

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ULTRASES DESTEKLİ ÇİNKO BORAT SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuğçe SONGÜR

Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı

OCAK 2017

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ULTRASES DESTEKLİ ÇİNKO BORAT SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Tuğçe SONGÜR
145107003**

Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı

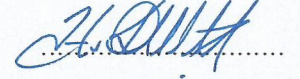
Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Hikmet OKKAY

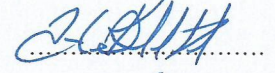
OCAK 2017

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 145107003 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Tuğçe SONGÜR**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ULTRASES DESTEKLİ ÇİNKO BORAT SENTEZİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

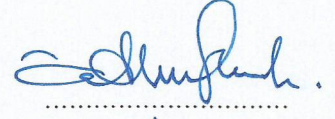
Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Hikmet OKKAY
Yalova Üniversitesi



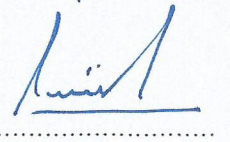
Jüri Üyeleri : Yrd. Doç. Dr. Hikmet OKKAY
Yalova Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Ahmet TURAN
Yalova Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Ömür ARAS
Bursa Teknik Üniversitesi



Teslim Tarihi : 27 Aralık 2016
Savunma Tarihi : 25 Ocak 2017

Aileme,

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarımı yürütmeme yardımcı olan, çalışmalarımın her aşamasında bana bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Hikmet OKKAY'a teşekkürlerimi sunarım. XRD analizlerini yorumlama konusundaki yardımlarından ötürü Yrd. Doç. Dr. Ahmet TURAN'a, TGA ve diğer analizler konusundaki yardımlarından dolayı Uzman Dr. Nurcan KARACA'ya, SEM görüntüleri ve diğer analizlerin gerçekleştirmesine katkıda bulunan, Gebze Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Analiz Laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca beni maddi manevi desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2017

Tuğçe SONGÜR

Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xv
ÖZET	xvii
SUMMARY.....	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Amacı.....	2
1.2 Çalışmanın Anlam ve Önemi.....	2
2. ALEV GECİKTİRİCİLER VE ÇİNKO BORAT	5
2.1 Alev Geciktiriciler.....	5
2.2 Alev Geciktiricilerin Türleri ve Yapısal Özellikleri	6
2.3 Çinko Boratın Yapısı ve Özellikleri.....	8
2.3.1 Çinko Boratın Kullanım Alanları.....	9
2.4 Alev Geciktirici olarak Çinko Borat	11
2.5 Çinko Boratın Diğer Alev Geciktiricilerle Karşılaştırılması	14
2.6 Çinko Boratın Üretimi ve Üretim Metotları.....	16
2.6.1 Çinko Borat Üretim Metotları.....	17
3. ULTRASES VE SONOKİMYA	19
3.1 Akustik Boşluklar ve Kaviteasyon	20
3.2 Sonokimyanın Meydana Getirdiği Etkiler.....	22
3.2.1 Homojen Sonokimya.....	22
3.2.2 Heterojen Sonokimya.....	23
3.3 Ultrasonik Cihazlar	24
3.4 Sonokimya Uygulamaları.....	27
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	29
5. MATERYAL METOT.....	37
5.1 Kullanılan Kimyasallar.....	37
5.2 Çinko Borat Sentezi	37
5.3 Çinko Boratın Analizi ve Karakterizasyonu.....	40
5.3.1 ZnO Analizi.....	40
5.3.2 % B ₂ O ₃ Analizi.....	41
5.3.3 XRD (X Işını Kırınım) Analizleri.....	41
5.3.4 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TGA/DTA).....	42
5.3.5 SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) Ölçümleri.....	42
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	43
6.1 Sonuçlar	43
6.2 Yorum ve Öneriler	47
KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ.....	53

KISALTMALAR

MH	: Magnezyum Hidroksit
ATH	: Alüminyum Trihidroksit
KBB	: Kimyasal Buhar Biriktirme
FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
PZT	: Zirkonattitanat seramik
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDTA	: Etilendiamin tetraasetik asit
XRD	: X-Işını Kırınımı
US	: Ultrases

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.3	: Çinko boratın başlıca fiziksel özellikleri.....	8
Çizelge 2.3.1	: Bazı uygulamalarda kullanılan çinko borat miktarları.....	10
Çizelge 6.1	: Elde edilen çinko borat özellikleri üzerine her iki metodun etkileri.	43

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Alev geciktirici içeren ve içermeyen malzemelerin yangın durumundaki davranışı.....	6
Şekil 2.3 : Çinko boratın fiziksel görünüşü.....	9
Şekil 2.4 : Alev geciktirici katkılı ve katkısız yatak yanma testi.....	12
Şekil 2.5 : Alev geciktirici katkılı ve katkısız polietilen film yanma testi.....	15
Şekil 2.6 : Çinko Borat üretimi akış şeması.....	17
Şekil 3.1 : Sonokimyanın kaynağı olan akustik boşlukların oluşum mekanizması...21	
Şekil 3.2 : Kavitasyon etkisi ve sıcak nokta oluşumu.....	22
Şekil 3.2.2 : Katı-sıvı heterojen sistemde ultrases etkisi.....	24
Şekil 3.3 : Banyo tipi ultrasonik reaktörler.....	25
Şekil 3.4 : Direkt daldırılmalı prob tipi ultrasonik reaktörler.....	26
Şekil 5.1 : Ultrases destekli çinko borat sentezi için kurulan deney sistemi.....	38
Şekil 5.2 : Çinko borat sentezinde kullanılan deneysel sistem	40
Şekil 6.1 : Elde edilen çinko borat numunelerinin XRD diyagramları.....	44
Şekil 6.2 : Elde edilen çinko borat numunelerinin TGA grafikleri.....	45
Şekil 6.3 : Her iki yöntemle de elde edilen çinko borat numunelerinin SEM görüntüleri.....	46

ULTRASES DESTEKLİ ÇİNKO BORAT SENTEZİ

ÖZET

Gelişen teknolojiyle birlikte alev geciktiricilere olan ilgi de artmaktadır. Çeşitli üretim yöntemleri bulunan ve maliyeti açısından en çok tercih edilen alev geciktirilerin başında gelen çinko borat, diğer malzemelerle birlikte kullanılarak daha etkin bir kullanım alanına sahip olmaktadır.

Yapılan bu tez çalışmasında, ticari formülü $2\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.3.5\text{H}_2\text{O}$ olan çinko borat, ultrases etkisi altında sonokimyasal olarak sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, çinko oksit (ZnO) ve borik asitin (H_3BO_3) sulu çözeltileri kullanılmış, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, reaksiyon başlangıcında karışımındaki $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$ oranı ve ultrases parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Ultrases enerjisi kullanılarak sentezlenen çinko boratın fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu yapılarak, moleküler formülü, partikül yapısı, ısıl davranışları gibi karakteristik özellikleri belirlenmiştir.

