

T.C.
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

BORİK ASİTTEN NANO BOR OKSİT SENTEZİ

Mehmet Latif OĞUREL

KASIM 2019



ANNEM, EŞİM ve CANIM KIZIM 'a

ÖZET

BORİK ASİTTEN NANO BOR OKSİT SENTEZİ

OĞUREL, Mehmet Latif

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üye. Haydar ALTINOK

Kasım 2019, 59 sayfa

Çalışmada, nano boyutta bor oksit kristalleri çözelti-kristalizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Etimaden ürünü borik asit kullanılmıştır.

Borik asit, $N_{2(g)}$ gazı altında havasız ortamda suda çözülmüştür. Bu çözelti farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde ısıtılarak borik asidin yapısında bulunan kristal suyun uzaklaştırılmasıyla nano boyutta bor oksit kristalleri elde edilmiştir.

210-840 nm arasında nano boyutta bor oksit elde edilmiş ve %94 saflıkta nano bor oksit kristalleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen nano boyuttaki bor oksit taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını difraksiyonu (XRD) eğrileri ve titrimetrik yöntemi ile karakterize edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Borik asit, bor oksit, bor, nano boyut, nano, bor oksit, titrimetrik yöntem

ABSTRACT

NANO BORON OXIDE SYNTHESIS FROM BORIC ACID

OĞUREL, Mehmet Latif

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Master Thesis

Advisor: Dr. Öğr. Üye. Haydar ALTINOK

November 2019, 59 pages

In this study, nano-size boron oxide crystals were synthesized by solution-crystallization method. Boric acid which was Etimaden product was used.

Boric acid was dissolved in water in an airless environment under $N_{2(g)}$ gas. Nano-sized boron oxide crystals were obtained by heating this solution at different temperatures and at different times by removing the crystal water in the boric acid structure.

Boron oxide nanoparticles were obtained at between 210 and 840 nm. Nano-boron oxide crystals were synthesized with a purity of 94%.

The nanoscale boron oxide synthesized was characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction curves (XRD) and titrimetric method.

Key words: Boric acid, boron oxide, boron, nanoparticle, nano boron oxide, titrimetric method

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez dönemi boyunca yardım ve desteklerini esirgemeyen, bu süreçte her zaman bana yol gösteren tez danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Haydar ALTINOK ve Doç. Dr. Salih Uğur BAYÇA'ya saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Dr. Öğr. Üyesi Murat İNAL'a ve Dr. Öğr. Üyesi Nuran ERDURAN'a, Arş. Gör. Deniz DOĞAN'a ve Arş. Gör. Zehra GÜNGÖK'e her zaman çalışmalarına destek verdikleri için teşekkürlerimi sunarım.

Arkadaşlarım Arş. Gör. Gül ÖZAVCI YAPICI, Aysun AKÇAY, Satı Nur YILAL ve Hanim Zeynep SEMERCİ'ye çalışmalarına katkılarından ve yaptıkları yardımlardan dolayı teşekkür ederim.

Tez yazımında yardımlarını esirgemeyen Bilal POLAT'a ve Ahmet ATASOY'a teşekkür ederim.

Hayatta olduğu süre içinde bizlere her şartta doğru ve dürüst olmamızı öğütleyen rahmetli Babam Şeyhmus OĞUREL'e ve çok kıymetli Annem Fahriye OĞUREL'e, her şartta ve koşulda desteklerini esirgemeyen ABİLERİME ve bu süreçte manevi desteğini esirgemeyen devamlı yanımda olan en değerlim, eşim Hayriye OĞUREL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Bor	1
1.1.1. Tarımda Bor	4
1.1.2. Suda Bor	5
1.1.3. Tekstilde Bor	5
1.1.4. Metalürjide Bor	6
1.2. Borik Asit.....	7
1.3. Bor Oksit	9
1.4. Çalışmanın Amacı	9
1.5. Literatür Araştırması	10
2. MATERYAL ve YÖNTEM	14
2.1. Kullanılan Cihazlar	14
2.2. Kullanılan Kimyasallar	14
2.3. Karakterizasyon	14
2.4. Yöntem	15

2.4.1. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 13-20 deney parametreleri	15
2.4.2. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 21-25(pH = 2,5-3) deney parametreleri	17
2.4.3. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 26-29 deney parametreleri	18
2.4.4. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 31-42 deney parametreleri	19
2.4.5. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 43-47 deney parametreleri	22
2.4.6. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 48-49 deney parametreleri	23
2.4.7. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 50-60 deney parametreleri	24
2.4.8. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 61-72 deney parametreleri	26
2.4.9. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 73-83 deney parametreleri	28
2.4.10. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 85-93 deney parametreleri	30
2.4.11. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 103-110 deney parametreleri	32
2.4.12. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 115-121 deney parametreleri	32
2.4.13. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 130 deney parametreleri	33
2.4.14. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 150-157 deney parametreleri	34
2.4.15. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 160-166 deney parametreleri	35

3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	36
3.1. Non-isotermal deneyler.....	36
3.2. Nanopartikül bor oksit sentezine pH nın etkisi	47
3.3. Nanopartikül bor oksit sentezine borik asit konsantrasyonun etkisi	50
3.4. Etimaden Borik asit TGA ve DSC analizleri	52
3.5. Borik Asidin Dehidrasyonu.....	54
4. SONUÇLAR	57
KAYNAKLAR	58



ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

Sayfa

Şekil 1.1. Kolemanit minerali [2].....	1
Şekil 3.1. NAB-61 numunesinin XRD grafiği	36
Şekil 3.2. NAB-62 numunesinin XRD grafiği	37
Şekil 3.3. NAB- 63 numunesinin XRD grafiği	38
Şekil 3.4. NAB- 65 numunesinin XRD grafiği	39
Şekil 3.5. NAB- 66A numunesinin XRD grafiği.....	40
Şekil 3.6. NAB- 66B numunesinin XRD grafiği.....	41
Şekil 3.7. NAB- 67 numunesinin XRD grafiği	42
Şekil 3.8. NAB- 68 numunesinin XRD grafiği	43
Şekil 3.9. NAB- 69 numunesinin XRD grafiği	44
Şekil 3.10. NAB- 70 numunesinin XRD grafiği	45
Şekil 3.11. NAB- 71 numunesinin XRD grafiği	46
Şekil 3.12. Düşük pH (pH=2) değerinde SEM görüntüsü	47
Şekil 3.13. Yüksek pH (pH=10) değerinde SEM görüntüsü	48
Şekil 3.14. Orijinal pH (pH = 5,8) NAB-160 SEM Görüntüsü.....	49
Şekil 3.15. Düşük borik asit konsantrasyonunda SEM görüntüsü	50
Şekil 3.16. Yüksek borik asit konsantrasyonunda SEM görüntüsü	51
Şekil 3.17. Etimaden Borik Asit TGA Analizi	52
Şekil 3.18. Etimaden Borik Asit DSC Analizi	53
Şekil 3.19. Bor Oksit XRD Analizi	56

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE

Sayfa

Çizelge 2.1. NAB 13-16 ısıtma koşulları.....	15
Çizelge 2.2. NAB 17-20 ısıtma koşulları.....	16
Çizelge 2.3. NAB 21-25 ısıtma koşulları(pH =2,5 - 3).....	17
Çizelge 2.4. NAB 26-30 ısıtma koşulları (pH =orijinal).....	18
Çizelge 2.5. NAB 31-35 ısıtma koşulları.....	19
Çizelge 2.6. NAB 36-39 ısıtma koşulları	20
Çizelge 2.7. NAB 40-42 ısıtma koşulları	21
Çizelge 2.8. NAB 43-47 ısıtma koşulları	22
Çizelge 2.9. NAB 48-49 ısıtma koşulları	23
Çizelge 2.10. NAB 50-60 ısıtma koşulları	25
Çizelge 2.11. NAB 61-72 ısıtma koşulları	27
Çizelge 2.12. NAB 73-83 ısıtma koşulları	29
Çizelge 2.13. NAB 85-93 ısıtma koşulları	31
Çizelge 2.14. NAB 115-121 ısıtma koşulları	33
Çizelge 2.15. NAB 150-157 ısıtma koşulları	34
Çizelge 2.16. NAB 160-167 ısıtma koşulları	35

KISALTMALAR DİZİNİ

B	Bor
H ₃ BO ₃	Borik Asit
B ₂ O ₃	Bor Oksit
HBO ₂	Metaborik Asit
M	Molar
mM	Milimolar
h	saat
nm	nanometre
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işını Difraksiyonu
NAB	Deney İsmi

1. GİRİŞ

1.1. Bor

4000 yıl önce Babilliler altını saflaştırmak için uzak doğudan boraks ithal etmişlerdir. Bor kullanarak mumyalama, tıbbi ve metalürjik uygulamalar bazen eski Mısırlılara atfedilir. Bu çok eski boraks tarihinin hiçbiri doğrulanmadı, ancak sağlam bir kanıt var ki Tinkal'ın (boraks, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), ilk olarak sekizinci yüzyılda Mekke ve Medine'de kullanıldığını bilinmektedir. Avrupalı kuyumcular tarafından boraks kullanımı yaklaşık 12. yüzyıla kadar uzanıyor. En eski boraks kaynağının Tibet gölleri olduğuna inanılmaktadır. Boraks, Himalayalar üzerinden Hindistan'a hayvanlarla taşınmıştır [1].



Şekil 1.1. Kolemanit minerali [2]

Bor, Fransız kimyagerleri Joseph-Louis Gay-Lussac ve Louis-Jaques Thénard ve bağımsız olarak bir İngiliz kimyacı olan Sir Humphry Davy tarafından 1808'de keşfedildi. Hepsi borik asidi (H_3BO_3) potasyum ile birleştirerek bordan izole etti. Günümüzde bor, boraksın karbon ile ısıtılmasıyla elde edilmektedir, ancak yüksek saflıkta bor gerekirse, başka yöntemler de kullanılmaktadır.

Bor, hidroksil iyonlarını kabul eden ve böylece fazla miktarda proton veren bir Lewis asidi görevi görür. Bor, hidroksil grupları içeren organik bileşiklerle kompleksler yapar ve ikiden fazla hidroksil grubuna sahip olanlarla daha güçlü reaksiyona girer. Böylece, bor, polisakkaritler, piridoksin, riboflavin, dehidroaskorbik asit ve piridin nükleotitleri dahil olmak üzere biyolojik açıdan ilgi çekici maddelerle etkileşime girebilir [3].

Yüksek saflıkta bor, amorf yapıda ve siyah renkli parlak bir toz görünümündedir.

Elementel bor, alüminyum, galyum, indiyum ve talyum ile birlikte periyodik tablonun III A grubunun bir üyesi olup, kimyasal özellikleri alüminyuma göre farklıdır [4]. Bor, periyodik tablodaki üçüncü grubun tek yarı metalidir. Bor atomu sadece üç değerlik elektronuna sahiptir. Atom numarası 5, özgül ağırlığı 2.84 g/cm^3 , atom kütlesi 10.82 g/mol , erime noktası $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Borun üç tane dış elektronu bulunup silisyum ile benzerdirler. Örneğin bor, silisyum gibi gaz halinde hidrojenle bileşikler yapar. Fakat bu bileşikler, kararsız olduklarından hava ile temas ettiklerinde çok hızlı yanarlar [5].

Bor, ametalle metal arası yarı iletkenlik özelliği gösteren bir elementtir. Bor çok aktif bir element olduğundan dolayı doğada element halinde bulunmaz, genellikle çeşitli bileşikler halinde bulunmaktadır. Oksijenle bağ yapmaya istekli olmasından dolayı çok sayıda bor-oksijen bileşikleri bulunmaktadır. Bor - oksijen bileşimlerinin genel adı "Borat"tır [6].

Yerkabuğunda 200'ün üzerinde farklı borat minerali türü bulunmasına rağmen, sadece dört tanesi bor ve bor bileşiklerinin ticari olarak çıkarılmasının yüzde 90'ını oluşturuyor. Bunlar tinkal, kernit, kolemanit ve uleksit'tir.

Son derece sert ve ısıya dirençli olan bor, düşük sıcaklıklarda zayıf bir elektrik iletkenidir, ancak bu sıcaklık arttıkça değişir. Kristal bor çok kararlı olduğu için asitlerle reaksiyona girmez. Amorf bor yavaş yavaş havada okside olur ve asitte şiddetli reaksiyona girebilir [7].

Kristal bor, tüm elementlerin en sert olanıdır (elmas hariç) ve en yüksek erime sıcaklıklarından (2300 °C) birine sahiptir.

Bor aynı zamanda çok sayıda nötronu absorbe etme yeteneğine de sahiptir. Bu özelliğinden dolayı bor nükleer kontrol çubukları için ideal bir malzemedir.

Son araştırmalar, borun çok düşük sıcaklıklarda, süper iletken olarak hareket etmesine izin veren tamamen farklı bir atomik yapı oluşturduğunu göstermiştir.

Bor, kayalarda, toprakta ve suda her yerde bulunan bir elementtir. Yeryüzü topraklarının çoğu 10 ppm bor oranına sahiptir ve Amerika Birleşik Devletleri'nin bazı bölgelerinde ve Akdeniz'den Kazakistan'a kadar uzanan diğer bölgelerde yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Ortalama topraktaki bor konsantrasyonu, 10 ila 20 ppm'dir ve Dünyada büyük miktarda bor eksikliği vardır. Yerkabuğunda genel olarak bor oranı ortalama 10 ppm'dir. Topraklar 2 ila 100 ppm arasında bor konsantrasyonlarına sahiptir. Deniz suyu ortalama 4,6 ppm bor içerir, ancak genellikle 0,5 ila 9,6 ppm aralığındadır [1].

Bor ve bor bileşiklerinin kullanım alanı çok geniştir. Bilim adamları elementin 300'den fazla farklı kullanımının olduğunu tahmin etmektedir.

Ana kullanım alanı:

- Cam (örneğin, termal olarak kararlı borosilikat cam)
- Seramikler (seramik sırları)
- Tarım (örneğin, sıvı gübrelerde borik asit).
- Deterjanlar (örneğin çamaşır deterjanı içinde sodyum perborat) [8].

