmiştir. FTIR analizi yapılarak sentezlenen bakır floroborat ile orjinal bakır floroborat piklerinin karşılaştırması yapılmış ve piklerin örtüştüğü görülmüştür.

Yapılan çalışmanın en son aşaması olarak, bakır floroborat katkılı kumaşlara LOI testi uygulanarak bakır floroboratın alev geciktirici özelliği incelenmiştir. Yapılan testler için çadır kumaşına farklı % derişimlerde (%30, %50, %60) bakır floroborat çözeltisi hazırlanarak, kumaşlara emdirilmiş ve kurutulmuştur.

Katkısız kumaşın LOI değeri 16 bulunmuştur. % 60 bakır floroborat çözeltisi için ise LOI değeri 55 in üzerinde çıkmıştır. Bu da bakır floroboratın oldukça iyi bir alev geciktirme etkisi olduğunun bir göstergesidir.

Kaplamalarda ve polimerlerde alev geciktirici katkı maddesi olarak genellikle antimon oksit veya alüminyum trihidroksit (ATH) kullanılmaktadır. Klorlu ve bromlu alev geciktirici bileşikler yanma sırasında karbonmonoksit ile fosgen gibi toksik bileşikler oluşturmaktadır. Bu bileşikler insan sağlığı için önemli bir tehdit oluşturmaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılan fakat hala boratlar kadar yaygınlaşmamış olan metal floroboratlar ise çevre dostudur ve yandığında zehirli gazların oluşumuna neden olmazlar. Bu açıdan tekstil sanayisinde ve diğer sanayi dallarında alev geciktirici olarak metal floroborat kullanımı yaygınlaşmalıdır.

## KAYNAKLAR

1. Barış, M. (2014). *Yüksek Enerjili Bilyeli Öğütme ile Nano Kobalt Borür Sentezi ve Düşük Karbonlu Çelik Yüzeylerinin Kaplanarak Mekanik Özelliklerinin Geliştirilmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 51.
2. Çalık, A. (2002). Türkiye'nin Bor Madenleri ve Özellikleri. *Mühendis ve Makine*, 43(508), 36-41.
3. Sanuk, T. B. (2015). *Yapı Malzemesi Üretiminde Kullanılan Bor Türevlerine Yönelik Çalışmaların Analizi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 9.
4. İnternet: Royal Society of Chemistry. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.rsc.org%2Fperiodic-table%2Felement%2F5%2Fboron&date=2017-12-20>, Son Erişim Tarihi: 20.12.2017.
5. Lide, D. R. (2004). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (84th edition). USA: CRC Press, 4/6.
6. Saygıdeğer, D., B. (2005). *Borun İnsan ve Bitki İçin Önemi ve Bazı Üzüm Çeşitlerinde Bor Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2.
7. Bilgiç, M. ve Dayık, M. (2013). Borun özellikleri ve tekstil endüstrisinde kullanımıyla sağladığı avantajlar. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(2), 27-37.
8. İnternet: Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bor Sektör Raporu (2015). URL: [http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.etimaden.gov.tr%2Ffiles%2F2015\\_BOR\\_SEKTOR\\_RAPORU.pdf&date=2018-02-20](http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.etimaden.gov.tr%2Ffiles%2F2015_BOR_SEKTOR_RAPORU.pdf&date=2018-02-20), Son Erişim Tarihi: 20.02.2018.
9. U.S Department of Interior (2017). Mineral Commodity Summaries, *U.S. Geological Survey*, 38-39.
10. İnternet: Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bor Sektör Raporu (2016). URL: [http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.etimaden.gov.tr%2Ffiles%2F2016%2520Bor%2520Sekt%25C3%25B6r%2520Raporu%252030\\_05\\_2017.pdf&date=2018-02-20](http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.etimaden.gov.tr%2Ffiles%2F2016%2520Bor%2520Sekt%25C3%25B6r%2520Raporu%252030_05_2017.pdf&date=2018-02-20), Son Erişim Tarihi: 20.02.2018.
11. Koçak H. Ş. (2010). *Kütahya Emet Borik Asit İşletmesi Bor Atıklarının Alçı Levha Üretiminde Kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniveritesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 5-6.
12. Duman, İ. (2003). Bor Madenleri ve Stratejik Bor Ürünleri. *Kimya Mühendisleri Odası Dergisi*, 35, 7-11.

13. Ayar, B. (2007). *Çinko Borat Sentezi ve Yüksek Sıcaklıkta Pigment Olarak Kullanılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 16.
14. İnternet : 20 Mule Team Borax. URL:  
<http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fwww.borax.com%2Fwp-content%2Fuploads%2F2016%2F07%2Feuf-borates-boratesindetergency.pdf&date=2017-12-25>, Son Erişim Tarihi: 25.12.2017.
15. Korkmaz, A. ve Şendemirci, H. S.(2007). Farklı Asit Reaksiyondaki Topraklarda Yetiştirilen Ayçiçeği Bitkisinde Bor Noksanlığına Kireçlemenin Etkisi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Zir. Fak. Dergisi*, 2007, 22(2), 179-192.
16. Moral, Ç.(2010). *Kolemanitten Kalsiyum Fosfat Çimentosu Eldesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 19.
17. Miçillioğlu, S. (2010). *Lactuca Sativa Bitkisi Kullanılarak Bor Konsantrasyonu Yüksek Suların Arıtılabilirliğinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 10.
18. Durgun, Z. G. (2010). *Çeşitli Kalsiyum Boratların Sentezi, Karakterizasyonu ve Alev Geciktirici Etkinliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 24.
19. Türkiye'nin geleceğini aydınlatan ışık Bor. (2002). *Konya Ticaret Odası Dergisi*, 173, 22-36.
20. Atalay, Ö. (2012). *Magnezyum Borat Sentezi ve Alev Geciktirici Pigment Olarak Kullanılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 19.
21. Çınk, M. (2001). *Ulusal Maden Varlığımız ve Bor Gerçeği*. Türkiye: Ankara Ticaret Odası, 57-169.
22. TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası. (2003). *Bor Raporu*, Ankara: TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, 8 -10.
23. Baudis, U., Fitchte, R. (1985). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Boron and Boron Alloys*. USA: Wiley-VCH, Weinheim, 281-282.
24. Oliver, S., Kuperman, A. and Ozin, G.A. (1999). A new model for the formation of aluminophosphates. *Angewandte Chemie*, 110(1), 48-64.
25. Kurtuluş, F., Güler H.(2003). Bazı Metal İçeren Boratlı Ve Borfosfatlı Bileşiklerin Katı-Hal Yöntemleriyle Sentezlenmesi. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5(1), 143.
26. Jak, M.J.G., Kelder, E.M., Zomeren A.A. and Schoonman, J. (1996). Structural and electric properties and dynamically compacted all solid state rechargeable lithium ion battery components. *Meeting of the Electrochemical Society*, 96(14), 58-70.