Ultrases enerjisi varlığında gerçekleştirilen çalışmalar, kesikli bir reaktörde, belirlenen sıcaklıklarda, 400 rpm karıştırma hızında, 19 mm prob ile sürekli çalışma modunda ve 50 wattlık akustik güçle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen numunelerin kimyasal analizleri sonucu % 44.7 oranında ZnO , %38.8 oranında B_2O_3 ve % 16.5 oranında H_2O içerdiği tespit edilmiştir. XRD ve TGA sonuçları incelendiğinde ise; ultrases enerjisi varlığında elde edilen ürünlerin daha yüksek miktarda çinko ve su içeriğine sahip olduğunu ve formülünün $3\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.5\text{H}_2\text{O}$ ve $3\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.3.5\text{H}_2\text{O}$ şeklinde olduğu görülmüştür. Sıcaklık arttıkça bağlı bulunan su miktarında azalma olduğu yapılan deneylerle gözlenmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde ise, ultrasesle üretilen numunelerin geleneksel yöntemle elde edilenlerden daha küçük boyutta olduğu ve morfolojik yapılarının disk şeklinden, disk ve çubuk şekillerinin uniform bir karışımına doğru değiştiği gözlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde; ultrases enerjisi kullanılarak elde edilen çinko boratlar, daha yüksek miktarlardaki bağlı su içeriği, daha küçük ve uniform dağılımlı tanecik yapısıyla, geleneksel (ultrasessiz) yöntemle göre daha etkin bir yanma geciktirici ve duman önleyici özelliklerine sahip olabilmektedirler. Bunun yanısıra reaksiyon süresinin kısalığı da maliyet ve süre açısından önemli bir avantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışma ile ultrases enerjisinin, çinko borat sentezinde kullanımının, oldukça yararlı bir yöntem olarak uygulanabileceği sonucuna varılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Çinko Borat, Ultrases, Sonokimya, Sentez, Alev Geciktirici

ULTRASOUND ASSISTED SYNTHESIS OF ZINC BORATE

SUMMARY

With developing technology the interest in flame retardants is increasing. Zinc borate is one of the most preferred flame retardant with various production methods and it can be used together with other materials.

In this study, zinc borate with commercial formula $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ was synthesized using ultrasound energy. For this purpose, zinc oxide (ZnO) and boric acid (H_3BO_3) in aqueous solutions were used. The effect of ultrasound parameters on reaction temperature, reaction time and $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZnO}$ ratio was investigated. Also, the physical and chemical characterization of zinc borate synthesized using ultrasound energy were determined to characterize molecular formula, particle structure and thermal behavior.

The experiments in stirred batch reactor have been performed with 19 mm ultrasonic probe and 50 W acoustic power at stirring rate of 400 rpm and at certain reaction temperatures. It was determined that the obtained samples have 44.7 % ZnO, 38.8 % B_2O_3 and 16.5 % H_2O as a result of chemical analysis. When XRD and TGA results are analyzed; in the presence of ultrasonic energy obtained products were found to have higher amounts of zinc and water content. Also, it has the formula in the form of $3\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $3\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$. It has also been observed that the hydrate water amount decreases as the temperature increases. When examined SEM images, it was observed that the samples produced by ultrasound energy has smaller particle size than those obtained by conventional methods and morphological structures of samples changed from disk shape to uniform mixture of disk and rod shapes.

According to the results, zinc borates obtained by using ultrasound energy, have higher amounts of hydration water content and smaller particle structure with uniformly distributed. It has more effective flame retardant and smoke suppressing properties than obtained by conventional (silent) methods. In addition, shorter reaction times are enough for satisfactory yields and this possesses significant advantage in terms of cost and time. It is concluded that the use of ultrasonic energy in the synthesis of zinc borate can be applied as a useful method.

Keywords: Zinc borate, Ultrasound, Sonochemistry, Synthesis, Flame retardancy

1. GİRİŞ

Kelime kökeni olarak Arapça buraq/baurbach ve Farsçada bulunan burah kelimelerinden gelen Bor elementi, periyodik cetvelin 3. grubunda bulunmaktadır. Atom numarası 5'tir ve kütle numarası 10 ve 11 olan iki farklı izotopu bulunmaktadır. Kimyasal simgesi "B" olan bor elementi, metal ve ametal arası özellikte geçiş gösteren yarı iletken özellikte bir elementtir. Tarihte Borun ilk kez kullanımı, Babilliler tarafından altın elde etmek için kullanılmasıdır (Yiğitbaşıoğlu, 2006).

Türkiye sahip olduğu bor rezervleri ve cevherlerinin kalitesi bakımından dünyanın önde gelen ülkelerinden biridir. Dolayısıyla ihtiyaçlara uygun ve daha verimli bor ürünleri elde etmek amacıyla yeni çalışmaların yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Dünyada ticari olarak üretimi yapılan 175 civarında bor kimyasalı mevcut olup, çinko borat bunlardan bir tanesidir (Eltepe, 2004).

Çinko boratlar, birçok polimerik malzeme için halojenlenmemiş alev geciktirici dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Polimerik malzemelerin günlük hayatta yaygın olarak kullanılması da bu malzemelere yeni özellikler katılarak geliştirilmesini de beraberinde getirmiştir. Bu özelliklerden en önemlisi ise yanmaya karşı dayanıklılıktır. Bu özelliği geliştirmek amacıyla alevlenme ve yanmayı geciktirici katkı maddesi olarak farklı bileşimlerde çinko boratlar kullanılmaktadır. Farklı $ZnO:B_2O_3:H_2O$ mol oranlarında sentezlenebilen çinko boratlar, yüksek sıcaklıklarda (290-300 °C) dehidrasyon suyunu kaybedebilme özelliğinden dolayı polimerik malzemeler başta olmak üzere birçok madde için alev geciktirici ve duman önleyici olarak tercih edilmektedir. Ayrıca, bileşimlerindeki bordan kaynaklı olarak antibakteriyel ve antikorozyon özelliği nedeniyle de ahşap kompozitler gibi birçok malzemede de kullanılmaktadır.

Ticari çinko boratlardan $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$, dehidratasyon sıcaklığının yüksek olması ($\geq 290^\circ C$) sebebiyle, polimer esaslı malzemelerde en çok kullanılan maddedir. Yüksek dehidratasyon sıcaklığı, polimerik malzemelerin işlenmesi

sırasında söz konusu olan yüksek sıcaklıklarda çinko boratın bozunmadan malzemeye karıştırılmasına olanak sağlar.