1.1.1. Tarımda Bor

Bor, çoğu bitkinin normal büyümesi için gereken besinlerden biridir. Bitki gelişimi, büyümesi, ürün verimi ve tohum gelişimi için önemli bir unsur olarak kabul edilir. Bitkilerde su ve besin aktarılmasında önemli rol oynar. Ayrıca hücre duvarı gelişiminde rol oynadığı bilinmektedir ve tozlaşma, meyve gelişimi ve şekerlerin yer değiştirmesinde önemlidir. Baklagillerin çiçeklenmesinde ve tohumluk olarak ayrılmasında yeterli miktarda bor kaynağı önemlidir. Bor eksikliği varsa birçok üründe meyve kalitesi etkilenir. Bor, bitki beslemesi açısından ppm seviyesinde faydalıdır. Ancak yüksek miktarlarda bitkiler üzerinde toksik bir etkiye sahiptir [9].

Genel olarak, borun hayvansal ve bitkisel dokularda birikme eğiliminde olmasından dolayı yüksek miktarda bor içeren yiyecek ve su tüketenler için risk oluşturduğu söylenebilir. Borun genel toksikolojisi çok belirgin değildir, bazı türevler özellikle gözler ve mide mukozası için tahriş edicidir. Boratlar mutajenik ve kanserojen değildir [9].

Bor içeren meyve ve sebzelerin yenilmesi, bor içeren içme suyunun içilmesi, bor tozu içeren havanın solunması ve cildin hasarlı bir alanı bor ile temas ettiği zaman bor vücuda girer.

İnsanlarda, yüksek miktarda bor mideyi, bağırsakları, karaciğeri, böbrekleri, beyni olumsuz etkileyebilir, hatta ölüme neden olabilir. Köpekler, sıçanlar ve fareler üzerinde yapılan araştırmada, vücuda bor girmesi sonucu özellikle testislerin olumsuz etkilendiğini göstermektedir [9].

1.1.2. Suda Bor

Yeraltı sularındaki bor normalde iyon veya iz element olarak çok düşük konsantrasyonlarda bulunur.

Yeraltı suyunda bor bulunması, kayaların bor içeriğine bağlıdır. Farklı tektonik, litoloji ve hidrolojik rejim sonucu oluşan bazı jeotermal alanlarda yüksek bor konsantrasyonları, bu elementin ısı ilemlerle ilişkisini göstermektedir. Termal sularda tespit edilen bu yüksek değerler, volkanik kayaların meteorik değişimleri ve hidrotermal aktivitelerinden ya da borun zengin olduğu kayaların meteorik ve/veya hidrotermal sızıntılarından kaynaklanıyor olabilir [9].

1 mg/L den daha yüksek bor konsantrasyonu içeren su ile toprak sulandığı zaman sudaki yüksek bor konsantrasyonu olumsuz çevresel etkiye neden olmaktadır. Bu durum, üreticileri sudaki boru uzaklaştırmak zorunda bırakır. Su kuyularında veya su göletlerinde kabul edilebilir seviyelere bor konsantrasyonunun indirilmesi durumunda geniş araziler sulanabilir [9].

1.1.3. Tekstilde Bor

Tekstil ürünleri, bakteri ve mantar gibi mikroorganizmaların büyümesine yatkın olduğu bilinmektedir. Bu mikroorganizmalar, oda koşullarında bile bulunabilir. Bu ortamda ve uygun sıcaklık, besin ve nem koşullarında mikroorganizmalar hızla büyüebilir. Bazı mikroorganizmaların tekstil üzerinde büyümesi istenmeyen etkilere yol açar. Bu etkiler istenmeyen koku, leke ve kumaşta renk bozulması ve kumaşın mekanik mukavemetini azaltma ve kumaşın sağlığını azaltma şeklinde görülebilir. Sentetik elyafların çoğu, yüksek hidrofobisitelerinden dolayı mikroorganizmaların ataklarına karşı doğal elyaflardan daha az hassastır. Nano bor partikülleri iyi anti bakteriyel aktiviteye sahiptir [10].

1.1.4. Metalürjide Bor

Borun metal özelliklerini geliştirme üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Çeliğe % 0,03 B eklenmesi sonucu bor çeliğin özelliklerini olumlu etkilemiştir. Katılan borun miktarı çeliğin özelliğini değiştirmektedir [11].

Çeliğe bağlandığı sırada karbon ve diğer safsızlıkları gidererek, çeliğe ilave edilen küçük bir miktardaki bor, çeliği ortalama yüksek dayanımlı çelikten dört kat daha güçlü hale getirebilir.

Bor içeren ferroalyajlar (FeB) kullanılarak düşük alaşımlı çeliğin mekanik özelliklerinin iyileştirildiği birçok çalışmada bildirilmiştir [11].

Toz metalürjisinde, metal boritlerin varlığı malzemenin iletkenliğini ve mekanik mukavemetini artırır. Demirli ürünlerde, borun varlığı demirin korozyon direncini ve sertliğini artırır.

1980'lerin başında, yüksek dayanımlı kalıcı nadir toprak mıknatıslarının gelişimi, bor için büyük ve yeni bir pazar oluşturmuştur. Elektrikli otomobillerden kulaklıklara kadar kullanılmak üzere her yıl 70 tondan fazla NdFeB mıknatıs üretilmektedir. NdFeB mıknatısları, rüzgar türbinlerinde, elektrik motorlarında ve çok çeşitli elektronik cihazlarda kullanılan yüksek mukavemetli kalıcı mıknatıslar olarak kullanılmaktadır [11].

Borun nötron emilimine olan eğilimi, nükleer kontrol çubuklarında, radyasyon kalkanlarında ve nötron detektörlerinde kullanılmasını sağlamaktadır.

1986'da Çernobil nükleer felaketinin hemen ardından radyonüklid salınımının kontrol edilmesine yardımcı olmak için reaktöre 40 ton bor bileşiği atıldı.

Son olarak, bilinen en sert üçüncü madde olan bor karbür, çeşitli zırh ve kurşun geçirmez yeleklerin yanı sıra, aşındırıcı ve aşınan parçaların imalatında kullanılır.

1990'ların sonunda bor çeliği, otomobillerde güvenlik çelik bar gibi yapısal bileşenleri güçlendirmek için kullanılmaya başlandı.

1.2. Borik Asit

Borik asit H_3BO_3 kimyasal formülüne sahiptir ve doğada sassolite mineral olarak bulunur. Borik asidin özgül ağırlığı $1,435 \text{ g/cm}^3$ olup, soğuk suda zor çözünür. 0°C 'de 1 litre suda 19,5 g, 20°C 'de 40 g çözünür. Borik asidin sudaki çözünürlüğü sıcaklıkla artar. Anorganik tuzların varlığı borik asidin sudaki çözünürlüğünü azaltabilir veya artırabilir. Borun çözünürlüğü sodyum sülfat, potasyum sülfat ve potasyum klorürle artarken, sodyum ve lityum klorürle azalır. Borik asit çözültisi hafif antiseptik olarak kullanılır. Borik asit çok zayıf bir asittir [12].

Borik asit, suda çözünen ve doğal olarak oluşan bir bileşiktir. Hem mantar hem de bakteri enfeksiyonlarına karşı antibiyotik özelliklere sahip olan, bor ve sudan elde edilen beyaz bir tozudur. Oksijen, bor ve hidrojenden oluşur.

Borik asit böcek öldürücü ilaç olarak, antiseptik (mikrop öldürücü), gıdalarda koruyucu olarak kullanılabilir. Genellikle beyaz bir toz olarak görünür. Borik asit yutulduğu zaman toksiktir, bu nedenle çocuklar ve evcil hayvanların bulunduğu ortamlarda dikkatli kullanmak gerekir [13].

Endüstride emaye, böcek ilacı ve boya gibi çeşitli ürünlerde borik asit kullanılır. Borik asidin en yaygın kullanımlarından biri haşere kontrolü içindir. Karıncalar ve diğer istenmeyen böcekler için borik asidin kullanılması çok eskiye dayanır. Çünkü antifungal (mantar) ve antimikrobiyal özelliklere sahiptir. Sık kullanılan cilt losyonlarında da bulunabilir [13].

Borik asit bilinen bir temizleme bileşenidir. Lekeleri veya kokuları giderebilir. Çamaşırlarda kokuları gidermek ve kirleri temizlemek için makinelerin deterjan haznesine eklenebilir. Ayrıca, borik asit küfle mücadeleye yardımcı olabilir [14].

Havuzun dezenfektasyonu için borik asit kullanılır. Suyun pH seviyesini dengelemeye ve yosun ile ilgili problemlerin önlenmesine yardımcı olabilir. Borik asit, suyun berrak kalmasına yardımcı olur.

Borik asidin ayrıca bazı tıbbi kullanım alanları vardır. Hafif bir antiseptik olarak kullanılır. Akne ve hafif döküntüler gibi bazı cilt hastalıklarının tedavisinde etkili olabilir. Aynı zamanda mantar enfeksiyonları üzerinde de etkili olup, seyreltik çözeltisi bir göz yıkama solüsyonu olarak kullanılabilir [14].

İdrar numunesi şişeleri genellikle koruyucu olarak borik asit içerir, bu durum numunenin laboratuvara giderken kalitesini korur. Ayrıca, analiz için idrardaki beyaz kan hücrelerini korur. Ancak, bazı araştırmalar borik asidin eklenmesinin yanlış pozitif sonuçların çıkmasına neden olduğunu göstermektedir.

Ayrıca sığır derileri, dana derileri ve koyun derilerinin iyileştirilmesinde borik asit tuza eklenir. Borik asit ilavesi bakteri gelişimini ve böcekleri kontrol etmeye yardımcı olur.

Borik asit, sıçanlarda yaklaşık 4000 mg/kg vücut ağırlığı kadar düşük akut oral toksisiteye sahiptir. Sağlam deriye nüfuz etmez, fakat tahriş olmuş deriye kolayca nüfuz eder. İnorganik boratlar, yutulduktan veya solunduktan sonra kolayca emilir ve emilen borun % 95'inden fazlası böbrekler tarafından atılır ve biyolojik yarı ömrü bir günden azdır [14].

Borik aside maruz kalan insanlar için en düşük ölümcül dozun oral maruziyette 640 mg/1kg vücut ağırlığı, deri maruziyetinde 8600 mg/1kg vücut ağırlığı ve intravenöz enjeksiyonla 29 mg/1kg vücut ağırlığı olduğu bildirilmektedir. Borik asit ve boraks, yüzyılın başında tıpta hem lokal hem de oral olarak terapötik amaçlar için yaygın olarak kullanılmıştır. Borik asit, epilepsi ve bulaşıcı hastalıklar gibi çeşitli hastalıkları tedavi etmek için de kullanılmıştır [4].

1.3. Bor Oksit

Bor mineralleri, yapılarında değişik oranlarda bor oksit içerir. Dünyada bor elementi içeren yüzlerce mineral olmasına rağmen bor mineralleri arasında ticari öneme sahip olanları çok azdır. Ticari anlamda önemli olan bor minerallerinin değerleri yapılarındaki bor oksit ile doğru orantılıdır. Günümüz şartlarında sanayinin pek çok alanında ham ve rafine bor ürünleri kullanılmaktadır. Çünkü bor, kendine özgü özelliklerinden dolayı çok sayıda alaşım veya bileşik oluşturabilmektedir. Cevher zenginleştirme yöntemiyle ham bor; fiziksel ya da kimyasal işlemlerin sonucunda rafine bor ürünleri elde edilmektedir. Spesifik bor ürünleri ise rafine bor ya da ham bor ürünlerinden elde edilir [15].

Bor ürünleri içinde bor yüzdesi en yüksek olan bileşik, bor oksit'tir. Bor oksit özellikle cam ve seramik endüstrisi için çok önemli bir bileşendir. Bor oksit düşük ısı genleşme ve yüksek kırılma indeksi avantajına sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı da seramik ve cam ürünlerinde yaygın bir şekilde kullanılırlar. Örneğin seramik sistemine eklenmiş olan bor oksit seramiğin yapısal kararlılığını ve iletkenliğini artırıcı rol oynamaktadır. Bor oksit, seramik sır yapımında düşük ısı genleşme katsayısı nedeniyle kullanılmaktadır [16].

1.4. Çalışmanın Amacı

Bor bileşiklerinden ticari anlamda değerli olanları, yapısında bulunan bor oksit miktarıyla doğru orantılı olarak artar. Bor oksit miktarı yükseldikçe elde edilen madde değer kazanır. Çünkü yapıdaki bor miktarı artmaktadır. Değerli maden olan ve doğada saf olarak bulunmayan boru saf hale getirmek için borik asitten nano boyutta bor oksit elde edilmeye çalışılacaktır.

Bu çalışmada, borik asitten nano bor oksit partikülleri sentezlemek amaçlanmıştır. Bu amaçla, çözeltiden kristallendirme yöntemi ile etimaden borik asit sulu çözeltisi hazırlanacaktır.

Bu çözültideki nem ve kimyasal bağlı su ısıtma ile uzaklaştırılacaktır. Bu ısıtma parametrelerinin etkileri incelenecektir.

Numunenin karakterizasyon çalışmaları TGA, DTA, DSC, XRD, SEM ve titrasyon analizleri ile yapılacaktır.

1.5. Literatür Araştırması

Bor oksit üretimi ve kullanım alanlarının araştırılması ile ilgili literatür son derece kısıtlıdır. Bu çalışmaların çoğu minerali zenginleştirmeye yönelik olup bir kısmı burada özetlenmiştir.