27. Sevov, S.C. (1996). The first metal borophosphate with an open framework structure. *Angewandte Chemie International Edition*, 35(22), 2630-2632.
28. Tokmak, B. (2000). *Bor uç ürünleri ve BM bor teknolojileri tecrübesi*. 4. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, 105-108.
29. Telli, Ö. G. F. (2008). *Bor Uç Ürünleri ve Üretim Yöntemleri*, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 20-30.
30. Sharpe, A. G. (1954). *Fluorine Chemistry*. United States of America: Academic Press INC, 13.
31. Srivastava, R.D. Uy, O.M. and Farber, M. (1974). Experimental determination of heats of formation of negative ions and electron affinities of several boron and aluminium fluorides. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 70, 1033-1038.
32. Bonadeo, H., Silberman, E. (1969). ) Infrared studies on BF<sub>4</sub> in alkali halide solid solution. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 32, 214-221.
33. Kamlet, J. (1960). *Process for the manufacture or cryolite*, Patent US2925325.
34. O'Connor, D.E., Wyness, G. R. (1974). *Process for synthesizing specific complete mixed polyol esters*, Patent US3808245.
35. Lynto, H., Clark, M.J.R (1969). Crystal Structures of Potassium, Ammonium, Rubidium, and Cesium Tetrafluoroborates. *Canadian Journal of Chemistry*, 47(14), 2579-2586.
36. Thomas, J. S., James, A.G. (1957). *Manufacture of Ammonium Fluoroborate*, Patent US2799556.
37. Booth, H. S., Rhemar, S. (1946). *Inorganic Synthesis*. New York: McGraw-Hill Book Co., Volume 2, 23.
38. Bryon, J.P., Rolfe, A.G. (1970). *Coated abrasive containing an over-size layer of ametal halide*, Patent US 3541739A.
39. Cooper, H.S. (1951). *Electrolytic method of making boron*, Patent US2572248A.
40. Garg, S. K., Kumar, R., Chakraborti, A. K. (2005). Copper(II) tetrafluoroborate as a novel and highly efficient catalyst for Michael addition of mercaptans to alpha, beta-unsaturated carbonyl compounds. *Tetrahedron Letters*, 46, 1721-1724.
41. Yadav, S. , Reddy, B.V.S., Shankar, K.S., Premalatha, K. (2008). Copper(II) tetrafluoroborate as mild and versatile catalyst for the rapid synthesis of  $\beta$ -acetamido ketones and ketoesters via a three component reaction. *Organic Communications*, 1(4), 76-83.

42. Yu Lu, S., Hamerton, I. (2002). Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Progress in Polymer Science*, Volume 27, Issue 8, 1661-1712.
43. Kaynak, C. (2010). Kolemanit'in Polimerik Malzemelerde Alev Geciktirici Olarak Kullanılabilirliği; EtiMaden İGM, Rapor No:10.03.08.01.00.14. Ankara, 3-4.
44. Kaya, M. ve Oz, D. (1999). *Mineral Esaslı Alev Geciktirici ve Duman Bastırma Katkı Maddeleri*. 3.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumunda sunuldu, İzmir.
45. Aydın, Y. D. (2015) *Çinko Floroborat Sentezi Ve Alev Geciktirici Olarak Kullanılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 67.
46. Aydın, Y. D., Gürü, M., Ayar, B., Çakanyıldırım, Ç. (2016). Bor Bileşiklerinin Alev Geciktirici Ve Yüksek Sıcaklığa Dayanıklı Pigment Olarak Kullanılabilirliği, *Bor Dergisi*, 1(1), 34-39.
47. Tektaş, E., Mergen, A. (2003). Çinko Borat Üretimi Fizibilite Etüdü; Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Ankara, 5-7.
48. Wilkie, C.A., Morgan, A.B. (2009). *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Boca Raton: CRC Press.
49. Fidell, L.I., Brook, B. (1971). *Fire-resistant finish for textiles comprising zinc fluoroborate*, Patent US 357734.
50. Robinson, M.W.C., Pillinger, K.S., Graham, A. E. (2006). Highly efficient Meinwald rearrangement reactions of epoxides catalyzed by copper tetrafluoroborate. *Tetrahedron Letters*, Volume 47, Issue 33, 5919-5921.
51. Kamal, A., Ramu, R., Azhar, M.A., Khanna, G.B.R. (2005). Copper(II) tetrafluoroborate-catalyzed ring-opening of epoxides by amines. *Tetrahedron Letters*, Volume 46, Issue 15, 2675-2677.
52. Kamal, A., Krishnaji, T., Azhar, M.A. (2007). Copper(II) tetrafluoroborate as a mild and efficient catalyst for the one-pot synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones under solvent-free conditions. *Catalysis Communications*, Volume 8, Issue 12, 1929-1933.
53. Pujala, B., Rana, S., Chakraborti, A. K. (2011). Zinc tetrafluoroborate hydrate as mild catalyst for epoxide ring opening with amines: scope and limitations of metal tetrafluoroborates and applications in the synthesis of antihypertensive drugs (RS)/(R)/(S)-metoprolols. *Journal Of Organic Chemistry*,76(21), 8768-8780.
54. Okasha, A., Marzouk, S.Y., Hammad, A.H., Abdelghanya, A.M. (2017). Optical character inquest of cobalt containing fluoroborate glass. *International Journal for Light and Electron Optics*, Volume 142, 125-133.

55. Anjaiah, G., Nayab Rasool, S. K., Kistaiah, P. (2015). Spectroscopic and visible luminescence properties of rare earth ions in lead fluoroborate glasses. *Journal of Luminescence*, 159 , 110–118.
56. Wagh, A., Raviprakash, Y., Kamath, S. D. ( 2016 ). Gamma rays interactions with  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  doped lead fluoroborate glasses. *Journal of Alloys and Compounds* , 695, 2781-2798.
57. Ibrahim, S., ElBatal, F. H., Abdelghany, A. M. (2016). Optical character enrichment of  $\text{NdF}_3$ - doped lithium fluoroborate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 453, 16 –22.
58. Prajnashree, M., Wagh, A., Sangeetha, B., Kamath, D. S. (2013). Characterization of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  doped zinc fluoroborate glass'. *European Scientific Journal*, 9(18), 83-92.
59. Hao, W., Qiang, L. (2012). Application of mechanochemical synthesis of advanced materials. *Journal of Advanced Ceramics*, 1(2), 130-137.
60. Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46(2), 1-184.
61. Dörtbölük, C. (2006). *Alüminyum Matrisli Kompozit Malzemelerin Toz Metalurjisi Yöntemiyle Üretilmesi ve Karakterizasyonu*, Bilim Uzmanlığı Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, 4-11, 21-22.
62. İnternet: Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.mta.gov.tr%2Fv2.0%2Fbirimler%2Flaboratuvarlar%2Findex.php%3Fid%3DFTIR&date=2017-12-26> Son Erişim Tarihi: 26.12.2017.
63. Essendoubi, M., Toubas, D., Lepouse, C., Leon, A., Bourgeade, F., Pinon, J. M., Manfait, M., Sockalingum, G. D.( 2007 ). Epidemiological investigation and typing of *Candida glabrata* clinical isolates by FTIR spectroscopy. *J Microbiol Methods*, 71, 325-331.
64. Kane, S. R., Ashby, P. D. , Pruitt, L. A., ( 2008 ). ATR-FTIR as a Thickness Measurement Technique for Hydrated Polymer-on-Polymer Coatings. *Wiley Inter Science*, DOI: 10.1002/jbm.b.31436.
65. Lin, S. Y., Wang, S. L., (2011). Advances in simultaneous DSC–FTIR microspectroscopy for rapid solid-state chemical stability studies: Some dipeptide drugs as examples. *Adv Drug Delivery Rev*, 64, 461-478.
66. Gomez-Ordo, E., Ruperez, P., ( 2011 ). FTIR-ATR spectroscopy as a tool for polysaccharide identification in edible brown and red seaweeds. *Food Hydrocoll*, 25, 1514-1520.
67. Bard, A. J., Faulkner, L. (2000). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (second edition). New York, Wiley.