Çinko boratlar, çözünebilen çinko ve bor tuzlarının sulu çözeltilerde, genellikle çözeltilerin kaynama sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonu ile ya da katı çinko oksidin borik asitle yine sulu ortamda ve yüksek sıcaklıklarda reaksiyonu ile elde edilir. Bu reaksiyonlar sonucunda elde edilen çinko boratlar mikron boyutunda kristal veya amorf yapıda toz yapılı taneciklerdir. Ancak, bu taneciklerin katıldıkları polimer yapısı içerisinde homojen disperse olmaması sorunu nedeniyle, son yıllarda nano boyutta çinko borat üretimi ve bu ürünlerin işlevsel özelliklerinde tanecik boyutundaki küçülmeye bağlı olarak meydana gelen iyileştirmeler üzerine çalışmalar artarak devam etmektedir.

1.1. Çalışmanın Amacı

Yapılan bu çalışmada, çinko oksit (ZnO) ve borik asit (H_3BO_3) kullanarak katı-sıvı faz reaksiyonuyla $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$ yapısındaki çinko borat kristallerinin ultrases destekli sentezi amaçlanmıştır. Parametre olarak ise sıcaklık ve reaktan oranları seçilmiş olup, ayrıca ultrases enerjisi varlığında daha düşük sıcaklıkta reaksiyonu hızlandırmak ve nano boyutta, üniform dağılımlı ürün elde etmek hedeflenmiştir.

Uygulanmış yöntemlerin çoğunun yüksek sıcaklıklar gerektiren yöntemlerle yapılması çinko boratın dehidrasyonuna ya da kısmen ayrışmasına neden olmaktadır. Bu çalışma ile mevcut üretim yöntemlerinden kaynaklanan sorunların bertaraf edilmesi veya azaltılmasına çalışılmıştır.

1.2. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Bu yapılan çalışmanın en önemli amacı, gelişmekte olan teknolojiyle birlikte daha fazla uygulama alanı bulması beklenen çinko boratın, ultrases yöntemi ile sentezlenerek, uygun koşullarda ve istenilen özelliklerde ürün elde etmektir. Bu çalışma ile birlikte ultrases yöntemi ile çinko borat sentezinde, ultrases enerjisinin çinko boratın fiziksel özelliklerini ve yapısı üzerindeki etkisi ve diğer sentez yöntemleriyle karşılaştırılması incelenmiştir. Ultrases enerjisi kullanılarak elde edilen ürünün, nano boyutta partikül büyüklüğüne, dar bir parçacık boyut dağılımına

ve belli bir kimyasal kompozisyona sahip olması beklenmektedir. Bunlara ek olarak, literatürdeki mevcut üretim yöntemleri için kaydedilen yüksek sıcaklık ve reaksiyon sürelerinin de iyileştirilmesi hedeflenmiştir.

2. ALEV GECİKTİRİCİLER VE ÇİNKO BORATLAR

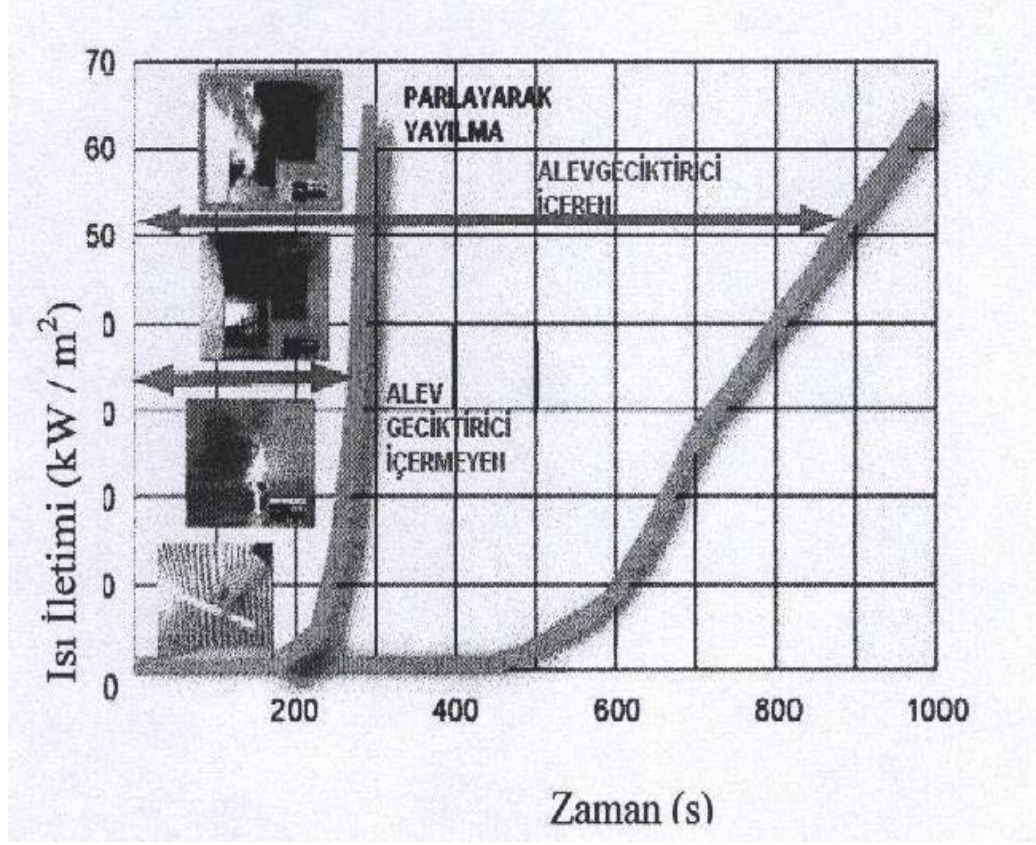
2.1. Alev Geciktiriciler

Yangın; gelişimi, oluşumu ve durdurulması açısından karmaşık olaylar dizisidir ve birbirine bağlı değişkenlerle ilişkilendirilir. Kontrolsüz bir yangın yüksek düzeyde farklı aşamalardan oluşur. Bunlardan birincisi başlangıç aşaması (ısınma, ayrışma ve ateş alma), ikincisi büyüme ve artma (yayılma ve ilerleme sonucu altlık malzemesinin yanması), üçüncüsü kararlı hal(yangının tamamen malzemeyi kaplaması), son aşama ise malzemenin tamamen bozunduğu (yangının kendiliğinden söndüğü) aşamadır.

Büyüme kademesi uygun alev geciktirici içeren malzemelerin kullanılmasıyla kolay bir şekilde kontrol altına alınabilir. Alev geciktiricilerin kararlı halde olması malzemelerin korunmasını sağlar (Mhyren, A., Nelson, E., 1943).