Beker ve ark.[17], çalışmalarında diferansiyel termal analiz ve termogravimetrik analiz ile amonyum pentaborattan (APB) bor oksit elde etmeye çalışmışlardır. DTA deneyleri oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar yapılmış ve referans olarak α -alumina kullanılmıştır. TGA deneyleri ise izotermal olarak 150-500 °C aralığında sekiz değişik sıcaklıkta yapılmıştır. Genel olarak dehidrasyon, deaminasyon ve bor oksit oluşumu olarak üç basamakta gerçekleşen reaksiyonda izotermal analizlerde elde edilen zamana karşı kütle kaybı grafikleri 300 °C'nin üzerinde değişim göstermekte olup, bu sıcaklığa kadar 5 mol, 300-350 °C arasında ise 3 mol kristal su ile bir miktar amonyak kaybının yaşandığı ve izotermal dehidrasyon basamağının 350 °C'de tamamlandığı görülmüştür. 300 °C'ye kadar başlangıçtaki amonyak miktarından daha fazla amonyak içeren numuneler elde edilmesi 300 °C'nin üzerinde ise daha düşük amonyum oksit oluşumu gözlenmesi reaksiyonda dehidrasyonu takip eden aşamanın deaminasyon olduğunu göstermektedir. DTA analizlerinde de 170-202 °C ve 310-335 °C aralığında görülen iki kuvvetli endotermik pik yapıdaki suyun 5 mol ve 3 mol olarak iki basamakta ayrıldığını desteklemektedir. Bor oksit oluşumu ise sıcaklık artışıyla paralel olarak arttığı, % 98-99 saflıkta bor oksit elde etmenin mümkün olduğu gözlenmiştir.

Beker ve Bulutçu[18], çalışmalarında akışkan yatakta borik asidin suyunu uzaklaştırarak bor oksit elde etmişler ve boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) katkısının ürüne etkisini incelemişlerdir. İlk olarak % 1,5, % 2,5, % 4,0 ve % 5,5 oranlarında boraks pentahidrat ve kalsine boraks pentahidrat içeren borik asit karışımlarının topaklanma sıcaklığını belirlemiş ve bu sıcaklıktaki ürünün içeriğini tespit etmişlerdir. Boraks pentahidrat katkısının topaklanma sıcaklığını ve bor oksit yüzdesini arttırdığını tespit etmişlerdir. Dehidrasyon süresini kısaltmak ve sürekli üretimi sağlamak amaçlı ikinci kısım deneylerinde % 5,5 boraks pentahidrat içeren borik asit karışımı 150 °C'yi aşmayacak şekilde 10-60 dakika arasında değişik sıcaklıklar sonunda yataktan alınmış ve aynı numuneler yeniden yatağa beslenerek 400 °C'de 15, 30, ve 60 dakika aralıklarla numune olarak oluşan bor oksit yüzdeleri belirlenmiştir. Çalışmada reaksiyonun iki aşamada gerçekleştiğini; bunlardan ilkinin metaborik asit dönüşümü olduğunu ve bu dönüşümün 150 °C'de sağlandığını, ikinci aşamanın ise 400 °C'de bor oksit oluşumu olduğunu belirlemişlerdir. Elde ettikleri veriler yardımıyla da % 5,5 oranında kalsine boraks pentahidrat ilavesinin verimi arttırdığını görmüşlerdir. % 99,9 saflıkta ve kütlege % 0,1-0,15 aralığında sodyum oksit içeren ürün elde etmişlerdir.

Kocakuşak ve ark.[19], akışkan yatakta, borik asitten susuz ve kristal yapıllı bor oksit üretimini gerçekleştirmişlerdir. Sıcaklık, basınç ve akış kontrol edilerek çıkan gazdaki nem miktarını ölçerek reaksiyonun tamamlandığı sıcaklığı tayin etmişlerdir. Reaksiyonda 80-100 °C arasında meta borik asit oluşumunun başladığı ve 160 °C'ye kadar üç farklı formda oluşan metaborik asidin partikül çapı küçülürken yığın yoğunluğunun arttığını piknometre ile ölçerek tespit etmişlerdir. 250-300 °C aralığında fırında aşamalı olarak altı saatte, akışkan yatakta ise üç saatte tamamlanan reaksiyonda elde edilen bor oksitin saflığı titrimetrik yöntemle % 99,5 olarak bulunmuştur. Hegzagonal ve amorf yapıyı birlikte ihtiva etmektedir.

Kocakuşak ve ark [20], akışkan yatakta bor oksit üretiminde gözledikleri karıştırmanın sağlıklı olmaması, düşük sıcaklıklarda dehidrasyonun yavaş gerçekleşmesi, yüksek sıcaklıklarda ise gerçekleşmemesi gibi dezavantajlar sebebiyle borik asit dehidrasyonunu mikro dalga fırın yardımıyla sağlayarak farklı enerji seviyelerinde oluşan bor oksit oranlarını incelemişlerdir. Eti holding tarafından üretilen asit numunelerini 105-700W aralığındaki 5 değişik enerji seviyesinde mikrodalga fırında suyunu uzaklaştırarak oluşan bor oksit miktarlarını volumetrik titrasyonla elde edilen ürünün yoğunluğunu ise piknometre ile ölçmüşlerdir.

Kütle kaybının 90-100 °C aralığında başladığı ve enerji seviyesinin artırılması ile numunenin ısınma hızının da doğru orantılı olarak arttığını gözlemişlerdir. Bu çalışmada, akışkan yataklı sistemlerde yapılan çalışmaların dezavantajlarına da değinilmiştir.

Batar ve ark.[21], çalışmalarında Kırka madeninden aldıkları cevheri öğütüp elektronik kontrollü döner bir fırında kalsinasyon ile bor oksit içeriği en fazla olan, susuz boraks eldesi için optimum koşulları araştırmışlardır. Halen Eti Holding'in yapmakta olduğu çözme, çöktürme, filtreleme, ve kurutma aşamaları olan ve sulu sistem olarak adlandırılan üretime alternatif olarak sundukları üretimlerinde partikül çapı, besleme miktarı, kalsinasyon süresi ve kalsinasyon sıcaklığının üretim verimine etkilerini incelemişlerdir. Tüm sıcaklıklar için partikül boyutu küçüldükçe cevher içindeki bor oksit yüzdesi artması sebebiyle verimin arttığı ve kalsinasyon için ise 15 dakikanın yeterli olduğu gözlenmiştir. Elde ettikleri % 55'lik bor oksit içeriği ile Etibor'un sulu sistemle yaptığı % 31,2 bor oksit içeren üretimden daha başarılı bir üretim olduğunu göstermektedir.

Elbeyli ve Pişkin [22], çalışmalarında kolemanitten borik asit eldesi sırasında yan ürün olarak oluşan ve 2 mol kristal su içeren kalsiyum sülfatın ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) reaksiyon kinetiğini TGA ve DTA analizleri ile incelemişler ve içerdiği kristal su oranının $\frac{1}{2}$ mole kadar düşürülebileceğini tespit etmişlerdir.

Değişik ısıtma hızları ile yaptıkları deney verilerini Coast-Redfern Kissinger Doyle eşitlikleri yardımıyla en küçük kareler metodunu kullanarak aktivasyon enerjilerini (E) ve reaksiyon sabitlerini (k_0) hesaplamışlardır. Hesaplanan değerlerin (95-114 kJ.mol⁻¹) birbirine oldukça yakın çıkması teorik çalışmaların tutarlılığı açısından önemlidir. Literatür çalışmalarında bor oksit üretiminin genellikle mineral zenginleştirilmesine yönelik olarak gerçekleştirildiği ve elde edilen bor oksidin safsızlaştırılması çalışmalarının yetersiz olduğu görülmektedir.



2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada, üç boyunlu cam balon, Ika marka ve RH basic model manyetik karıştırıcı, Daihan marka 0–250 °C sıcaklık aralığında çalışan etüv, Sartorius marka 0,1 mg hassasiyetli terazi kullanılmıştır.

2.2. Kullanılan Kimyasallar

Eti maden genel müdürlüğü ürünü % 99 saflıkta borik asit, Sigma marka Amonyum hidroksit % 25, Sigma marka Poly Ethylene Glycol (PEG), Sigma marka Hexadecyltrimethylammonium Bromide (HTAB) ve Sigma marka Oksalik asit kimyasalları kullanılmıştır.

2.3. Karakterizasyon

Karakterizasyonda XRD cihazı ile faz analizi, SEM cihazı ile görüntü analizi ve tane boyutu analizi yapılmıştır. Oluşan ürünün bor okside tam dönüşmesi % B_2O_3 içeriği ile belirlenmiştir. Bu amaçla B_2O_3 analizi titrimetrik yöntem ile yapılmıştır.

2.4. Yöntem

2.4.1. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 13-20 deney parametreleri

0,2473 g borik asit 200 mL saf suda manyetik karıştırıcıda 85 °C de 300 rpm de 1 saat çözülmesi için bekletildi. Numune teflon behere alınarak etüve konuldu. Etüvde ısıtma koşulları Çizelge 2.1. ve Çizelge 2.2. de verilmiştir.

Çizelge 2.1. NAB 13-16 ısıtma koşulları

Sıcaklık, °C	Beher ağzı	NAB 13	NAB 14	NAB 15	NAB 16
		Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h
35	Kapalı	12	12	48	72
120	Açık	2	2	2	2
150	Açık	2	2	2	2
180	Açık	2	2	2	2
210	Açık	2	2	2	2
240	Açık	2	2	2	2

Çizelge 2.2. NAB 17-20 ısıtma koşulları

Sıcaklık, °C	Beher ağızı	NAB 17	NAB 18	NAB 19	NAB 20
		Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h
35	Kapalı	12	24	48	72
120	Açık	2	2	2	2
150	Açık	2	2	2	2
180	Açık	2	2	2	2
210	Açık	2	2	2	2
240	Açık	2	2	2	2

2.4.2. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 21-25(pH = 2,5-3) deney parametreleri

0,2473 g borik asit 200 mL saf suda manyetik karıştırıcıda 85 °C sıcaklıkta, 300 rpm de iken pH = 2,5 – 3 değerine hidroklorik asit ve amonyak ile ayarlandı. Bu çözelti üzerinden 1 bar ve 1 saat sürede azot gazı geçirildi. Etüvde ısıtma koşulları Çizelge 2.3. de verilmiştir.

Çizelge 2.3. NAB 21-25 ısıtma koşulları (pH =2,5-3)

Sıcaklık, °C	Beher ağzı	NAB 21	NAB 22	NAB 23	NAB 24	NAB 25
		Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h
35	Kapalı	24	24	24	24	24
120	Açık	2	2	2	2	2
170	Açık	2	2	2	2	2
240	Açık	10	10	10	10	10
70	Açık	–	–	–	2	5
120	Açık	–	–	2	–	–
130	Açık	–	2	–	–	–

2.4.3. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 26-29 deney parametreleri

0,2473 g borik asit 200 mL saf suda manyetik karıştırıcıda 85 °C sıcaklıkta, 300 rpm de iken pH orijinaldir. Bu çözelti üzerinden 1 bar ve 1 saat sürede azot gazı geçirildi. Etüvde ısıtma koşulları Çizelge 2.4. de verilmiştir.

Çizelge 2.4. NAB 26-30 ısıtma koşulları (pH =orijinal)

Sıcaklık, °C	Beher ağzı	NAB 26	NAB 27	NAB 28	NAB 29	NAB 30
		Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h
35	Kapalı	24	24	24	24	24
120	Açık	2	2	2	2	2
170	Açık	2	2	2	2	2
240	Açık	10	10	10	10	10
70	Açık	–	–	–	2	5
120	Açık	–	–	2	–	–
130	Açık	–	2	–	–	–

2.4.4. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 31-42 deney parametreleri

0,2473 g borik asit 200 mL saf suda manyetik karıştırıcıda 85 °C sıcaklıkta, 300 rpm de iken pH = 2,5 – 3 değerine hidroklorik asit ve amonyak ile ayarlandı. Bu çözelti üzerinden 1 bar ve 1 saat sürede azot gazı geçirildi. Etüvde ısıtma koşulları Çizelge 2.5., Çizelge 2.6. ve Çizelge 2.7. de verilmiştir.

Çizelge 2.5. NAB 31-35 ısıtma koşulları

Sıcaklık, °C	Beher ağızı	NAB 31	NAB 32	NAB 33	NAB 34	NAB 35
		Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h
35	Kapalı	24	24	24	24	24
120	Açık	2	2	2	2	2
170	Açık	2	2	2	2	2
240	Açık	10	10	10	10	10
80	Açık	2	5	–	–	–
90	Açık	–	–	2	5	–
100	Açık	–	–	–	–	2

Çizelge 2.6. NAB 36-39 ısıtma koşulları

Sıcaklık, °C	Beher ağzı	NAB 36	NAB 37	NAB 38	NAB 39
		Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h
35	Kapalı	24	24	24	24
120	Açık	2	2	2	2
160	Açık	–	–	–	2
165	Açık	–	–	–	–
170	Açık	2	2	2	–
180	Açık	–	–	–	–
195	Açık	–	–	–	–
240	Açık	10	10	10	10
100	Açık	5	–	–	–
110	Açık	5	2	5	–

Çizelge 2.7. NAB 40-42 ısıtma koşulları

Sıcaklık, °C	Behër ağızı	NAB 40	NAB 41	NAB 42
		Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h
35	Kapalı	24	24	–
90	Kapalı	–	–	2
120	Açık	2	2	–
160	Açık	–	–	–
165	Açık	2	2	2
170	Açık	–	–	–
180	Açık	2	–	–
195	Açık	–	2	–
240	Açık	10	10	35

2.4.5. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 43-47 deney parametreleri

0,6183 g borik asit (0,05 M) 200 mL saf suda manyetik karıştırıcıda 90 °C sıcaklıkta, 300 rpm de iken çözelti üzerinden 1 bar ve 1 saat sürede azot gazı geçirildi. Etüvde ısıtma koşulları Çizelge 2.8. de verilmiştir.

Çizelge 2.8. NAB 43-47 ısıtma koşulları

Sıcaklık °C	NAB 43	NAB 44	NAB 45	NAB 46	NAB 47
	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h
60	Kuruyunca ya kadar	–	–	–	–
70	–	Kuruyunca ya kadar	–	–	–
80	–	–	Kuruyunca ya kadar	–	–
90	–	–	–	Kuruyunca ya kadar	–
100	–	–	–	–	Kuruyunca ya kadar
165	2	2	2	2	2
240	40	40	40	40	40

2.4.6. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 48-49 deney parametreleri

0,6183 g borik asit (0,05 M) 200 mL saf suda manyetik karıştırıcıda 90 °C sıcaklıkta, 300 rpm de iken çözelti üzerinden 1 bar basınçta azot gazı geçirildi. Etüvde ve fırında ısıtma koşulları Çizelge 2.9. da verilmiştir.