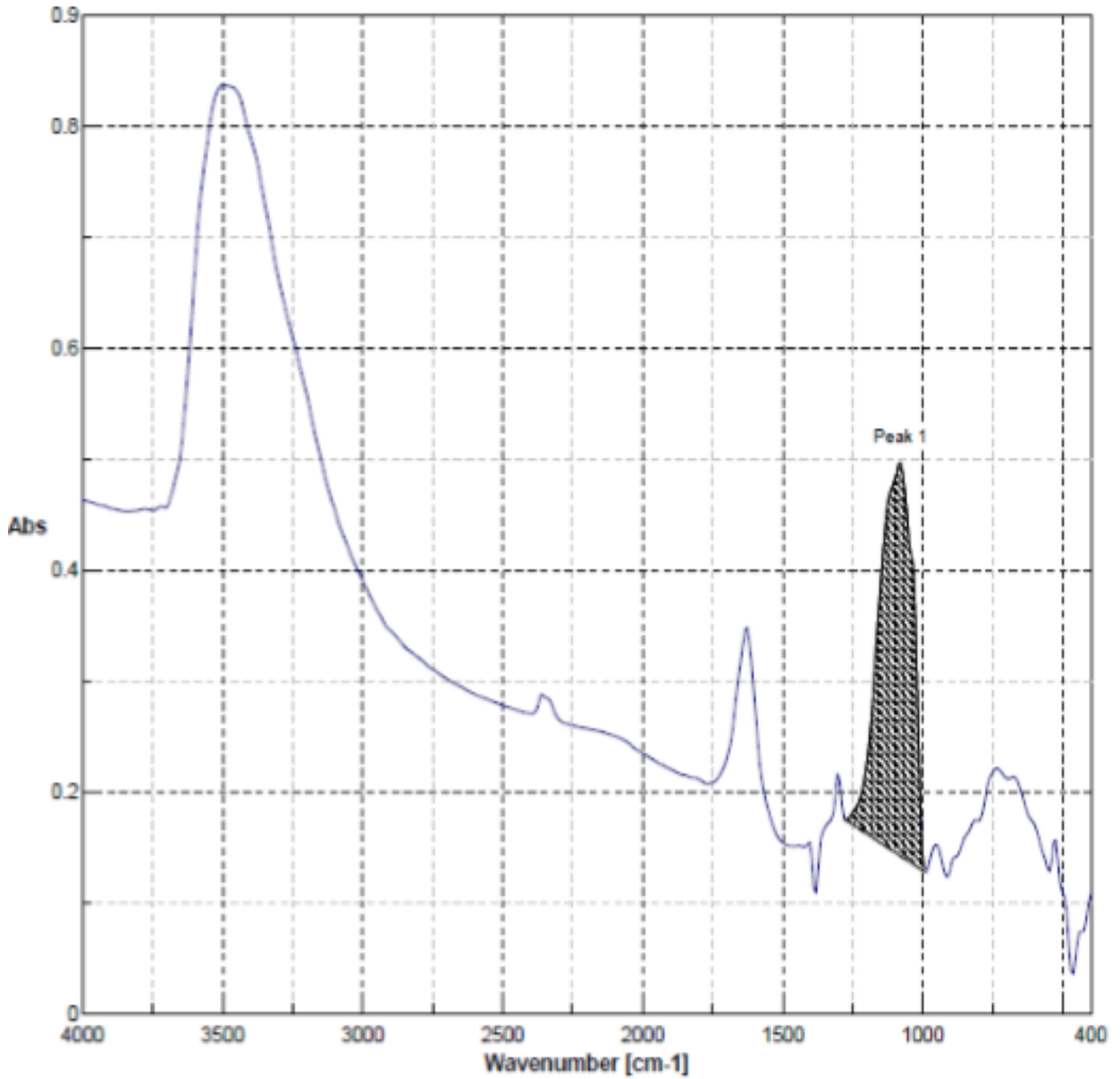
68. İnternet: University of Massachusetts Lowell. URL: [http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Ffaculty.uml.edu%2Fdavid\\_ryan%2F84.514%2FElectrochemLecture3-2005.pdf&date=2017-12-26](http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Ffaculty.uml.edu%2Fdavid_ryan%2F84.514%2FElectrochemLecture3-2005.pdf&date=2017-12-26) Son Erişim Tarihi: 26.12.2017.
69. Leoni, P., Sommovigo, M., Pasquali, M., Midollini, S., Braga, D. And Sabatino, P. (1991). *Organometallic*, 1038.





**EKLER**

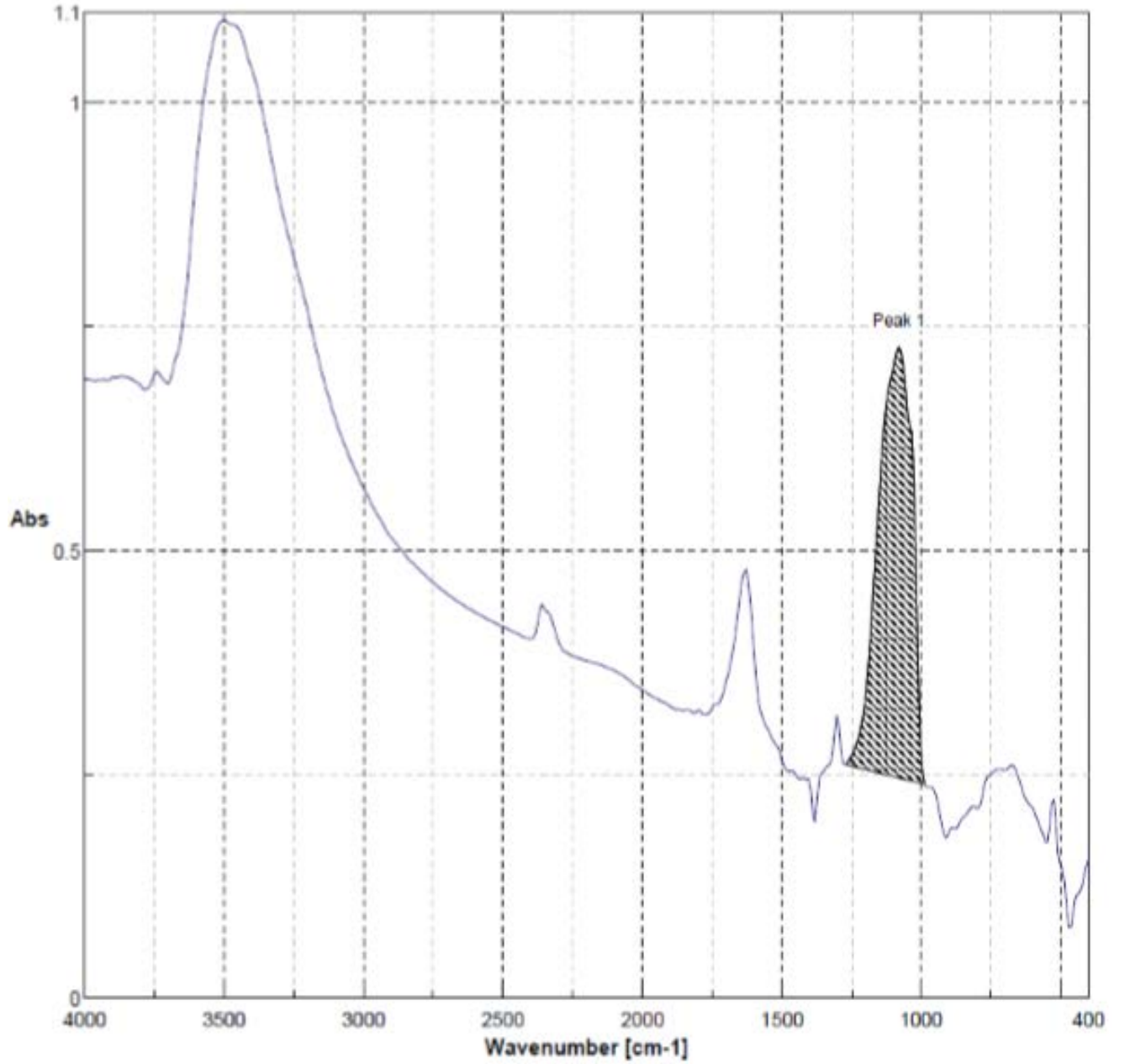
## EK-1. Kalibrasyon grafiği FTIR spektrumları