Alev geciktirici kaplamalar yanıcı ve az yanıcı olan yüzeylerde uygulanmak için tasarlanmakta ve estetik bakımından da geliştirilmektedir. Bu alev geciktirici malzemelerin ince film kaplama şeklinde kullanımı, yüzeyden alev yayılmasının ve yangının geciktirilmesi sebebiyle yaşama ve çalışma alanlarında güvenliğin sağlanması amacıyla çoğunlukla tercih edilmektedir. Alev geciktirici malzemeler, ısı ve aleve maruz kaldıklarında alev almayan gazlar çıkarırlar. Bu oluşan gazlar alev yayılmasını azalttığı gibi yangının şiddetini de azaltmaktadır.

Ayrıca bu malzemeler, alev ve yanmamış malzeme arasında engel olarak davranan bir kalıntı oluşturacağından kullanım kolaylığı oluşturmaktadır. Alev ve duman yerine katı artık oluşumu hem yangına müdahaleyi kolaylaştırmakta, hem de özellikle kablolarda kısa devre oluşumunu engelleyerek yangının büyümesi engellenmiş olur (Tektaş ve Mergen, 2003).



Şekil 2.1. Alev geciktirici içeren ve içermeyen malzemelerin yangın durumundaki davranışı (Gui, H. vd., 2007)

2.2. Alev Geciktiricilerin Türleri ve Yapısal Özellikleri

Alev geciktiriciler kullandıkları yere ve eklendikleri malzemenin cinsine göre çeşitli sınıflara ayrılmaktadır.

- Brom katkılı alev geciktiriciler
- Melamin bazlı alev geciktiriciler
- Metal hidroksitler
- Antimon oksit
- Çinko borat

Brom Katkılı Alev Geciktiriciler: Brom katkılı alev geciktiriciler dört grupta incelenir. Bunlar; Trisobrombirpentilfosfat, Trisobrombirpentilalkol, dibrombirpentil glikol ve heksabromosiklododekan'dır. Bu alev geciktiricilerinin ortak özelliği ise çok iyi alev geciktirici özelliğine sahip olmalarıdır.

Melamin Bazlı Alev Geciktiriciler: Gelişen teknolojiyle birlikte melamin bazlı alev geciktiricilere ilgi giderek artmaktadır. Bu alev geciktirici grubuna saf melamin, melamin türevleri, organik ve inorganik asitlerle tuzlar(borik asit, siyanürik asit, fosforik asit) ve melamin homologları(melam, melem, melon gibi) girer.

Melamin bazlı alev geciktiriciler iyi bir alev geciktiricinin sahip olması gereken tüm özelliklere sahiptir. Melamin bazlı alev geciktiricilere olan ilginin gün geçtikçe artmasıyla birlikte pek çok avantajları vardır.

- Düşük duman yoğunluğu ve toksikliğe sahiptir.
- Maliyeti düşüktür.
- Korozyonu düşüktür.
- Edinilmesi güvenlidir.
- Çevreyle dosttur.

Metal Hidroksitler: Bu alev geciktiriciler günümüzde en çok tercih edilen gruptur. Antimon-halojen gruplarına göre daha düşük maliyetli yangın geciktiricilerdir. Diğer yangın geciktiricilere göre daha kolay kontrol altına alınabilir ve diğerlerine oranla daha az toksik etkiye sahiptir.

Uygun bileşimdeki inorganik hidroksitlerin daha düşük duman açığa çıkarması, düşük maliyetli olmaları avantajlı bir yangın geciktirici olduklarını gösterir. ATH (Alüminyum 3-hidroksit) en çok kullanılan inorganik hidroksit yapısındaki alev geciktiricidir. Elastomerler, termoset reçinelerinde kullanılmaktadır. MH (Magnezyum hidroksit) ise daha yüksek sıcaklıklarda kullanılan bir inorganik hidroksittir.

Metal hidroksitler önce endotermik olarak bozunmaktadırlar ve ortama su verirler. Endotermik dekompozisyon ısı pompası gibi görev yapar ve substratları soğutarak polimerlerin pirolizini düşürür. Ortama verilen su yakıtı seyreltmekte ve kritik yakıt/oksijen oranından kaçınılmasını sağlamaktadır.

Antimon oksit: Eskiden beri yanmayı önlemek amacı ile önemli bir miktarda kullanım alanına sahip olan antimon oksit(Sb_2O_3) halojenli polimerik malzemelerde çok iyi bir yanma direnci sağlamaktadır. Alev geciktirici madde olarak antimon oksitin kullanıldığı şartlarda yanma ürünü üzerinde gerçekleştirilen araştırmalarda ortamda bulunan antimonun %95 e varan oranda buhar fazına geçtiği gözlenmiştir.

Gözlenen bu durum sonucunda duman oluşumunun arttığı görülmüştür ve Sb_2O_3 'ün zehirli özellikte bir malzeme olması diğer maddelerin araştırılmasını zorunlu kılmıştır.

2.3. Çinko Boratın Yapısı ve Özellikleri

Ticari anlamda geniş bir kullanım alanına sahip olan çinko borat; beyaz, renksiz, nem çekmez, toz bir mamuldür. Çinko boratın en önemli özellikleri olarak ise, suda düşük çözünürlük ve yüksek dehidrasyon sıcaklığı gösterilebilir. Ticari olarak yaygın kullanım alanına sahip olan $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ ve $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$, yüksek dehidrasyon sıcaklığına sahip ($>290^\circ C$) susuz çinko borat olarak adlandırılmakta ve yüksek sıcaklıklara kadar çıkabilmekte, ancak kuvvetli asit ve bazlarla hidroliz edilebilmektedir. Çinko borat sözü geçen bu özellikleri sebebiyle tutuşma sıcaklığına gelmeden kompozit içerisindeki su molekülleri uzaklaştırılmakta ve bu sayede kompozitin ateşe dayanımı artırılmakta ileri derecede bir yanma engellenmektedir. Bu sebeple sıcak bir polimer şarjına ilave edilebilme özelliği taşımaktadır (Samyn vd., 2007; Schubert vd., 2003).

Çinko borat, birçok polimer sistemiyle benzer kırılma indisine sahip olması sebebiyle hem düşük pigment yüküne izin vermesi, hem de şeffaflık ve yarı şeffaflığı muhafaza etmesi yönüyle daha çok tercih edilmeye başlanmıştır (Bobkova ve Khotko, 2005).

Çinko boratın fiziksel özellikleri Çizelge 2.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Çinko Boratın başlıca fiziksel özellikleri (Tektaş ve Mergen,2003)

B_2O_3 , %	48,05
ZnO,%	37,45
Kristal suyu, %	14,5
Ortalama tane boyutu, μm	7-12
Çözünürlüğü(oda sıcaklığında, % ağırlıkça)	<0,28
Özgül ağırlığı, g/cc	2,77
Kırılma indisi	1,58



Şekil 2.3. Çinko Boratın Fiziksel Görünüşü

Çinko Borat $x\text{ZnO}\cdot y\text{B}_2\text{O}_3\cdot z\text{H}_2\text{O}$ kimyasal bileşiminde sentetik bir metal borat bileşenidir. Kristal suyu içeren (hidrat) ve içermeyen (anhidrit) olarak iki ana grupta incelenen metal boratlardan Çinko Borat; $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, $4\text{ZnO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot 1,12\text{H}_2\text{O}$, $6\text{ZnO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $3\text{ZnO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{ZnO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ gibi çok çeşitli kristal yapıdadır (Schubert vd., 2003).