Çizelge 2.9. NAB 48-49 ısıtma koşulları

Numune İsmi	Azot Gazı Süresi, h	Sıcaklık, °C		
		Etüvde	Fırında	Fırında
		90	130	265
		Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h
NAB 48	1	Kuruyuncaya Kadar	0,5	50
NAB 49	3	Kuruyuncaya Kadar	0,5	50

Borik asit

0,05 mol H₃BO₃ 1000 ml

x 100 ml

X= 0,005 mol/l

61,83 g H₃BO₃ 1 mol

x g 0,005 mol

X= 0,30915 g

2.4.7. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 50-60 deney parametreleri

0,6183 g borik asit (0,05 M) 200 mL saf suda manyetik karıştırıcıda 90 °C sıcaklıkta, 300 rpm de iken bu çözelti üzerinden 1 bar ve 3 saat sürede azot gazı geçirildi. Etüvde ve fırında ısıtma koşulları Çizelge 2.10. da verilmiştir.



Çizelge 2.10. NAB 50-60 ısıtma koşulları

Numune İsmi	PEG,(g)	HTAP,(g)	Oksalik Asit 1mM,(ml)	Sıcaklık, °C		
				Etüvde	Fırında	Fırında
				90	130	265
				Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h
NAB 50	0,03	–	–	Kuruyuncaya Kadar	0,5	50
NAB 51	–	0,03	–	Kuruyuncaya Kadar	0,5	50
NAB 52	–	0,03	–	Kuruyuncaya Kadar	0,5	72
NAB 53	–	0,02	–	Kuruyuncaya Kadar	0,5	72
NAB 54	–	0,04	–	Kuruyuncaya Kadar	0,5	72
NAB 55	0,02	–	–	Kuruyuncaya Kadar	0,5	72
NAB 56	0,04	–	–	Kuruyuncaya Kadar	0,5	72
NAB 57	–	–	10	Kuruyuncaya Kadar	0,5	72
NAB 58	–	–	30	Kuruyuncaya Kadar	0,5	72
NAB 59	–	–	50	Kuruyuncaya Kadar	0,5	72
NAB 60	–	–	100	Kuruyuncaya Kadar	0,5	72

2.4.8. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 61-72 deney parametreleri

0,6183 g borik asit (0,05 M) 200 mL saf suda manyetik karıştırıcıda 90 °C sıcaklıkta, 300 rpm de iken bu çözelti üzerinden 1 bar ve 3 saat sürede azot gazı geçirildi. Etüvde ve fırında ısıtma koşulları Çizelge 2.11. de verilmiştir.



Çizelge 2.11. NAB 61-72 ısıtma koşulları

	Sıcaklık, °C							
	Etüvde	Fırında	Fırında	Fırında	Fırında	Fırında	Fırında	Fırında
	90	130	240	250	260	270	280	290
Numune İsmi	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h
NAB 61	Kuruyuncaya Kadar	0,5	63	–	–	–	–	–
NAB 62	Kuruyuncaya Kadar	0,5	–	63	–	–	–	–
NAB 63	Kuruyuncaya Kadar	0,5	–	–	63	–	–	–
NAB 64	Kuruyuncaya Kadar	0,5	–	–	–	63	–	–
NAB 65	Kuruyuncaya Kadar	0,5	–	–	–	–	–	63
NAB 66	Kuruyuncaya Kadar	0,5	–	–	–	–	50	–
NAB 67	Kuruyuncaya Kadar	0,5	5	–	–	–	–	–
NAB 68	Kuruyuncaya Kadar	0,5	–	5	–	–	–	–
NAB 69	Kuruyuncaya Kadar	0,5	–	–	5	–	–	–
NAB 70	Kuruyuncaya Kadar	0,5	–	–	–	5	–	–
NAB 71	Kuruyuncaya Kadar	0,5	–	–	–	–	5	–
NAB 72	Kuruyuncaya Kadar	0,5	–	–	–	–	–	5

2.4.9. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 73-83 deney parametreleri

0,6183 g borik asit (0,05 M) 200 mL saf suda manyetik karıştırıcıda 90 °C sıcaklıkta, 300 rpm hızda bu çözelti üzerinden 1 bar ve 3 saat sürede azot gazı geçirildi. Etüvde ve fırında ısıtma koşulları Çizelge 2.12. de verilmiştir.



Çizelge 2.12. NAB 73-83 ısıtma koşulları

Numune İsmi	Sıcaklık, °C					
	Etüvde	Fırında	Fırında	Fırında	Fırında	Fırında
	90	120	125	130	135	140
	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h
NAB 73	Kuruyuncaya Kadar	–	–	–	–	–
NAB 74	Kuruyuncaya Kadar	1	–	–	–	–
NAB 75	Kuruyuncaya Kadar	–	1	–	–	–
NAB 76	Kuruyuncaya Kadar	–	–	1	–	–
NAB 77	Kuruyuncaya Kadar	–	–	–	1	–
NAB 78	Kuruyuncaya Kadar	–	–	–	–	1
NAB 79	Kuruyuncaya Kadar	1	–	–	–	–
NAB 80	Kuruyuncaya Kadar	–	1	–	–	–
NAB 81	Kuruyuncaya Kadar	–	–	1	–	–
NAB 82	Kuruyuncaya Kadar	–	–	–	1	–
NAB 83	Kuruyuncaya Kadar	–	–	–	–	1

2.4.10. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 85-93 deney parametreleri

0,6183 g borik asit (0,05 M) 200 mL saf suda manyetik karıştırıcıda 90 °C sıcaklıkta, 300 rpm hızda 20 dakika karıştırıldı. Çözeltiye Amonyak veya Hidroklorik asit eklenerek pH ayarlandı. Bu çözelti üzerinden 1 bar ve 3 saat sürede azot gazı geçirildi. Etüvde ve fırında ısıtma koşulları Çizelge 2.13. de verilmiştir.



Çizelge 2.13. NAB 85-93 ısıtma koşulları

Numune İsmi	pH	Sıcaklık, °C		
		Etüvde	Fırında	Fırında
		90	130	280
		Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h
NAB 85	2	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48
NAB 86	3	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48
NAB 87	4	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48
NAB 88	5	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48
NAB 89	6	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48
NAB 90	7	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48
NAB 91	8	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48
NAB 92	10	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48
NAB 93	12	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48

2.4.11. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 103-110 deney parametreleri

0,6185 g borik asit (0,05 M) 200 mL saf suda manyetik karıştırıcıda 90 °C sıcaklıkta, 300 rpm hızda karıştırıldı. Bu çözelti üzerinden 1 bar ve 3 saat sürede azot gazı geçirildi.

2.4.12. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 115-121 deney parametreleri

Hesaplanan borik asit miktarları 200 mL saf suda manyetik karıştırıcıda 90 °C sıcaklıkta, 300 rpm hızda 3 saat karıştırıldı. Bu çözelti üzerinden 1 bar ve 3 saat sürede azot gazı geçirildi. Etüvde ve fırında ısıtma koşulları Çizelge 2.14. de verilmiştir.

Çizelge 2.14. NAB 115-121 ısıtma koşulları

Numune İsmi	Tartılan Borik asit miktarı (Derişim, M)	Sıcaklık, °C		
		Etüvde	Fırında	Fırında
		90	130	280
		Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h
NAB 115	0,1237 g (0,01 M)	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48
NAB 116	0,3710 g (0,03 M)	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48
NAB 117	0,6183 g (0,05 M)	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48
NAB 118	0,8656 g (0,07 M)	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48
NAB 119	1,2366 g (0,10 M)	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48
NAB 120	3,7098 g (0,30 M)	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48
NAB 121	6,183 g (0,50 M)	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48

2.4.13. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 130 deney parametreleri

0,6185 g borik asit (0,05 M) 200 mL saf suda manyetik karıştırıcıda 90 °C sıcaklıkta, 300 rpm hızda karıştırıldı. Bu çözelti üzerinden 1 bar ve 3 saat sürede azot gazı geçirildi.

2.4.14. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 150-157 deney parametreleri

0,6185 g borik asit (0,05 M) 200 mL saf suda manyetik karıştırıcıda 90 °C sıcaklıkta, 300 rpm hızda 20 dk. karıştırıldı. Çözeltinin pH'ı amonyak veya hidroklorik asit yardımıyla pH = 2,3,4,5,6,7,8,10 değerlerine ayarlandı. Bu çözelti üzerinden 1 bar ve 3 saat sürede azot gazı geçirildi. Etüvde ve fırında ısıtma koşulları Çizelge 2.15. de verilmiştir.

Çizelge 2.15. NAB 150-157 ısıtma koşulları

Numune İsmi	pH	Sıcaklık, °C		
		Etüvde	Fırında	Fırında
		90	130	280
		Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h
NAB 150	2	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48
NAB 151	3	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48
NAB 152	4	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48
NAB 153	5	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48
NAB 154	6	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48
NAB 155	7	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48
NAB 156	8	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48
NAB 157	10	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48

2.4.15. Kristalizasyon üzerine sıcaklık ve süre etkisi NAB 160-166 deney parametreleri

Hesaplanan borik asit miktarları 200 mL saf suda manyetik karıştırıcıda 90 °C sıcaklıkta, 300 rpm hızda 3 saat karıştırıldı. Bu çözelti üzerinden 1 bar ve 3 saat sürede azot gazı geçirildi. Etüvde ve fırında ısıtma koşulları Çizelge 2.16. de verilmiştir.

Çizelge 2.16. NAB 160-167 ısıtma koşulları

Numune İsmi	Tartılan Borik asit miktarı (Derişim, M)	Sıcaklık, °C		
		Etüvde	Fırında	Fırında
		90	130	280
		Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h	Isıtma süresi, h
NAB 160	0,1237 g (0,01 M)	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48
NAB 161	0,3710 g (0,03 M)	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48
NAB 162	0,6183 g (0,05 M)	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48
NAB 163	0,8656 g (0,07 M)	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48
NAB 164	1,2366 g (0,10 M)	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48
NAB 165	3,7098 g (0,30 M)	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48
NAB 166	6,183 g (0,50 M)	Kuruyuncaya Kadar	0,5	48

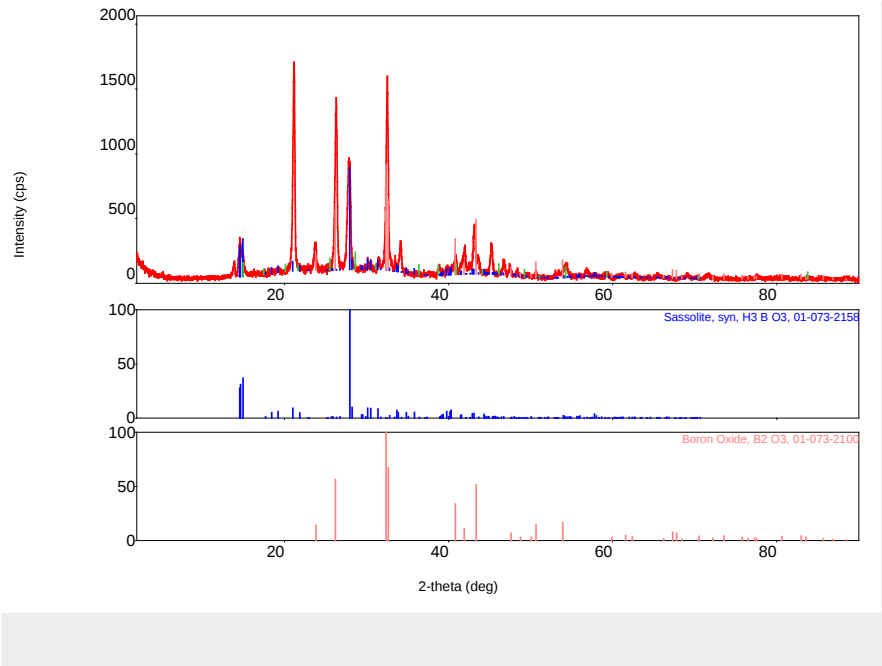
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Non-isothermal deneyler

Bu işlemlerden elde edilen numunelerin ODTU merkez laboratuvarında XRD analizi yapılmıştır.

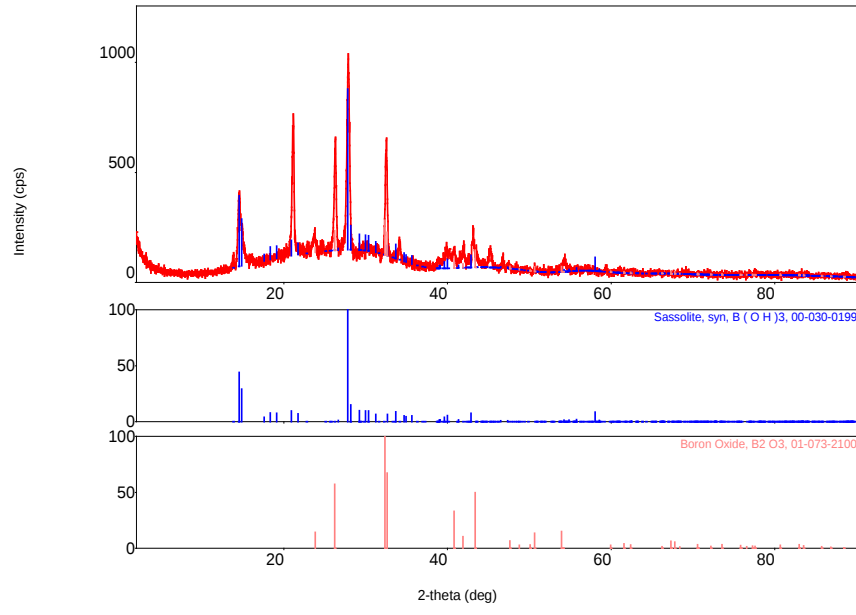
Bu analiz sonuçlarına göre H_3BO_3 ve B_2O_3 yüzde oranı XRD cihazına ait bilgisayardaki paket program aracılığıyla belirlenmiştir.

NAB-61 deneyinin XRD grafiği Şekil 3.1. de verilmiştir.