0,0035 g  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$  FTIR spektrumu

Peak 1	Range(Area)	Range(Baseline)	Area	Ratio	
Peak 1	---	---	995.089 1280.5	49.6285	---

EK-1.(devam) Kalibrasyon grafiği FTIR spektrumları

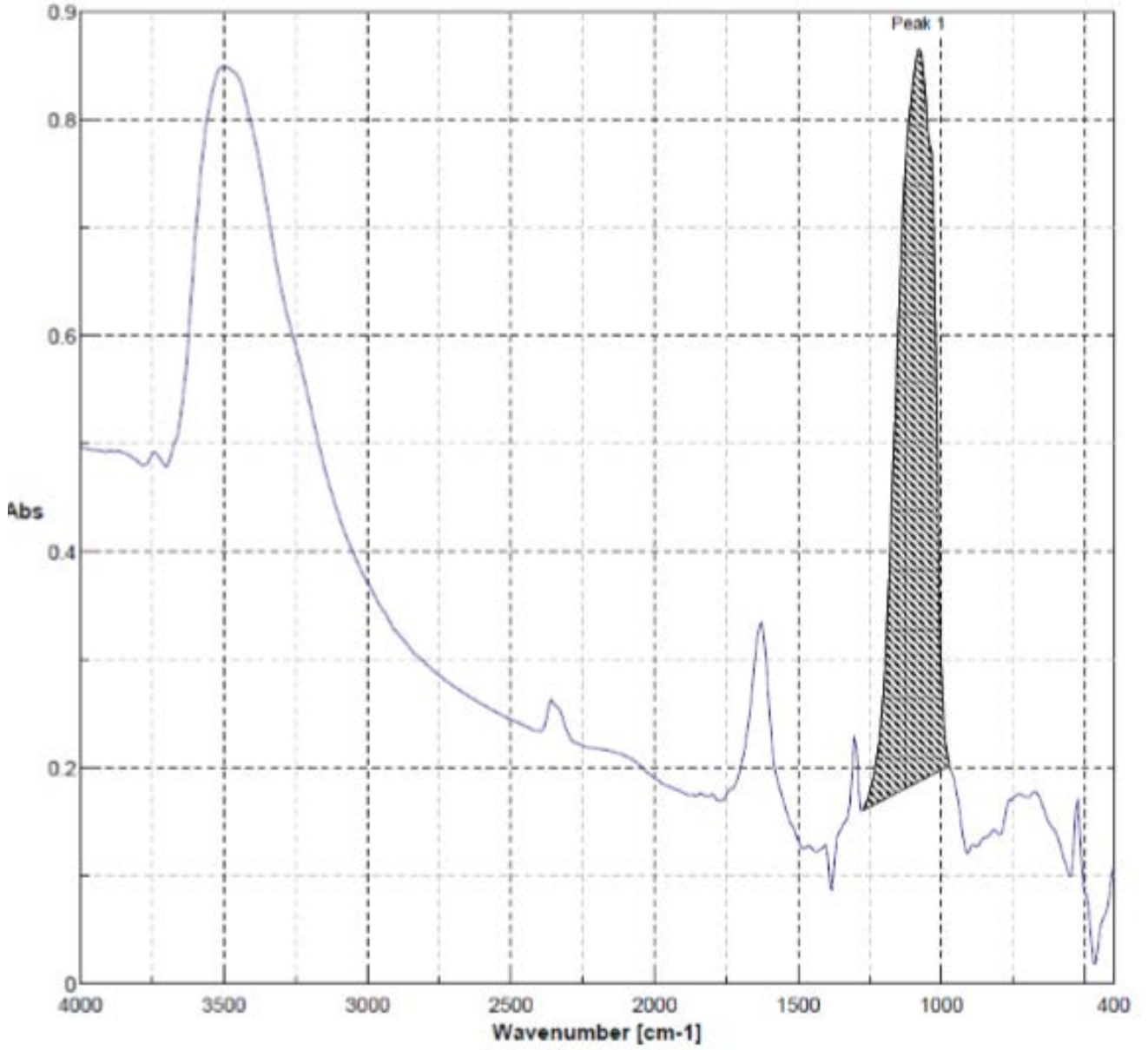
0,005 g  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$  FTIR spektrumu



Peak	Range(Area)	Range(Baseline)	Area	Ratio
Peak 1	---	987.375 1272.79	68.2609	---

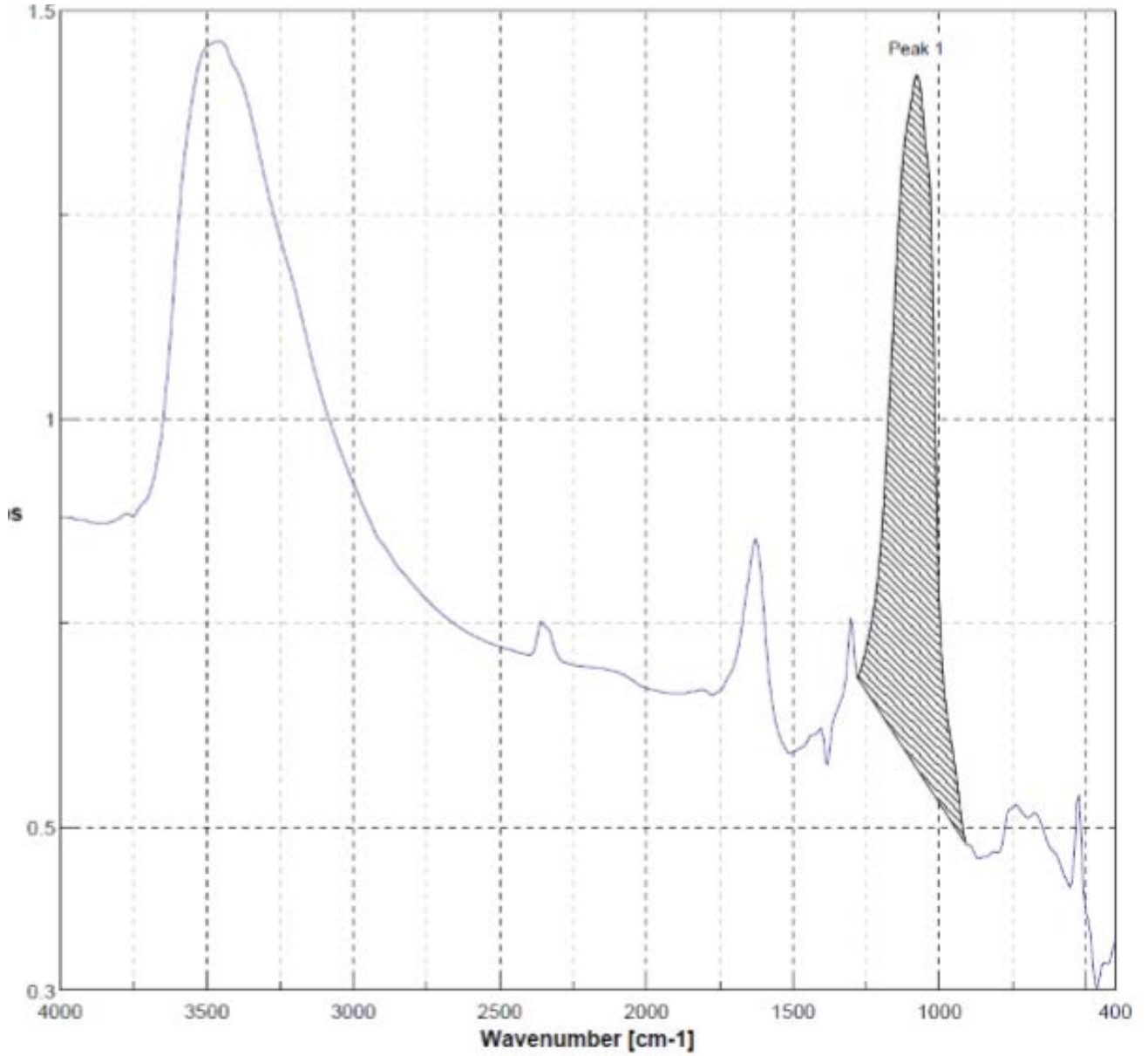
EK-1.(devam) Kalibrasyon grafiği FTIR spektrumları