$3\text{ZnO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ve $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ yapılarındaki Çinko Boratlar, 1940'lerden beri endüstriyel olarak kullanılmaktadır. Fakat bu bileşikler, düşük dehidrasyon sıcaklıkları sebebiyle sınırlı uygulama aralığına sahiptir. Bugün en önemli ticari Çinko Borat olan $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ yaklaşık 30 yıl önce üretilmeye başlanmıştır ve şimdi dünya çapında yıllık 10.000 tonu aşkın bir üretime sahiptir. Bu bileşik ilk sentezlendiğinde bileşiminin $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ formülü olduğu tahmin edilmiş ve sonraki yapılan çalışmalar sonucunda ise yeni elde edilen veriler bileşiğin $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ olduğu gözlenmiştir. (Schubert vd., 2003).

2.3.1. Çinko Boratın Kullanım Alanları

Çinko borat; sahip olduğu özellikleri göz önüne alındığında plastik, lastik, seramik, boya, kablo, elektrik yalıtımı, ağaç uygulamaları, çimento ve ilaç gibi birçok endüstride kullanılmaktadır. Çizelge 2.3.1'de çinko boratın bazı uygulama alanlarında uygulandığı malzemelere göre yüzde olarak kullanım oranları verilmiştir.

Çizelge 2.3.1. Bazı uygulamalarda kullanılan çinko borat miktarları
(Tektaş ve Mergen, 2003)

Kauçuk, lastik, silgi	% 8 - % 5
Plastik	% 10 - % 25
İp ve tekstil	% 5 - % 10
Boya	% 5 - % 8
Seramik	% 8 - % 25
Yangın önleyici malzeme	% 15 - % 30
Kâğıt	% 5 - % 15
Korozyon önleyici malzeme	% 10- % 20
Antiseptik	% 15 - % 25
İlaç	% 5 - % 15

Çinko borat, madeni yağlarda sürtünmeyi azaltıcı katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu borat bileşikleri ikincil harmonik üreteçlerin, elektro-optik cihazların ve fotorekraftif cihazların yapımında da kullanılmaktadır. Çinko boratın alternatiflerine daha düşük erime noktasına sahip olması, daha düşük sıcaklıklarda iyonlaşabilmesini sağlaması sebebiyle elektronik ürünlerde tercih edildiği görülmektedir.

Çinko borat, piezoelektrik işleticisi ve ultraviyole bölgede dönüşüm frekansı için lineer olmayan cihazlarda da tercih edilen bir malzeme olduğu gözlenmiştir.

Çinko borat, seramik endüstrisinde sinterlenmemiş ürünün mukavemetini arttırıcı ve ergime noktasını düşürücü ajan, sızdırmazlık ajanı, ağaç bileşiklerini koruyucu (mantar ve böcek öldürücü) madde olarak da kullanılır. Ayrıca çinko borat, boyalara ve korozyon inhibitörü, alev geciktirici, koruyucu, küf, tanen ve leke önleyici gibi fonksiyonları olan kaplamalara eklenmektedir (Bobkova ve Khotko, 2005; Samyn vd., 2007).

Bunların dışında çinko borat, diğer alev geciktiricilerle karıştırıldığında çok daha etkili duman bastırıcı olması ve diğer alev geciktiricilere göre daha ucuz olması sebebiyle son zamanlarda daha çok tercih edilmektedir.

2.4. Alev Geciktirici Olarak Çinko Borat

Isı, oksijen ve yakıt üçlüsü bir araya geldiğinde gerçekleşen bir kimyasal olaylar zincirine yanma denir. Bu üç bileşenden alevlenmeyi başlatan etken ısıdır ve ışık, ateş gibi çevresel kaynaklardan sağlanır. Yanma için gerekli oksijen atmosferde bulunmaktadır. Üçüncü bileşen olan yakıt ise malzemenin kendisidir (Shete vd., 2003).

Herhangi bir malzemede yanma olayı ürünün ısınması, makro moleküllerin termik olarak parçalanması (piroliz) ve tutuşma ile yanmanın başlaması olarak üç basamakta meydana gelmektedir (Bobkova ve Khotko, 2005).

Belirli bir enerji verilmesi durumunda, ürünün ısınması ile birlikte yüzey sıcaklığının artması o ürünün bazı termik özelliklerine (özgül ısı, ısı iletkenliği, erime ve buharlaşma ısı) bağlı olarak değişir. Yüzey sıcaklığı belirli bir noktaya ulaştığında piroliz başlamaktadır. Pirolizin yavaş olması sonucunda ise yanıcı gaz karışımı meydana gelmezken, artan sıcaklığın etkisiyle piroliz hızı da arttığından yanıcı gaz karışımı meydana gelmekte ve bir kıvılcımla kendiliğinden tutuşabildiği gözlenmiştir. Piroliz reaksiyonu ürünleri tutuşturmaya neden olan yanıcı gazlar, ateşin soğumasına ve özellikle ağır yanma gazları yanan yüzeyin etrafını sararak hava oksijeni ile temasın azalmasına yardımcı olan yanmayan gazlardır. Bu ürünlerin buharlaşma ısı sıcaklığın düşmesine yardımcı olan yanmayan sıvı parçalanma ürünleri ile yanıcı gazların dışarıya difüzyonunu azaltan ve ısı yalıtımı sağlayarak termik parçalanmayı yavaşlatan katı kömürleşme artıklarıdır (Tektaş ve Mergen, 2003).

Alevlenme, polimerin bozunmasıyla ortaya çıkan yanıcı gazların havadaki oksijenle etkileştiği anda görünen bir olaydır. Yanma olayı gerçekleşirken polimer zincirleri daha yanıcı olan küçük zincirlere veya moleküllere parçalanırken, ortamın alevlenme özelliği sürekli artar. Polimerin yanması sırasında oluşacak gazların türü, polimerin ve katkı maddelerinin yapısıyla doğrudan ilişkilidir. Örneğin; polivinil klorür, politetrafloretillen gibi yapılarında halojen atomları bulunan ya da halojen içerikli katkı maddeleri içeren polimerler yandığında karbon, hidrojen veya başka atomlar yanında halojenler de salınır. Halojen atomları hidrojenle birleşerek HF, HCl, HBr, HI türü ağır gazlar oluştururlar. Ağır gaz tabakası yanma bölgesinin üstünü

kaplayarak oksijeni yanma bölgesinden uzak tutar ve yanmayı engeller (Shete vd., 2004).