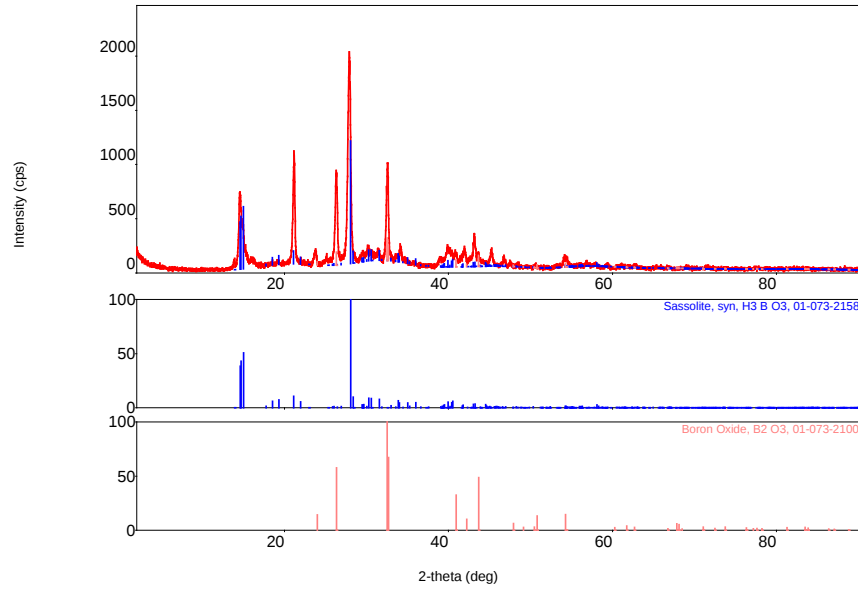
Şekil 3.1. NAB-61 numunesinin XRD grafiği

NAB-61 deneyinin XRD grafiğinde % 93 sassolite ve % 6,9 B_2O_3 faz pikleri gözlenmiştir.



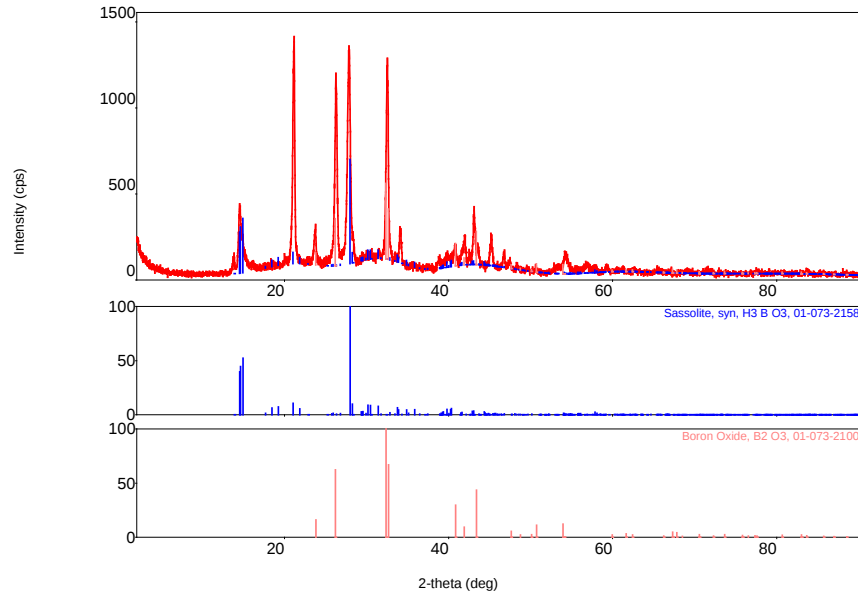
Şekil 3.2. NAB-62 numunesinin XRD grafiği

NAB-62 deneyinin XRD grafiğinde % 35,6 sassolite ve % 64 B₂O₃ faz pikleri gözlenmiştir.



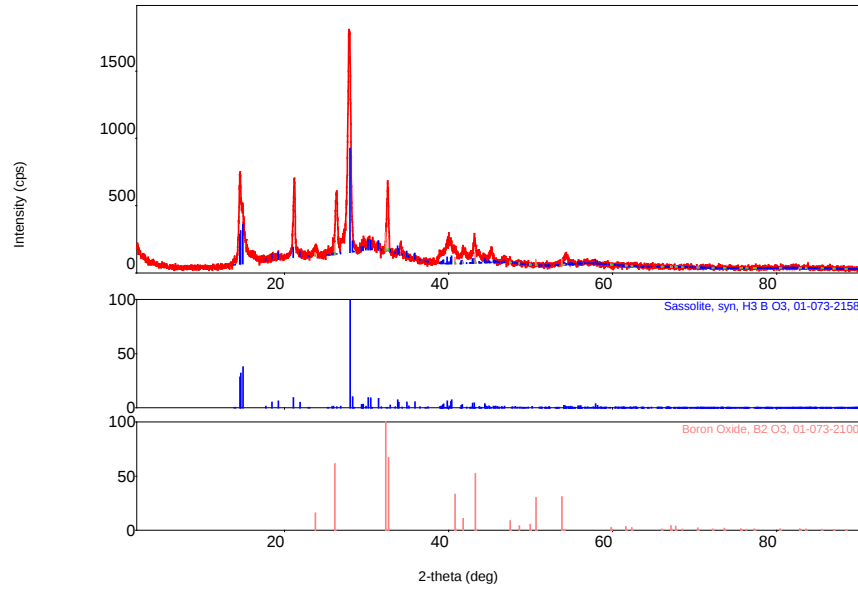
Şekil 3.3. NAB- 63 numunesinin XRD grafiği

NAB-63 deneyinin XRD grafiğinde % 64 sassolite ve % 36 B_2O_3 faz pikleri gözlenmiştir.



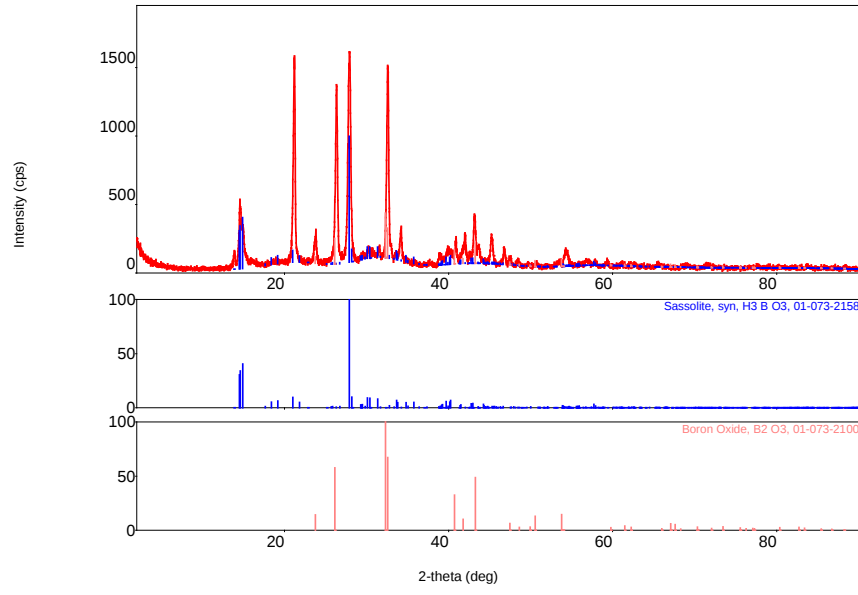
Şekil 3.4. NAB- 65 numunesinin XRD grafiği

NAB-65 deneyinin XRD grafiğinde % 40 sassolite ve % 60 B_2O_3 faz pikleri gözlenmiştir.



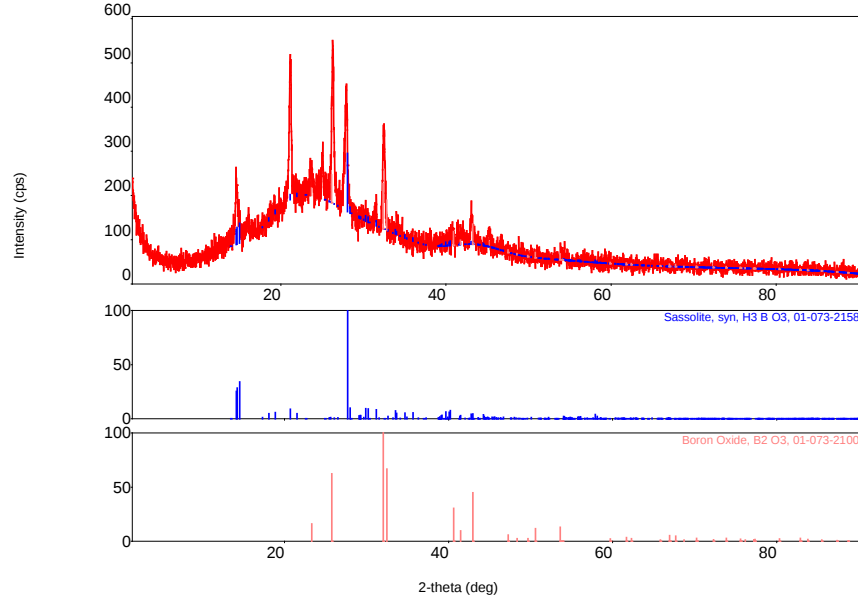
Şekil 3.5. NAB- 66A numunesinin XRD grafiği

NAB-66A deneyinin XRD grafiğinde % 72 sassolite ve % 28 B₂O₃ faz pikleri gözlenmiştir.



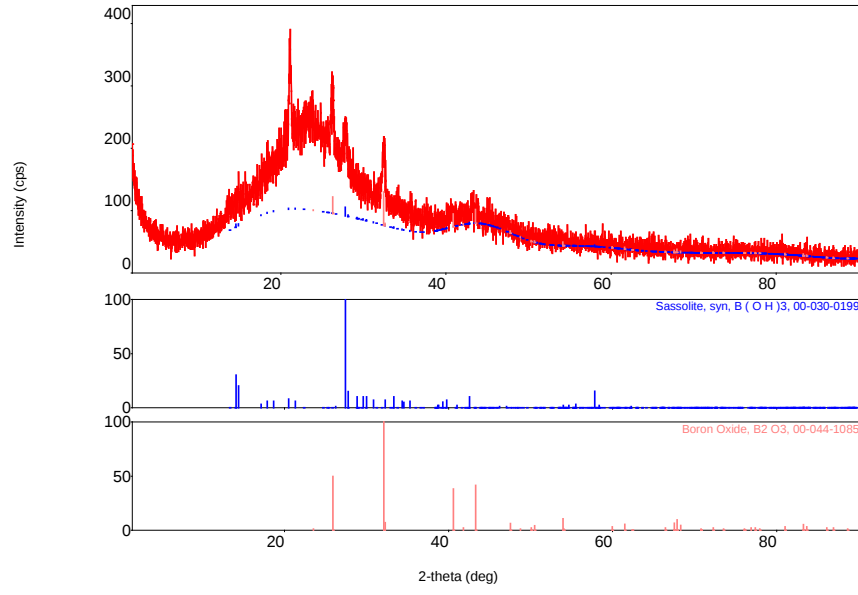
Şekil 3.6. NAB- 66B numunesinin XRD grafiği

NAB-66B deneyinin XRD grafiğinde % 44 sassolite ve % 56 B_2O_3 faz pikleri gözlenmiştir.



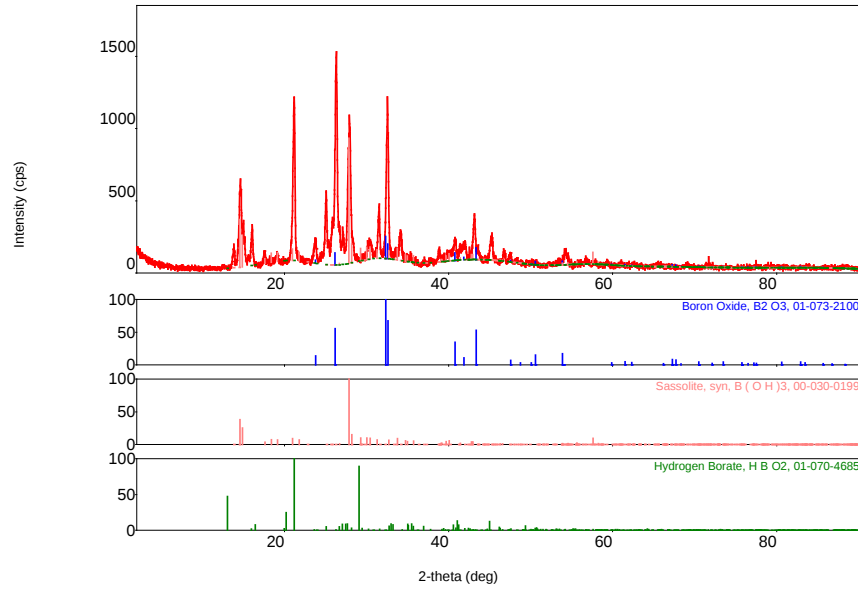
Şekil 3.7. NAB- 67 numunesinin XRD grafiği

NAB-67 deneyinin XRD grafiğinde % 43 sassolite ve % 57 B_2O_3 faz pikleri gözlenmiştir.



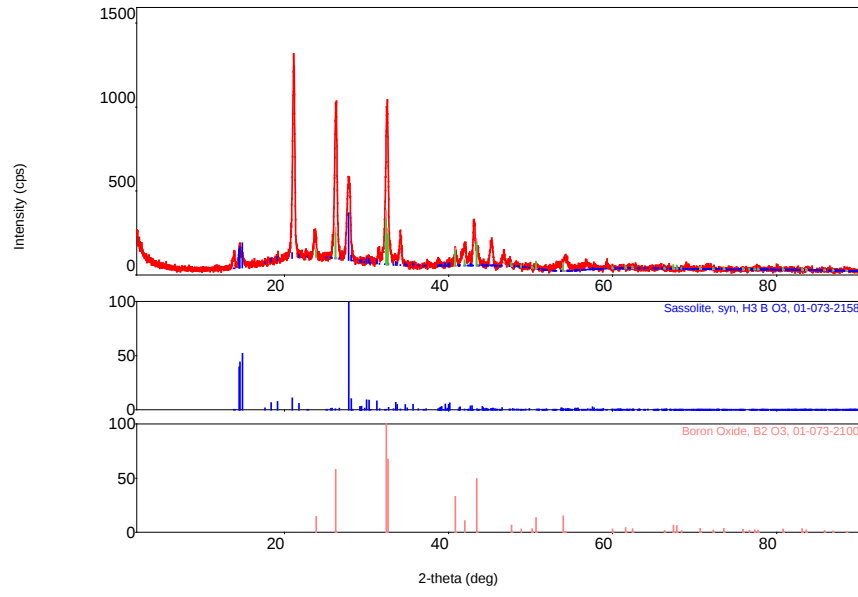
Şekil 3.8. NAB- 68 numunesinin XRD grafiği

NAB-68 deneyinin XRD grafiğinde % 78 sassolite ve % 22 B₂O₃ faz pikleri gözlenmiştir.