0,007 g Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> FTIR spektrumu



EK-1.(devam) Kalibrasyon grafiği FTIR spektrumları

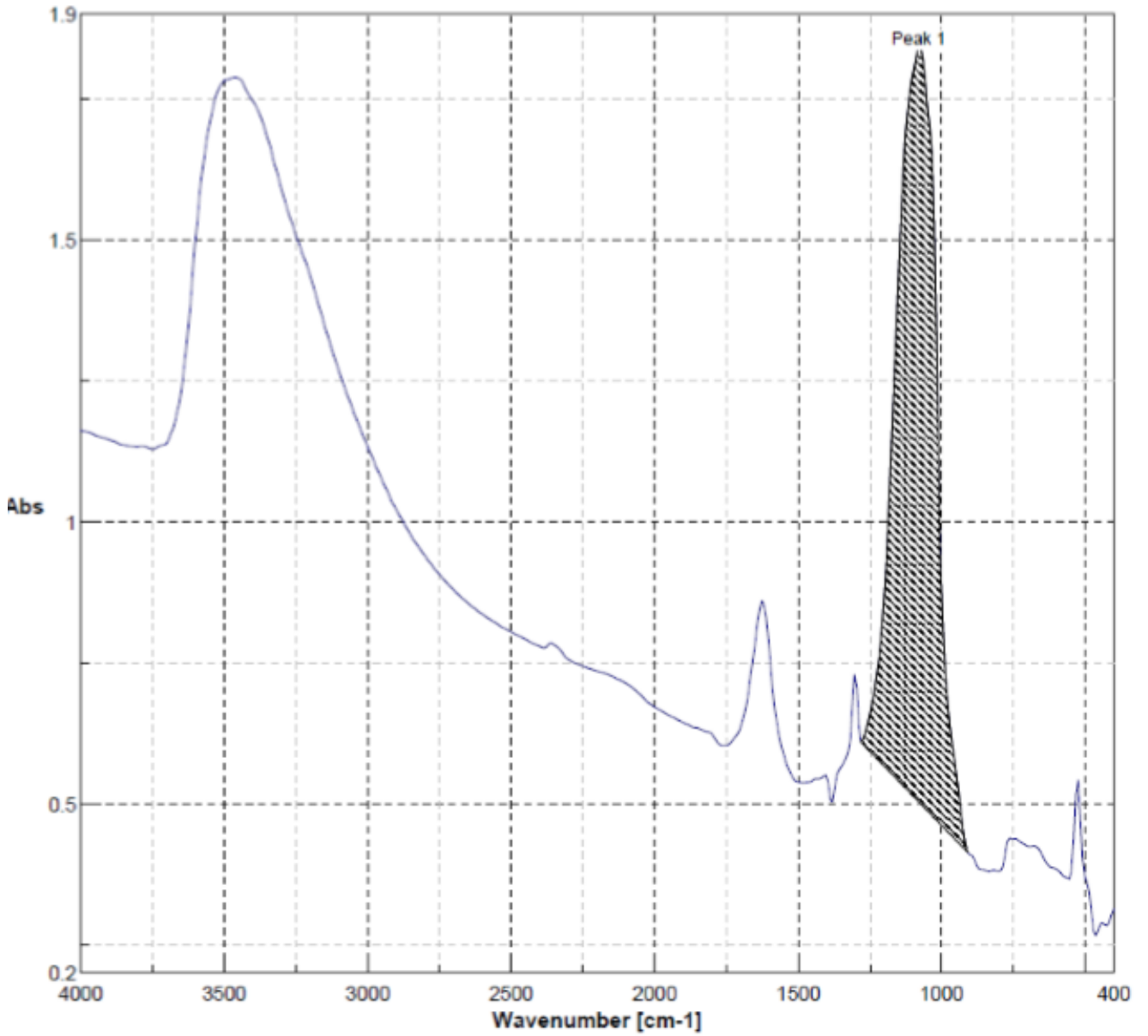
0,010 g Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> FTIR spektrumu



Peak 1	Range(Area)	Range(Baseline)	Area	Ratio
	----	----	910.236 1280.5	139.065

EK-1.(devam) Kalibrasyon grafiği FTIR spektrumları

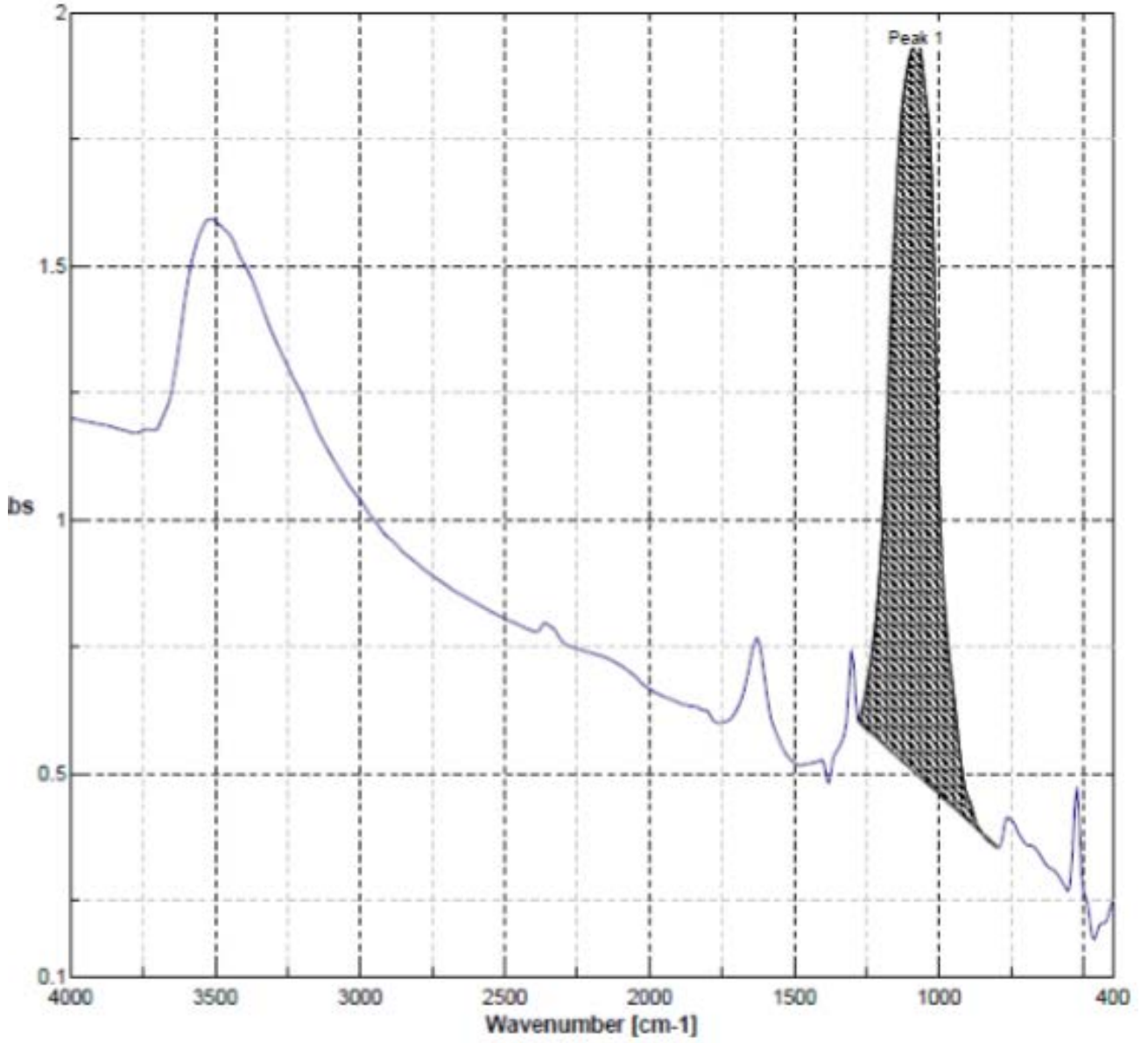
0,017 g  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$  FTIR spektrumu