Halojen içerikli alev geciktiricilerin yanma sırasında aşındırıcı ve yüksek derecede zehirli gaz açığa çıkarması sebebiyle, bu alev geciktiriciler yasaklanma yoluna gidilmektedir.

Polimerin doğal olarak yanmaya karşı dayanıklı olması için; düşük sıcaklıklarda kömürleşmesinin çok fazla olması, 400°C sıcaklık üstünde ısıl kararlılığa sahip olması (yüksek erime sıcaklığı), 400°C sıcaklık altında meydana gelen bozunma ürünlerinin ise yanmayan gazlardan oluşması (CO₂, HCl, H₂O vs.) gerekmektedir (Tektaş ve Mergen, 2003).

İdeal bir yanma geciktirici polimer katkı maddesi, polimere; ateş ve alev yayılmasına karşı yüksek dirençlilik, düşük tutuşma hızı, düşük miktarda duman oluşumu, yanabilen gazların düşük seviyede tutuşabilmeleri ve zehirli olmaması, kullanım sırasında yanıcılığın şiddetinin azaltılabilmesi, belirli kullanım alanı için özelliklerinin ve görünüşlerinin uygun olması ve malın fiyatına etkisinin az olması gibi özellikleri kazandırmalıdır (Tektaş ve Mergen, 2003).

Bu yanma geciktirici katkı maddeleri polimere ayrıca, termooksidatif kararlılık, düşük tutuşabilirlik, aynı zamanda metallerle rekabet edebilecek derecede yüksek sıcaklıklarda malzemenin dayanımını artırma, düşük korozyon, daha iyi yorulma mukavemeti ve daha düşük maliyet sağlamalıdır (Samyn vd., 2007).



Şekil 2.4 Alev geciktirici katkılı ve katkısız yatak yanma testi

Yanma önleyici bu katkı maddeleri, ısınma, piroliz, tutuşma veya alev yayılması sırasında yanma sürecini bölmek için kimyasal ve/veya fiziksel bir mekanizma aracılığıyla ya buhar evresinde ya da yoğunlaşma evresinde harekete geçerler (Tektaş ve Mergen, 2003).

Çinko Borat içeriğindeki borat, alev alan madde yüzeyini kaplayarak alev ile oksijen bağlantısını keserek alevi boğar, inorganik zincir oluşumunu destekler. İnorganik zincir oluşumu ise yanmamış maddenin ateşten izole edilmesini ve yanması için gerekli olan yakıt miktarını azaltır.

Ayrıca çinko borat içeriğindeki borun var olan halojenle yaptığı bileşiğin yanması sırasında açığa çıkardığı hidrojen halojen bileşikleri yüksek aktivitedeki serbest radikallerle zincir reaksiyonunu engellemede katalizör görevi üstlenerek tek alev geciktirici malzemeye göre daha etkili olduğu gözlenmiştir (Samyn vd., 2007; Tektaş ve Mergen, 2003).

Çinko Boratlar, özellikle halojene polimerler ve halojen polimer sistemleriyle, sinerjistik etkisi olan yanma önleyicilerdir. Bor bileşikleri yoğunlaşma evresinde harekete geçip ayrışma sürecini CO ya da CO₂ yerine karbon oluşumu lehinde yönlendirirler. Böylece buharlaşma önlenerek; uçucu olmayan kömür halindeki ürünlerin katı fazda gözenekli karbon (kül) tabakası oluşturması sağlanmakta ve oluşan bu kül tabakası B₂O₃ tarafından kararlı hale getirilmektedir.

Ayrıca bu kül tabakası ile polimer yüzeyini kaplayan camsı B₂O₃ tabakası, oksijen ulaşımına bir bariyer görevi yaparak karbon oksidasyonunu önleyip yangının önlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Tektaş ve Mergen, 2003).

Sahip olduğu yüksek ısıl kararlılığı ve dehidrasyon sıcaklığı göz önüne alındığında Çinko Borat, tutuşma sıcaklığına ulaşmadan kompozitteki su moleküllerinin uzaklaştırılmasıyla piroliz sıcaklığını yükseltir ve dolayısıyla ısıya karşı dayanıklılığı arttırır ve alevlenmede gecikmeyi sağlar. Çinko Borat 300°C üzerindeki sıcaklıklarında yanma esnasında bünyesindeki kristal suyunu açığa çıkararak ısıl enerjinin çoğunun absorplanmasını ve sıcaklığın düşmesini sağlamaktadır. Suyun açığa çıkmasıyla havadaki oksijen yoğunluğu azalarak yanma reaksiyonu belirgin bir şekilde engellenir (Tektaş ve Mergen, 2003).

2.5. Çinko Boratın Diğer Alev Geciktiricilerle Karşılaştırılması

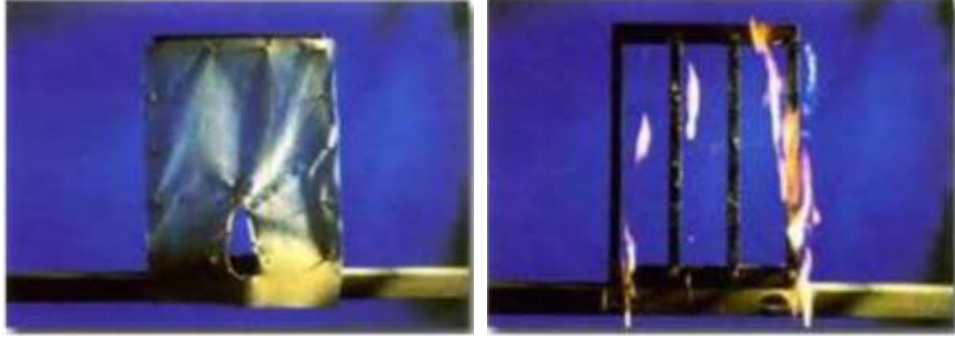
Çinko Borat dışında ticari olarak kullanılan önemli alev geciktiricilerden bazıları; alüminyum, bor, fosfor, antimon bileşikleri, bromlu feniller, fosfazinler, triazinler, bromin, klorür ve fosfat bileşikleridir (Tektaş ve Mergen, 2003).

Alüminyum trihidrat, dünya toplam talebinin yarısını oluşturmaktadır. Magnezyum hidroksit ise giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bunlardan antimon trioksit ve antimon trioksit halojen karışımlarının, yanma esnasında zehirli ve aşındırıcı duman açığa çıkarmaları nedeniyle kullanımları yasaklanma yoluna gidilmiştir. Halojenli bileşiklerin kullanımının yasaklanması, alev geciktiricilerin kombine olarak kullanımının tercih edilmesine neden olmuştur. Çinko Borat, Alüminyum trihidrat ile birlikte artan şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Çünkü bu iki madde, halojen içermeyen bir alev geciktirici olup yanma koşullarında daha az duman oluşumunu ve toksik madde salınımını sağlamaktadır. Bunun yanında Çinko Borat, Çinko Borat - antimon oksit birleşimi ile veya yalnız başına da kullanılabilir (Samyn vd., 2007 ; Tektaş ve Mergen, 2003).