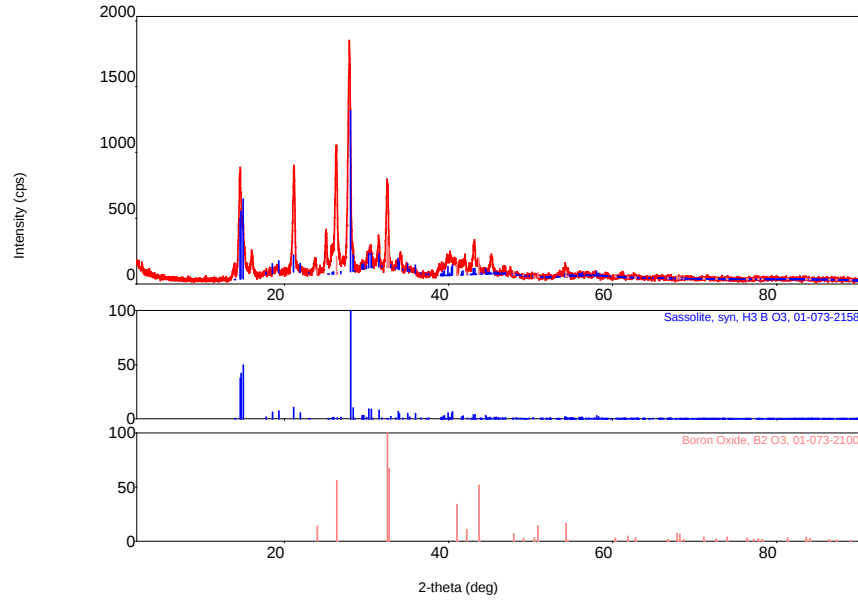
Şekil 3.9. NAB- 69 numunesinin XRD grafiği

NAB-69 deneyinin XRD grafiğinde % 67 sassolite ve % 33 B₂O₃ faz pikleri gözlenmiştir.



Şekil 3.10. NAB- 70 numunesinin XRD grafiği

NAB-70 deneyinin XRD grafiğinde % 88 sassolite ve % 12 B_2O_3 faz pikleri gözlenmiştir.



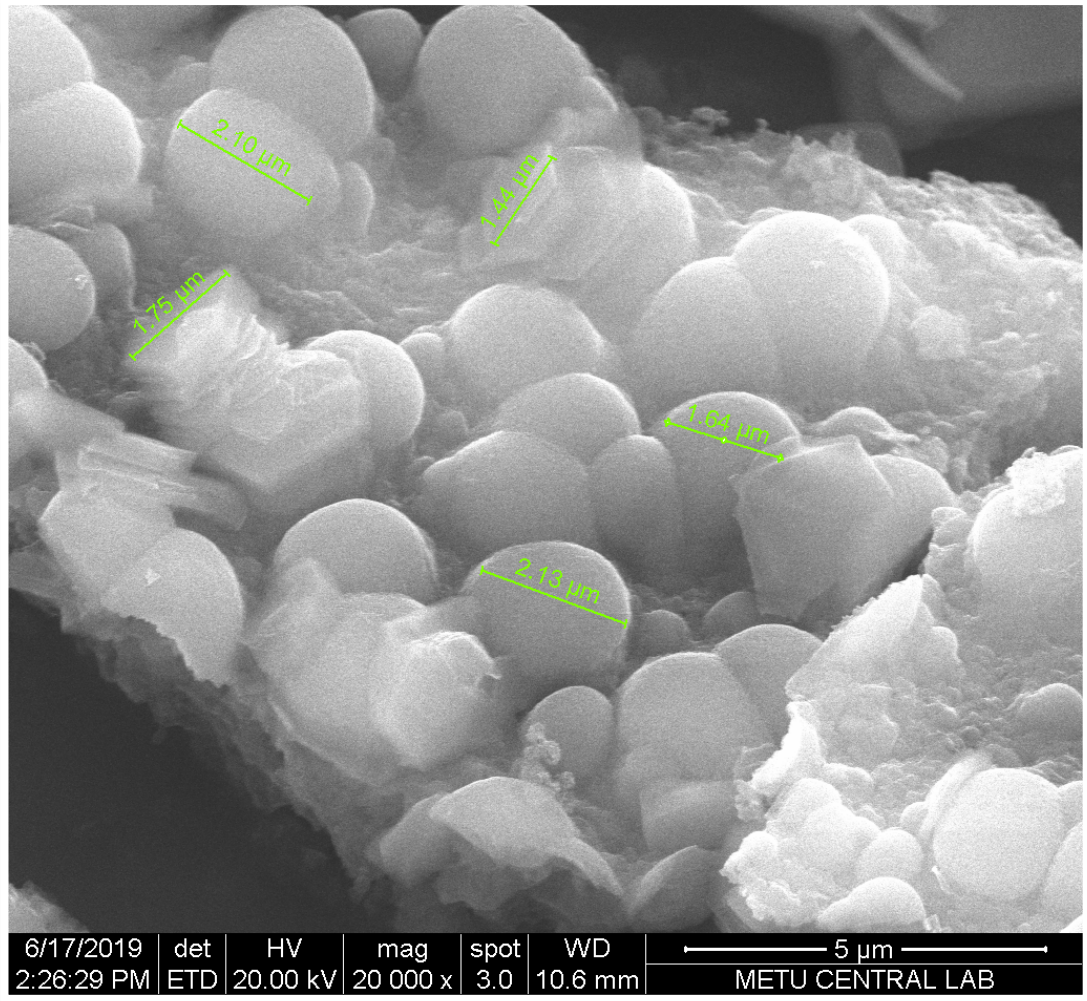
Şekil 3.11. NAB- 71 numunesinin XRD grafiği

NAB-71 deneyinin XRD grafiğinde % 67 sassolite ve % 33 B_2O_3 faz pikleri gözlenmiştir.

Elde edilen XRD sonuçlarına göre en yüksek B_2O_3 değeri NAB – 62 deneyinde bulunmuştur. Bu çalışmadan sonra pH etkisi araştırılmıştır.

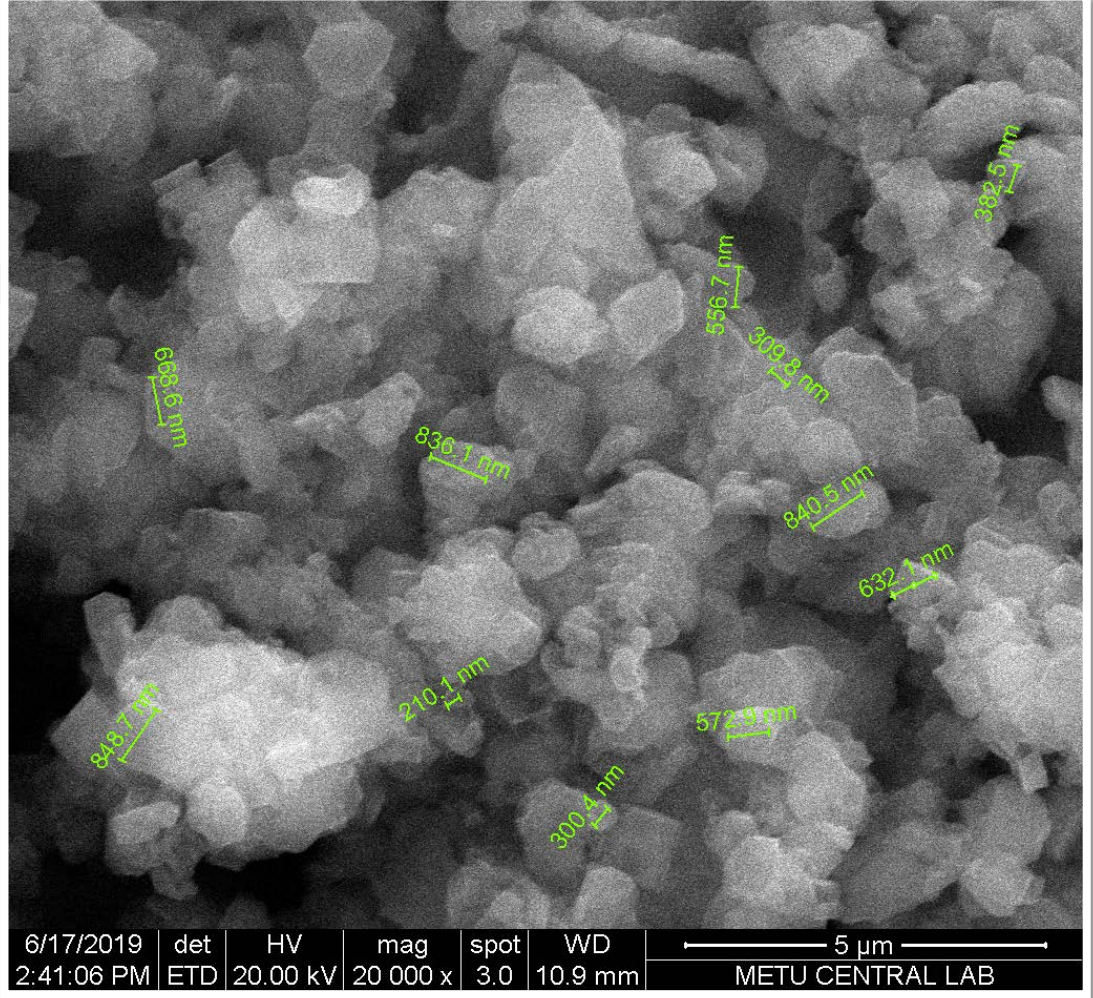
3.2. Nanopartikül bor oksit sentezine pH'nin etkisi

Bor oksit sentezi deneylerinden elde edilen numunelerin SEM analizlerinde, pH'nın etkisi incelenmiştir. Düşük pH (pH=2) değerinde SEM görüntüsü Şekil 3.12. de verilmiştir. Düşük pH değerlerinde bor oksit numunelerinin tane boyutu 1,44 – 2,13 mikron arasında değiştiği belirlenmiştir. Bor oksit taneleri küresel morfolojiye sahip olduğu belirlenmiştir.



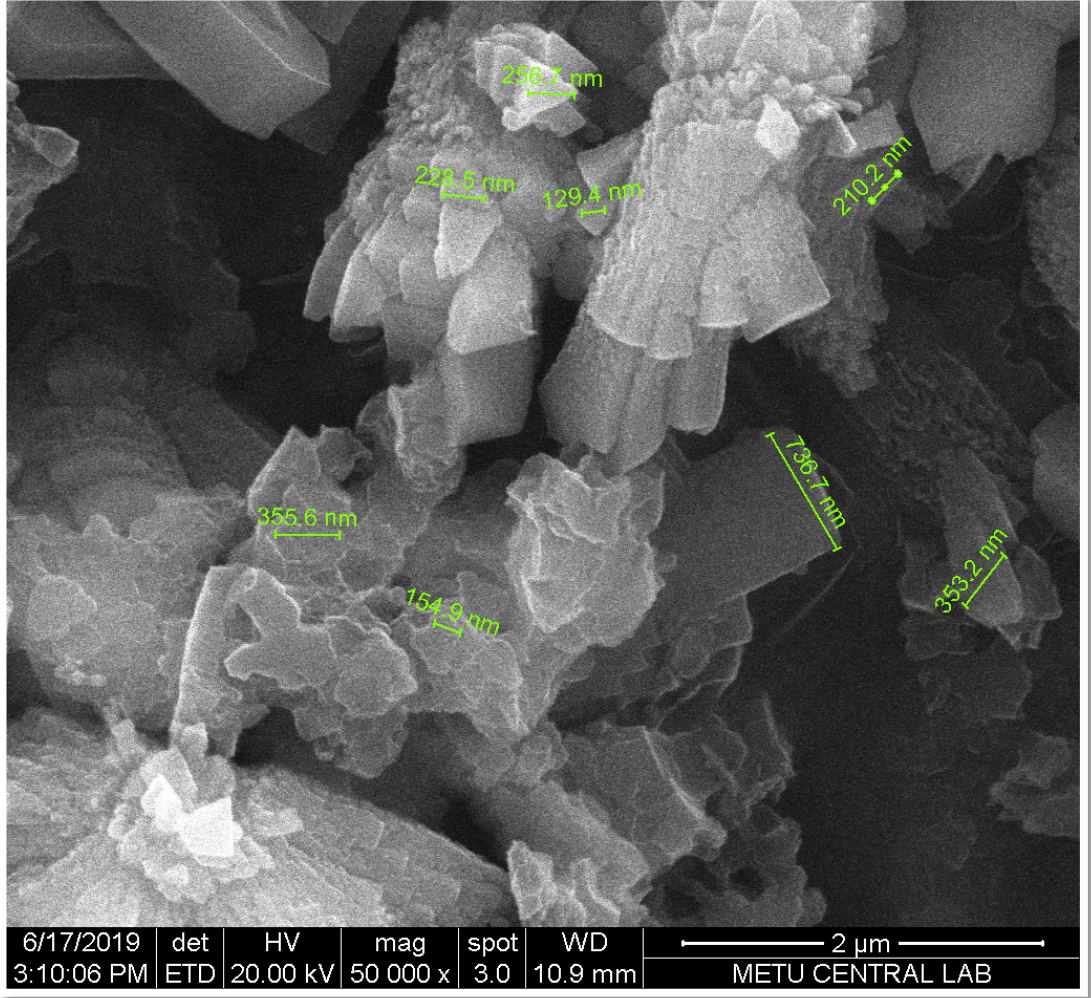
Şekil 3.12. Düşük pH (pH=2) değerinde SEM görüntüsü