Peak	Range(Area)	Range(Baseline)	Area	Ratio	
Peak 1	-----	-----	910.236 1280.5	220.766	-----

EK-1.(devam) Kalibrasyon grafiği FTIR spektrumları

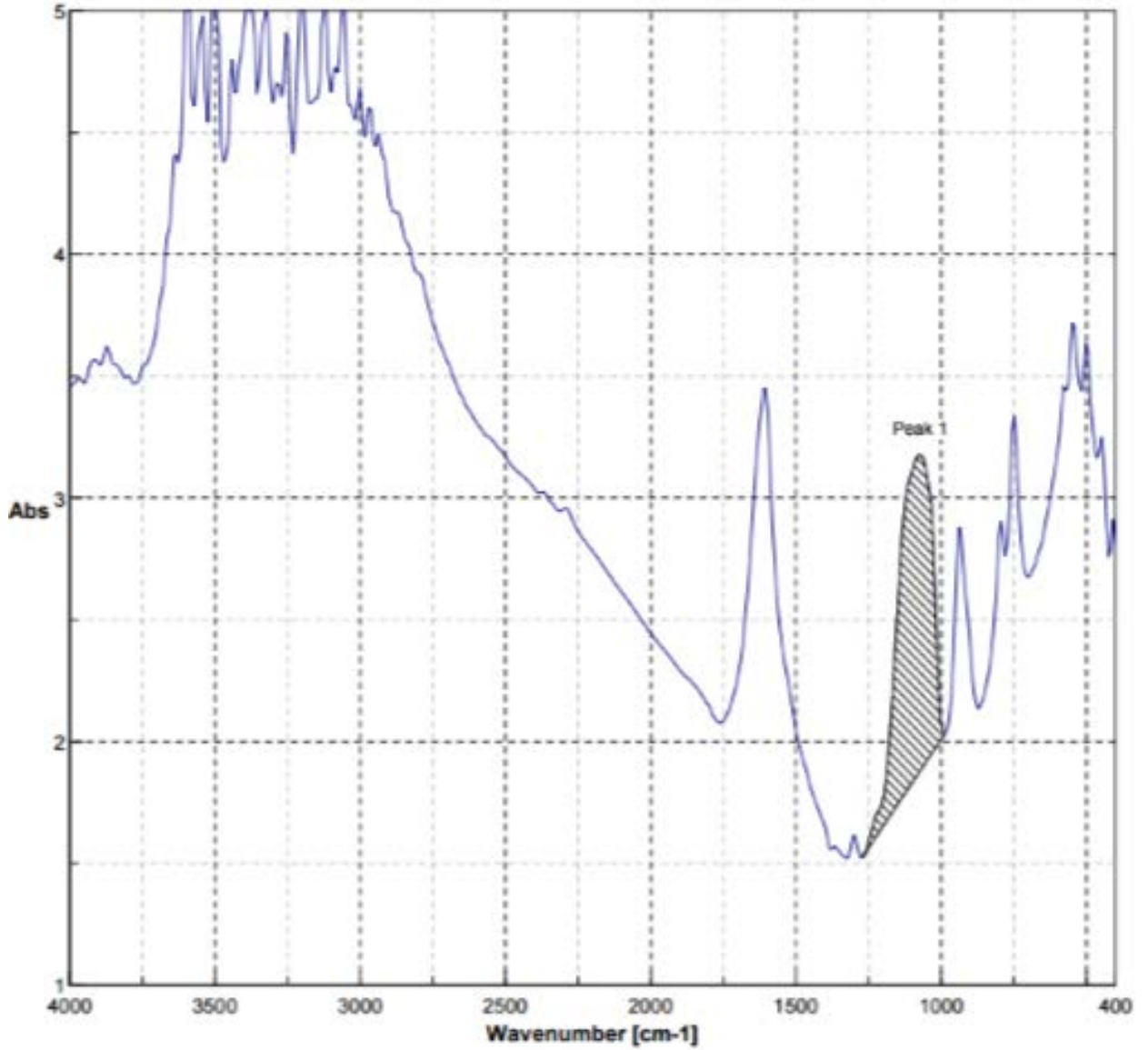
0,020 g  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$  FTIR spektrumu



Peak 1	Range(Area)	Range(Baseline)	Area	Ratio	
	---	---	794.528 1280.5	261.298	---

EK-2. Optimum mol oranının belirlenmesi için kullanılan FTIR spektrumları

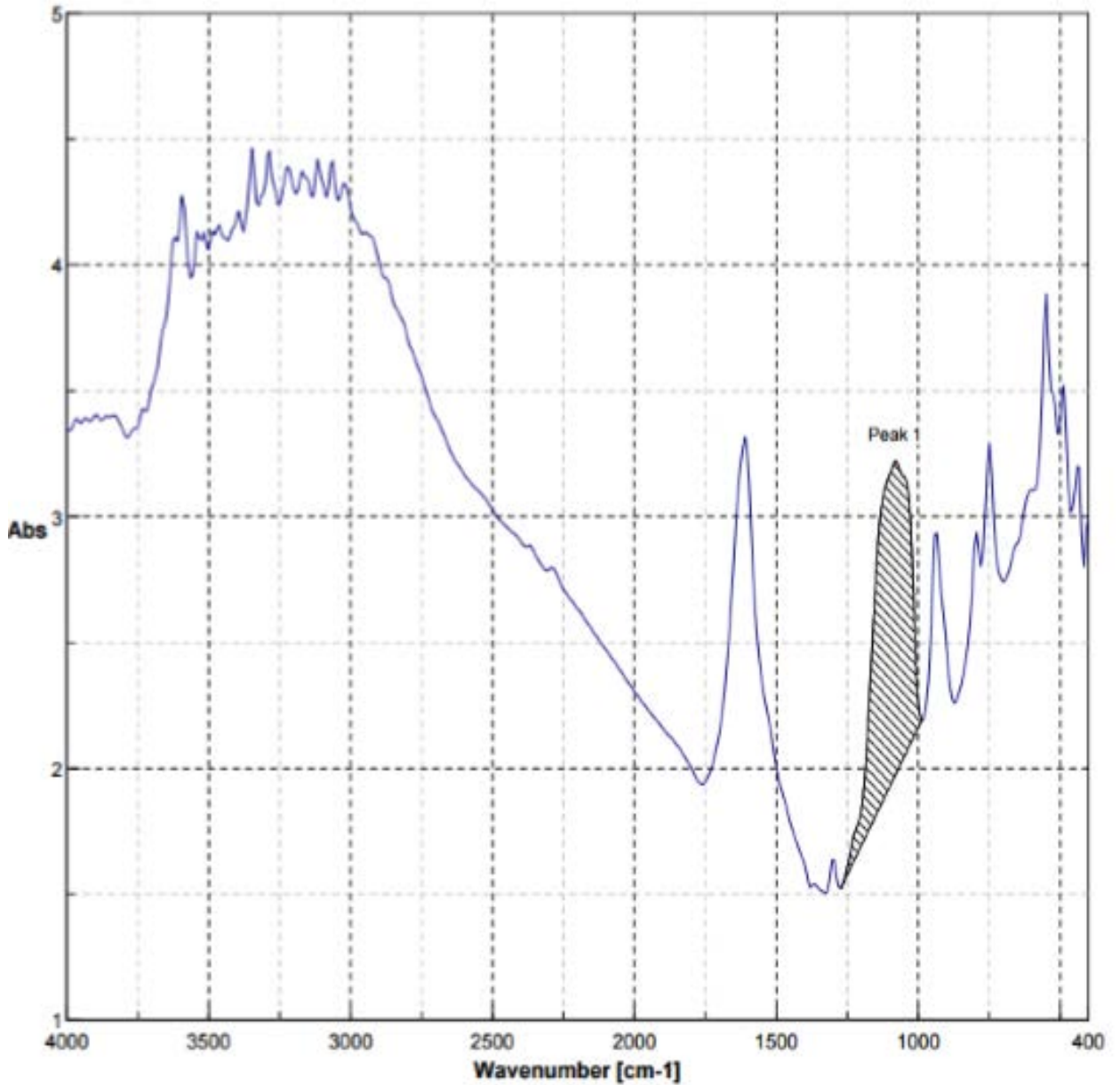
B/CuF<sub>2</sub> mol oranı 0,45 olan numune için FTIR spektrumu