Çinko boratlı ürünlerde yanma alev almadan veya çok az alev çıkartıp kömürleşerek devam etmektedir. Böylece boratın varlığı kül oluşumunu destekler ve Çinko Boratı etkin bir alev geciktirici yapar. Bu durumda yanmanın alev alması engellenerek yangın kontrol altına alınabilmektedir (Tektaş ve Mergen, 2003).

Polimerlerin yanması sırasında ısı ile birlikte yanma ürünü zehirli ve yanıcı gazlar ortaya çıkması dışında, ısı etkisiyle polimer zincirlerinin küçük moleküllerle parçalanmasıyla ortam daha yanıcı hale gelmektedir. Bu noktada Çinko Borat eriyik parçacıklarının sıcaklığını düşürerek yeni yanma kaynaklarını engellemektedir (Tektaş ve Mergen, 2003).

Alev geciktirici kullanılmayan durumlarda alev genişlemekte ve yanan malzemedan çıkan diğer alevler yangını büyütmektedir. Bu durumda Çinko borat kullanıldığında ise yanma sırasında oluşan inorganik zincir alevin büyümesini engellenmektedir (Tektaş ve Mergen, 2003). Ayrıca Çinko Borat kullanılması ile birlikte elektrik kabloları yandıktan sonra bile elektrik yalıtımını sağlamakta, kısa devre ve kıvılcımlar önlenmektedir.



Şekil 2.5 Alev geciktirici katkılı ve katkısız polietilen film yanma testi
(Tektaş ve Mergen, 2003)

Çinko Borat, kristal suyunu genel olarak plastik malzemenin eriyik işleme sıcaklığının üzerinde kaybetmesi yani yüksek dehidrasyon sıcaklığı (290-300°C arasında) nedeniyle pek çok plastik malzemeye proses sırasında kolay olarak etkileşim sağlamaktadır (Tektaş ve Mergen, 2003).

Çinko Boratın tek başına kullanılabilirliği dışında gösterdiği uyum performansı sayesinde antimon ve halojen içerikli diğer polimer katkı maddeleriyle birlikte de kompozit olarak kullanılabilmektedir (Tian vd., 2008).

Birçok polimer sistemiyle benzer kırılma indisine sahip olan Çinko Boratın, hem boyama (renk verme) kuvveti zayıftır, hem de antimon oksidin aksine Çinko Borat reçine tabakalarında şeffaflık ve yarı şeffaflık özelliği muhafaza eder (Tian vd., 2008).

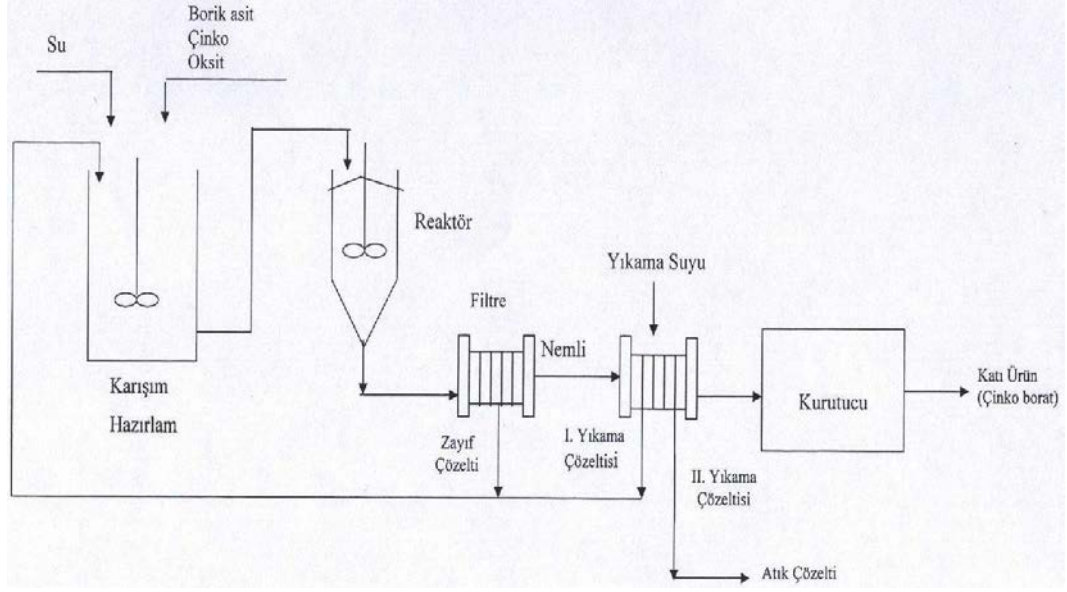
Alternatiflerine göre daha ekonomik olan Çinko Borat, halojen ve antimon içerikli alev geciktiricilerin kullanımı sonucu meydana gelen zehirli ve aşındırıcı halojenür gazları salınmasına sebep olmayan çevre dostu bir duman bastırıcıdır. Ayrıca zehir etkisi olmadığından , reçinelere ilave edilmeleri esnasında özel cihazlara ihtiyaç yoktur. Çinko Boratın alternatiflerine göre daha düşük erime noktasına sahip olması, daha düşük sıcaklıklarda iyonsal olarak kutuplaşabilmesini ve elektrik özelliklerin iyileşmesini sağladığından elektronik ürünlerde tercih edilen bir bileşik olduğu görülmektedir. Ayrıca Çinko Borat, nem absorplamaması ve suda çözünmeyip kolayca ıslanabilmesi özelliğiyle naylon ve diğer polyesterlerde dikkate değer anti-ark özellikleri kazandırarak metallerle reçineler arasında yapışma özelliğini de artırır. Böylece malzeme antiseptik özellik kazanmaktadır (Tian vd., 2008).

Borik Asit gibi bazı malzemelerin seramik cilalara yüksek sıcaklıkta eriyik bloklar halinde eklenmesi gerekirken Çinko Borat daha düşük sıcaklıklarda prosese uygulanabilir. Çinko boratın prosese eklenmesi ise proseste kolaylık ile ucuzluğun yanı sıra iyi çözünürlük ve katılaştırma sıcaklığının düşürülmesi ile ürün kalitesi ve beyazlığının arttırılmasını sağlamaktadır (Tektaş ve Mergen, 2003).

Çinko Borat yoğunluğunun az olması nedeni ile ekonomiktir ve dağılım sistemlerinde çökelti verme olasılığı düşüktür. Bu nedenle boyalarda kullanımda iyi performans sergilemektedir. Hatta fosfor ile karıştırılmış uygulamalarında boyaya paslanmayı önleyici bir özellik de kazandırmaktadır. (Tektaş ve Mergen, 2003).