Yüksek pH değerinde SEM görüntüsü Şekil 3.13 te verilmiştir. Yüksek pH (pH=10) değerlerinde bor oksit numunelerinin tane boyutu 210 – 840 nm arasında değiştiği belirlenmiştir. Nano bor oksit taneleri karışık bir morfolojiye sahip olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.13. Yüksek pH (pH=10) değerinde SEM görüntüsü

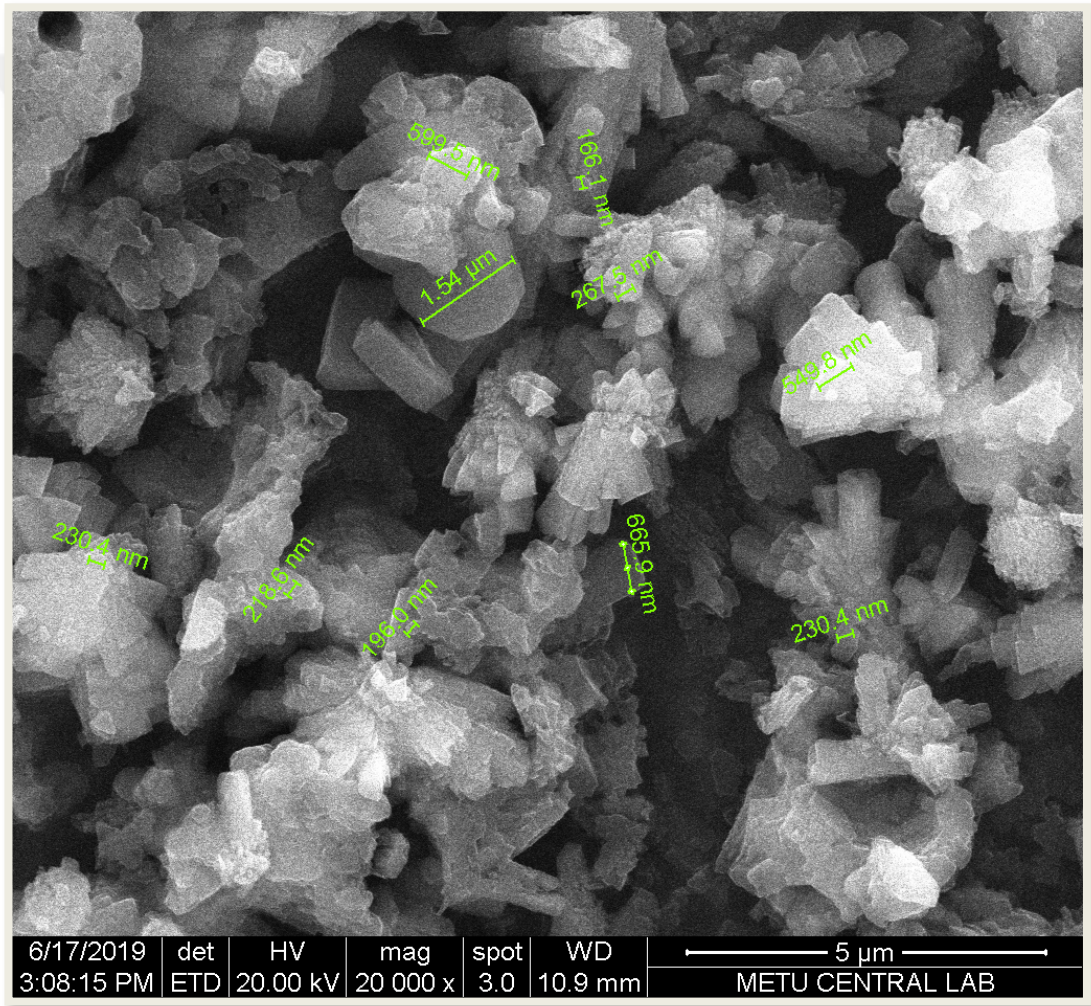
Orijinal pH (pH = 5,80) değerinde SEM görüntüsü Şekil 3.14. te verilmiştir. Orijinal pH değerlerinde ve 0,01 M borik asit konsantrasyonunda bor oksit numunelerinin tane boyutu 129 – 736 nm arasında değiştiği belirlenmiştir. Nano bor oksit taneleri karışık bir morfolojiye sahip olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.14. Orijinal pH (pH = 5,8) NAB-160 SEM Görüntüsü

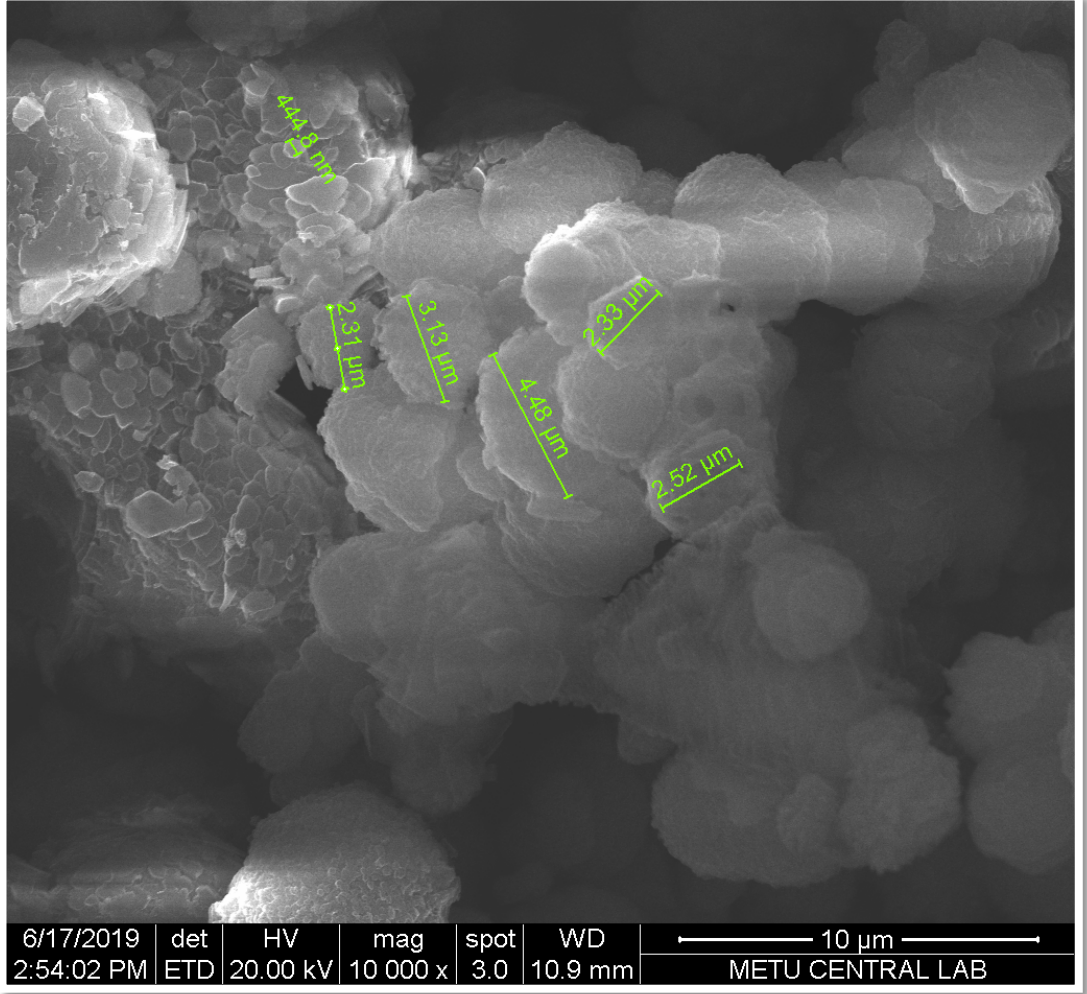
3.3. Nanopartikül bor oksit sentezine borik asit konsantrasyonunun etkisi

Bor oksit sentezi deneylerinden elde edilen numunelerin SEM analizlerinde, borik asit konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Düşük borik asit konsantrasyonunda (0,01 M) SEM görüntüsü Şekil 3.15. da verilmiştir. Düşük borik asit konsantrasyonunda bor oksit numunelerinin tane boyutu 166 – 1540 nm arasında değiştiği belirlenmiştir. Nano bor oksit taneleri karışık bir morfolojiye sahip olduğu belirlenmiştir.



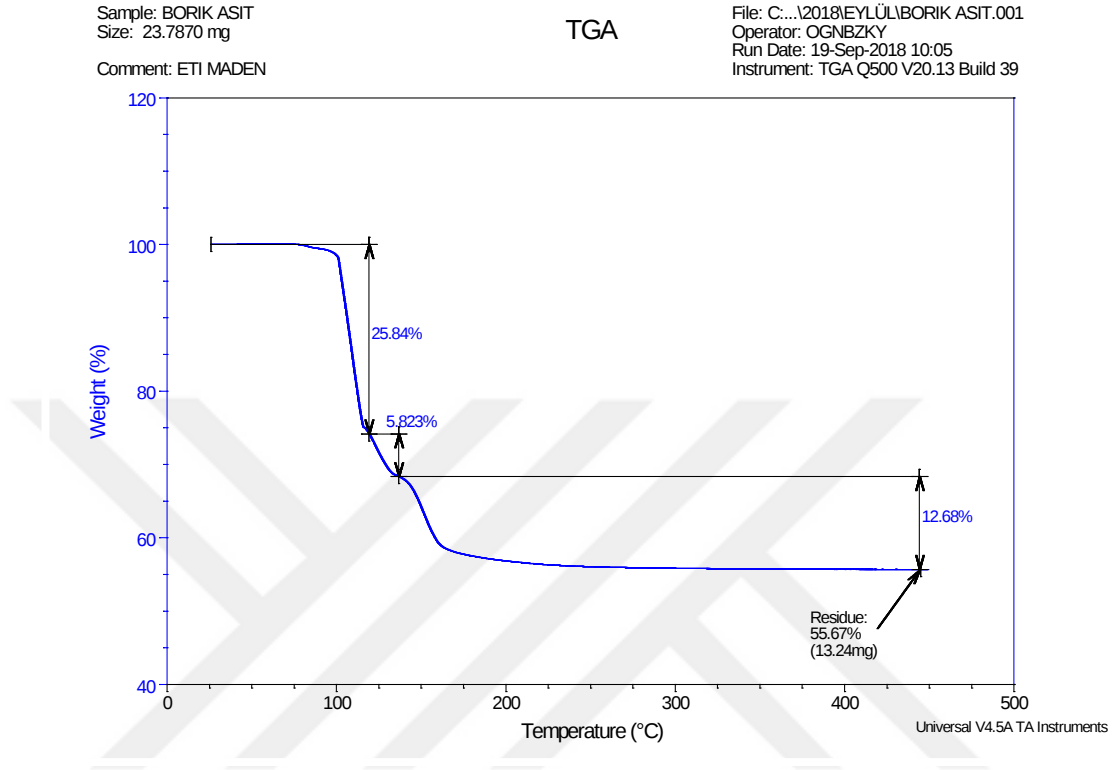
Şekil 3.15. Düşük borik asit konsantrasyonunda SEM görüntüsü

Yüksek borik asit konsantrasyonunda SEM görüntüsü Şekil 3.16. de verilmiştir. Yüksek borik asit konsantrasyonunda (0,5M) bor oksit numunelerinin tane boyutu 444 – 4480 nm arasında değiştiği belirlenmiştir. Nano bor oksit taneleri kısmen küresel morfolojiye sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.16. Yüksek borik asit konsantrasyonunda SEM görüntüsü

3.4. Etimaden Borik asit TGA ve DSC analizleri

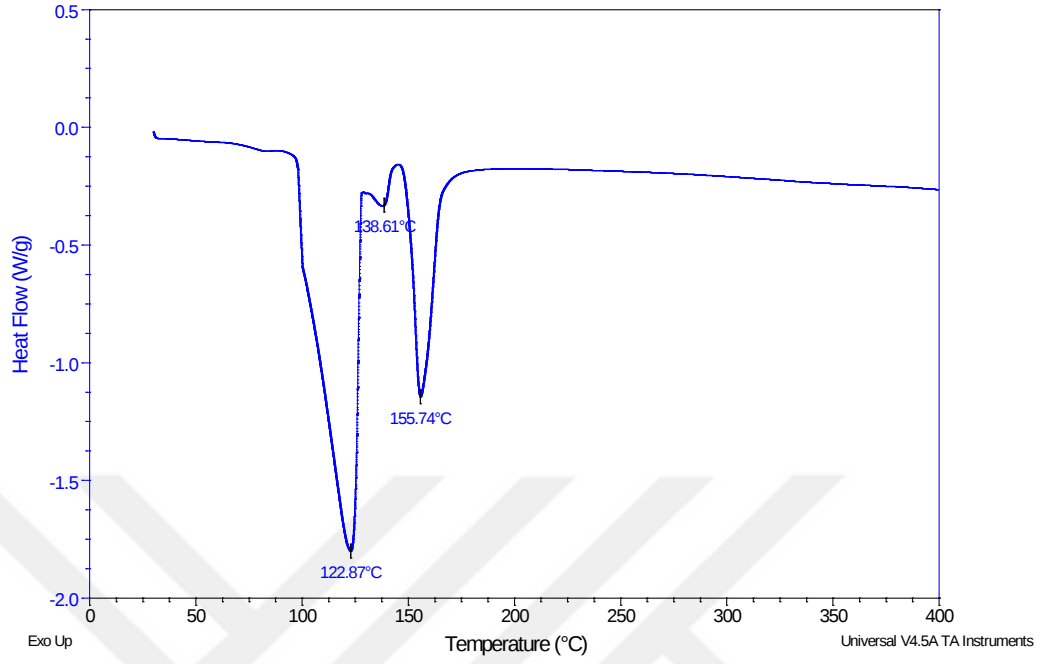


Şekil 3.17. Etimaden Borik Asit TGA Analizi

Sample: BORIK ASIT
Size: 4.8940 mg
Comment: ETİ MADEN

DSC

File: C:\...2018\EYLÜL\BORIK ASIT.001
Operator: OGNBZKY
Run Date: 19-Sep-2018 10:01
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124



Şekil 3.18. Etimaden Borik Asit DSC Analizi

3.5. Borik Asidin Dehidrasyonu

Bor oksit, borik asidin dehidrasyonu sonucu elde edilir. Borik asit 100 °C'ye kadar yavaşça ısıtıldığında 1 mol su kaybederek, metaborik aside(HBO_2) dönüşür [23]. Meta borik asidin üç ayrı kristal modifikasyonu olup bunlar ve erime noktaları aşağıda verilmiştir [24].