Peak 1	Range(Area)	Range(Baseline)	Area	Ratio
	---	---	178.895	---
		987.375 1272.79		

EK-2.(devam) Optimum mol oranının belirlenmesi için kullanılan FTIR spektrumları

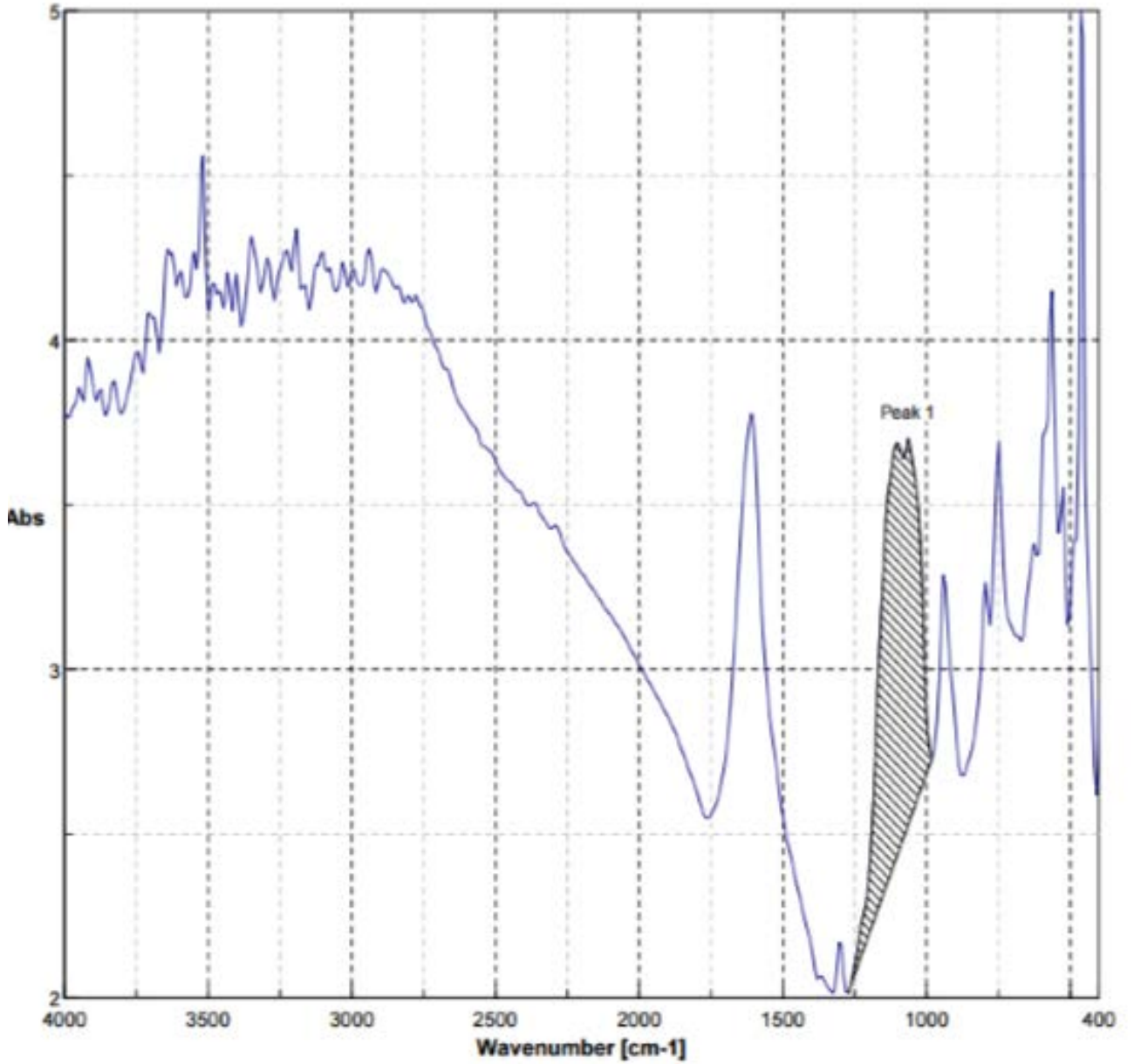
B/CuF<sub>2</sub> mol oranı 0,55 olan numune için FTIR spektrumu



Peak 1	Range(Area)	Range(Baseline)	Area	Ratio
Peak 1	-----	987.375 1272.79	183.603	-----

EK-2. (devam) Optimum mol oranının belirlenmesi için kullanılan FTIR spektrumları