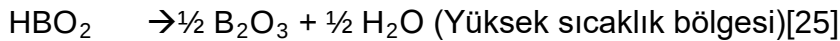
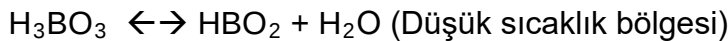
Ortorombik metaborik asit : (HBO_2 -III, ergime noktası: 176 °C)

Monoklinik metaborik asit : (HBO_2 -II, ergime noktası: 200,9 °C)

Kübik metaborik asit : (HBO_2 -I, ergime noktası: 236 °C)[24]

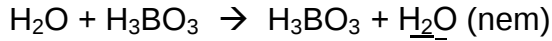
Isıtmaya devam edildiğinde 130 °C'den sonra 1 mol su daha kaybederek pro veya tetraborik asit elde edilir [23]. Daha yüksek sıcaklıklarda borik asit bünyesindeki tüm su uzaklaştırılarak susuz borik asit elde edilir. Kristal susuz borik asit 450 °C'de erir. Amorf susuz borik asit belli bir erime derecesine sahip değildir. Yaklaşık 325 °C'de yumuşamaya başlar ve yaklaşık 500 °C'de tamamen akışkan hale gelir. Borik asidin (H_3BO_3) tamamen ayrışması sonucunda bor trioksit (B_2O_3) oluşur [24].

Dehidrasyon tepkimesini iki bölge olarak ayırdığımızda ilk basamakta (düşük sıcaklık bölgesi) ortaborik asit metaborik aside, İkinci basamakta ise (yüksek sıcaklık bölgesi) metaborik asit bor okside dönüşür [25].



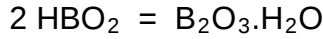
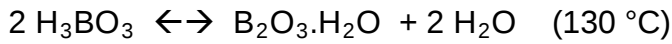
Stokiyometrik olarak hesaplandığında borik asidin % 43,54 oranında hidrat suyu içerdiği bulunmuştur. Ama şekil 3.17. deki TGA grafiğinde su kaybı % 44,33 olarak hesaplanmıştır. Aradaki % 0,79'lik fark numunenin ortamda bulunan nemden etkilendiğini gösterir. DSC grafiğini incelediğimizde tepkime 3 basamakta gerçekleştiği görülmektedir. TGA ve DSC grafikleri uyumlu çıkmıştır.

1. Basamakta;



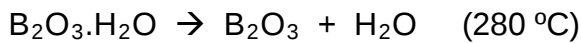
Numunede bulunun nem 90 °C sıcaklıkta ortamdan uzaklaştırılmıştır.

2. Basamakta;



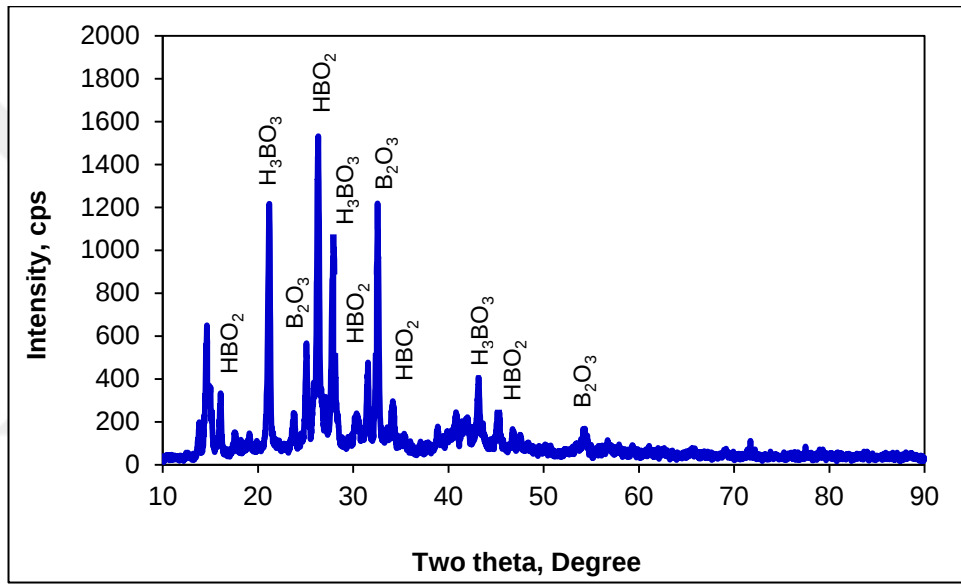
Literatür çalışmalarında reaksiyonda su kaybı 80 °C'de başlamakta olup 130 °C'de metaborik asit oluştuğu ve yapıda bor oksit oluşumunun gözlenmediği belirtilmektedir. Yapılan deneylerde 80 °C'de su kaybının başladığı gözlenmiştir. Sıcaklık arttıkça TGA grafiğinden de anlaşılaacağı üzere ortamdan su uzaklaşmaya devam etmektedir. 130 °C'de borik asit metaborik aside dönüşmeye başlamıştır. DSC grafiğinde 122 °C'de endotermik pik gözlenmiştir. Bu endotermik reaksiyon yaklaşık 130 °C'de tamamlanmıştır

3. Basamakta;



Sıcaklık artırıldığında 280 °C da metaborik asit yapısındaki 1 mol suyu da kaybederek bor oksit elde edilir. Bu sıcaklıktan sonra borik asit yapısında bulunan kristal suları uzaklaştırıldığı için bor oksit elde edilmiştir. 130-230 °C aralığında, metaborik asit ve bor oksit, oluşumu senkronize devam ederken, 230 °C'den sonra bor oksit oluşumu hızlanmakta dolayısıyla metaborik asit konsantrasyonu da hızla düşmektedir. Reaksiyonun birinci basamağı 130-230 °C aralığında ikinci basamağı ise 230-330 °C aralığında gerçekleşmektedir. Ancak birinci reaksiyon çift yönlü olduğu için metaborik asit oluşumunun tamamlanması için 130-230 °C aralığında genellikle 130 °C'de bir süre beklemek gerekmektedir ve bu bekleme süresi çok önemlidir. Az beklemek eksik dönüşüme çok beklemek ise geri dönüşüme sebep olmaktadır (Düşük sıcaklık bölgesi reaksiyonu).

Bu dönüşümün tamamlanmasının tam olarak sağlanmadığı deneylerde verimin % 15-20 kadar düşük olduğu gözlenmiştir. Ortoborik asidin doğrudan bor okside dönüşme şansı yoktur. Özellikle ortoborik asidin tamamının meta borik aside dönüşümünün sağlanması gerekir ki, oluşan metaborik asidin de tamamı bor okside dönüşebilsin. Bu sebeple ortamda ortoborik asit kalmış olması verimi düşürecektir. DSC grafiğinde 150 °C'de endotermik pik gözlenmiştir. Yaklaşık 175 °C'de endotermik reaksiyon tamamlanmıştır. DSC analizinde kullanılan numune ETİMADEN borik asit ürünüdür.



Şekil 3.19. Bor Oksit XRD Analizi

Şekil 3.19. de XRD analizi verilmiştir. Elde edilen bor oksit numunesinin XRD analizinde, H_3BO_3 fazı, HBO_2 fazı ve B_2O_3 fazının pikleri gözlenmiştir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, borik asitten nano bor oksit partikülleri sentezi çalışılmıştır.

Bor oksit sentezi deneylerinden elde edilen numunelerin XRD analizlerinde, sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Farklı sıcaklık değerlerinde farklı yüzdelerde B_2O_3 elde edilmiştir. Sıcaklık deneylerinde en iyi sonuç 0,05 M derişimde ve 250 °C'da 63 saat bekletilen numunede %64 B_2O_3 olarak bulunmuştur.

Bor oksit sentezi deneylerinden elde edilen numunelerin SEM analizlerinde, pH nın etkisi incelenmiştir. Düşük pH(pH=2) değerlerinde bor oksit numunelerinin tane boyutu 1,44 – 2,13 μm arasında değiştiği belirlenmiştir. Yüksek pH(pH=10) değerlerinde bor oksit numunelerinin tane boyutu 210 – 840 nm arasında değiştiği belirlenmiştir. Nano bor oksit sentezlemek için pH etkisi incelenen deneylerden elde edilen numunelerin yüksek pH değerinde nano boyutta olduğu ancak karışık bir morfolojiye sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Bor oksit sentezi deneylerinden elde edilen numunelerin SEM analizlerinde, borik asit konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Düşük borik asit konsantrasyonunda (0,01M) bor oksit numunelerinin tane boyutu 166 – 1540 nm arasında değiştiği belirlenmiştir. Yüksek borik asit konsantrasyonunda (0,5M) bor oksit numunelerinin tane boyutu 444 – 4480 nm arasında değiştiği belirlenmiştir. Nano bor oksit taneleri kısmen küresel morfolojiye sahip olduğu belirlenmiştir.

NAB – 160 numunesinde 0,01 M borik asit ve orijinal pH değerinde deney şartlarında yazan sıcaklık değerleri çalışılarak elde edilen son ürünün SEM görüntüsü incelendiğinde 129 – 763 nm tane boyutunda B_2O_3 elde edilmiştir.

Elde edilen bu üründe yapılan titrimetrik analiz sonucuna göre nano bor oksit sentezi % 94 B_2O_3 oranı ile başarı ile gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Woods, W. G., An introduction to boron: History, sources, uses, and chemistry. *Environ Health Perspect.*, 102(7): 5–11, 1994.
- [2] Anonim, K Colemanit Minerali, <https://www.shutterstock.com/tr/image-photo/boron-mines-formation-world-black-background-1324745909> (Eriřim Tarihi 23.07.2019)
- [3] Samman, S., Naghii, M. R., Wall, P. M. L., Verus, A. P., The nutritional and metabolic effects of Boron in humans and animals. *Biological Trace Element Research*, 66(1–3): 227–235, 1998.
- [4] Öztürk, M., Sakcalı, S., Gücel, S., Tombulođlu, H., Plant adaptation and phytoremediation. 275-311 Ed: by Ashraf, M., Springer Science + Business Media B. V. March 2010.
- [5] TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Bor nedir?. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 9(2–3): 9–29, 1970.
- [6] Koçaslan, G., Türkiye’de Borun İktisadi olarak Deđerlendirilebilirliđi ve Yasal Düzenlemeler. 5(2): 456-471, 2012.
- [7] Anonim, Boron, <https://en.wikipedia.org/wiki/Boron> (Eriřim Tarihi 20.06.2019)
- [8] Anonim, Bor Uygulamaları, <https://www.thebalance.com/metal-profile-boron-4039140>
- [9] Trejo, M. F., Ventura-Ramos. E., Reduction of boron in water for use in agriculture. 13th International Engineering Congress 2017.
- [10] Akbar, W., Karagöz, A., Basım, G. B., Noor, M., Syed, T., Lum, J., Ünlüağaç, M., Nano-boron as an antibacterial agent for functionalized textiles. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1793, 53–57, 2015.
- [11] Zhuchkov, V. I., Salina, V. A., Sychev, A. V., The Study of the Process of Metal-Thermal Reduction of Boron from the Slag of the System $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. *Materials Science Forum*, 946, 423–429, 2019.
- [12] Zeki, A., Etibank boraks fabrikasi atıklarından, ham boraks, saf boraks, borik asid, perborat üretim şartlarının araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 1985.

- [13] Anonim, Unbelievably Wonderful Uses of Boric Acid. <https://homequicks.com/boricacid> (Eriřim Tarihi 22.07.2019)
- [14] Mastromatteo, E., Sullivan, F., Health Effects of Boron and Its Compounds. *Environ Health Perspect.*, 102(7): 139-141, 1994.
- [15] Karaağaç, A., Endüstriyel bor atıklarından borun geri kazanımı ve nanoboroksit eldesi. Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 2015.
- [16] Gökdaı, D., Bor oksitten Mekanokimyasal sentez yöntemi ile indirgenmiş bor ürünlerinin üretimi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara, 2014.
- [17] Beker, Ü. G., Recepoğlu, O., Bulutçu, N., Identification of the thermal decomposition behaviour of ammonium pentaborate, *Thermochim Acta*, 235(2): 211–216, 1993.
- [18] Beker, Ü. G., Bulutcu, N., A new process to produce granular boric oxide by high temperature dehydration of boric acid in a fluidized bed, *Trans I Chem. E*, 74(Part A), 1996.
- [19] Kocakuşak, S., Akçay, K., Ayok, T., Köroğlu, H. J., Koral, M., Savaşçı, Ö. T., Tolun, R., Production of anhydrous, crystalline boron oxide in fluidized bed reactor, *Chem. Eng. Process.*, 35, 311-317, 1996.
- [20] Kocakusak, S., Köroğlu, H. J., Drying of wet boric acid by microwave heating, *Chem. Eng. Process.*, 37, 197-201, 1997.
- [21] Batar, T., Kahraman, B., Cirit, E., Çelik, M. S., Dry processing of borax by calcination as an alternative to wet methods, *Int. J. Miner. Process.*, 54, 99-110, 1998.
- [22] Elbeyli İ., Pişkin, S., Kinetic study of thermal dehydration of borogypsum, *J. Hazard. Mater.*, 116, 111-117, 2004.
- [23] Taşgın, Y., Katalizör Olarak Katılan Bor Oksit ve Borik Asidin Polyester Üzerindeki Etkilerinin Mekanik ve Mikroyapı Açısından İncelenmesi, *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilim. Derg.*, 30(2): 303–311, 2018.
- [24] Kılıcı, S., Borik Asidin Dehidrasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 2011.
- [25] Esin, E., Borik Asitten Bor Oksit Üretiminin Kinetik İncelemesi. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi, Ankara, 2005.