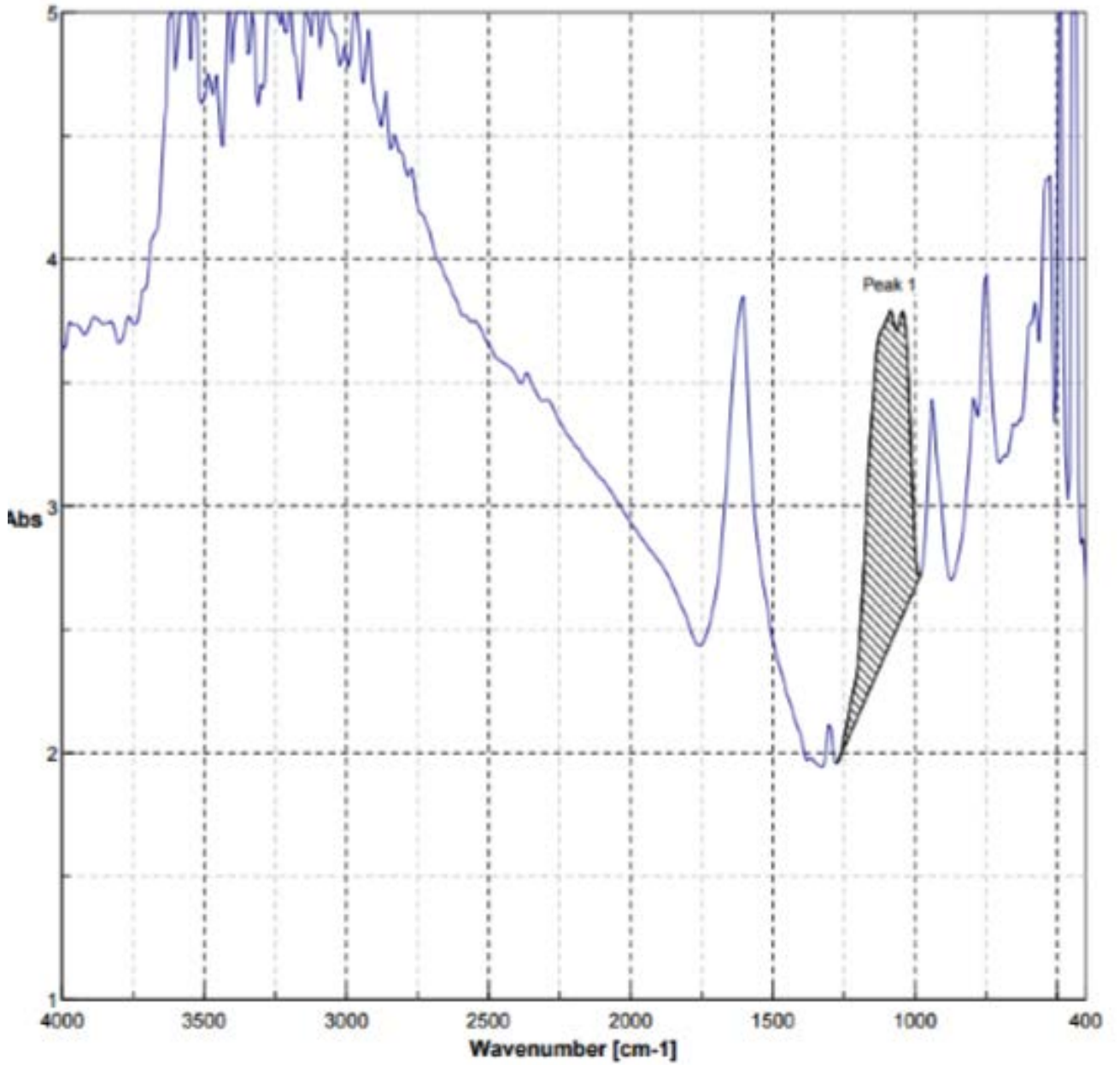
B/CuF<sub>2</sub> mol oranı 0,65 olan numune için FTIR spektrumu



Peak 1	Range(Area)	Range(Baseline)	Area	Ratio
	----	----	188.875	----
		979.661 1272.79		

EK-2.(devam) Optimum mol oranının belirlenmesi için kullanılan FTIR spektrumları

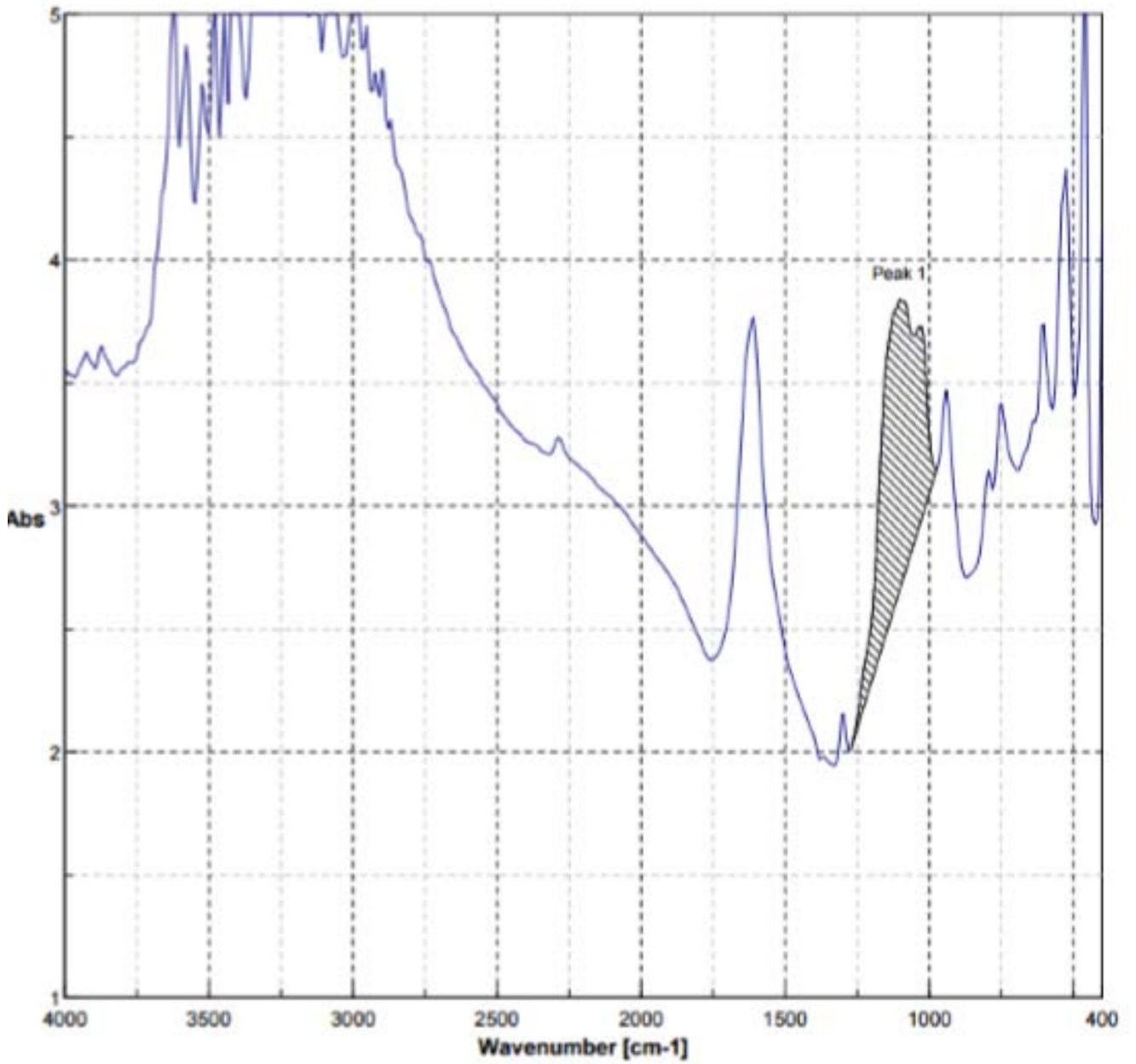
B/CuF<sub>2</sub> mol oranı 0,75 olan numune için FTIR spektrumu



Peak 1	Range(Area)	Range(Baseline)	Area	Ratio	
	-----	-----	979.661 1272.79	212.156	---

EK-2.(devam) Optimum mol oranının belirlenmesi için kullanılan FTIR spektrumları

B/CuF<sub>2</sub> mol oranı 1:1 olan numune için FTIR spektrumu



Peak 1	Range(Area)	Range(Baseline)	Area	Ratio	
	---	---	971.947 1272.79	185.576	---

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : İPEK, Dilek  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 04.06.1983, İzmit  
Medeni hali : Evli  
Telefon : 0 (530) 1143406  
e-mail : dilekipek@etimaden.gov.tr



### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi-Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Kocaeli Üniversitesi-Kimya Mühendisliği	2007
Lise	İzmit Anadolu Lisesi	2001

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2007-2008	Mars Kimya End.	Mühendis
2011-Halen	ETİMADEN İşletmeleri Genel Müdürlüğü	Mühendis

### Yabancı Dil

İngilizce

### Hobiler

Seyahat, Yüzme, Müzik



*GAZİ GELECEKTİR..*