2.6. Çinko Borat Üretimi ve Üretim Metotları

Çinko borat üretiminde genel olarak çinko oksit ve borik asit hammaddelerinin stokiometrik oranda reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Ortamdaki çinko oksidin tamamının ürüne dönüşmesi için kullanılan borik asidin % 5 ile % 10 civarı olması gerekmektedir. Reaksiyon bekleme süresini kısaltmak ve çinko borat kristallerinin oluşumunu hızlandırmak için ortama % 1-5 arası çinko borat aşısı kristalleri eklenmektedir. Borik asit 95-98 °C civarında su içerisinde çözülmekte ve katı çinko oksit ve aşısı çinko borat kristalleri belli bir oranda çözeltiye eklenmektedir. Oluşan karışım reaksiyon süresi boyunca bir reaktörde karıştırılmakta ve reaksiyon sonunda elde edilen heterojen haldeki karışım katı-sıvı ayırımına tabi tutularak çinko borat kristalleri ayrılmaktadır. Katı çinko borat kekinin tuttuğu zayıf borik asit çözeltisi, çinko borat kekinin kademeli olarak sıcak ve soğuk olarak yıkanmasıyla sisteme geri döndürülmektedir. Yıkanmış nemli çinko borat kristalleri ise bir kurutucuda kurutulduktan sonra paketleme ünitesine gönderilmektedir. Çinko borat üretim şeması ise Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Çinko Borat Üretimi Akış Şeması

2.6.1. Çinko Borat Üretim Metotları

Son yıllarda nano malzemelere ve nano boyuttaki alev geciktiricilere olan ilginin artması çinko boratlar için farklı üretim metotlarının kullanılmasını da beraberinde getirmiştir. Nano taneciklerin sentezi ve endüstriyel olarak üretimi için kullanılan yöntemler; gaz fazında sentez yöntemleri, sıvı fazda sentez yöntemleri, katı fazda sentez yöntemleri ve bunların çeşitli bileşimlerinden oluşan sentez yöntemleridir.

Gaz fazında sentez yöntemleri, buhar fazında gerçekleşen farklılıklara göre fiziksel buhar biriktirme (FBB), kimyasal buhar biriktirme (KBB) ve aerosol yöntemi gibi alt yöntemlere ayrılmaktadır. Bu sentez yöntemlerinin tümünde oluşan buhar tanecikleri içindeki atomlar yüksek konsantrasyon nedeniyle meydana gelen aşırı doygunluk etkisiyle kümeleşmekte ve nano tanecikleri oluşturmaktadır.

KBB yöntemi, yıllardır ince film oluşumunda kullanılan bir sentez yöntemidir. Bu yöntem sırasında maddeler veya kimyasal bileşikler buharlaştırılmakta ve sıcak yüzeyler üzerinde ayrıştırılmaktadır. FBB yöntemi, çok yönlü bir sentezleme yöntemi olup proses koşullarının dikkatli nanometrik veya atomik ölçülerde ince film malzemeleri sentezlenebilmektedir. FBB prosesinde, buharlaşma, spreyleme, lazer ve iyon ışınması yöntemlerinin kullanılmasıyla sağlanmaktadır. Aerosol yöntemi, öncü kimyasal malzemelerinin aerosol damlaları içerisine atomizasyonunu içermektedir.

Aerosollerin ısıtılmış reaktör içerisine taşınmasıyla birlikte çözelti ya buharlaştırılır ya da yakılır. Bu şekilde ya çok ince tanecikler ya da ince bir film tabakası oluşturulmaktadır. En çok tercih edilen aerosol yöntemi ise spreylendir.

Sıvı fazda sentez yöntemleri, sol-jel yöntemi veya ıslak kimyasal sentez yöntemi olarak uygulanmaktadır. Sol-jel yönteminin temeli önce uygun başlatıcı maddelerden hidrolizleme ile "sol" adlı koloidal bir süspansiyon elde edilmesine dayanmaktadır. Sonraki aşamada kondenzasyon veya polimerizasyon ile viskoz bir jel oluşturulmakta, daha sonra katı taneciklere dönüştürülmektedir.

Islak kimyasal sentez yöntemi, nano taneciklerin uygun bir şekilde aşırı doymuşluk yaratılmış çözeltilerden çöktürme veya kristalizasyonla elde edilmesine dayanmaktadır. İnorganik nano taneciklerin bu yöntemle üretimi, sol-jel yöntemine göre daha etkin ve ekonomik olmaktadır. Islak kimyasal sentez yönteminde, çözeltide aşırı doymuşluğun oluşturulmasından sonra nano taneciklerin oluşumu ile birlikte homojen veya heterojen çekirdekleşme gözlenmektedir. Bu yöntemde, reaksiyon hızının artırılması ve aglomerasyonun önlenmesi için ultrasonik etki ile verimin artırıldığı yapılan çalışmalarla gözlenmiştir.

Katı fazda nano tanecik sentezi, katı halde yer değiştirme reaksiyonu ile elde edilmektedir. Bu amaçla hammaddeler bilyalı bir değirmende öğütücü içerisinde karıştırılarak, öğütülürken; kimyasal reaksiyon için gerekli enerji mekanik olarak ya da ısıtma olarak sisteme verilmektedir (Tjong, S.C. ve Chen, H., 2004).

3. ULTRASES VE SONOKİMYA

Ultrases, frekansı 20 kHz den 1 GHz e kadar olan ses dalgalarıdır. İnsan kulağı 16 kHz ile 20 kHz arasındaki sesleri duyabildiği için daha yüksek frekanslı seslere ultrases denilir. Duyma eşiğinin üzerinde kalan frekanslardaki ultrases, ultrasound ve ses ötesi şeklinde de adlandırılmaktadır. Duyulabilir ses frekanslarından başlayarak 1 GHz frekansa kadar giden ses ötesi dalgalar değişik amaçlar için kullanılmaktadır.

Ultrasesin tarihi 20. Yüzyıla dayanmaktadır ve hastalıkların teşhisinde kullanılmıştır. Ultrasesin ilk ticari uygulaması ise Langevin tarafından 1917 de suyun derinliğini tespit etmek için kullanılmıştır. Tekniğin esası, gönderilen ultrasesin bir nesneye çarpıp geri dönmesi ve bu şekilde mesafenin ölçülmesi esasına dayanır. 1950’de ultrasesin endüstriyel olarak kullanımı kabul görmüş ve temizlik ve plastik kaynaklamada kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde, elektrokimya, gıda teknolojileri, kimyasal sentezler, yüzey temizleme, su ve kanalizasyon arıtma nanoteknoloji ve tıp alanlarda kullanılan ultrases teknolojisi üzerine araştırmalar devam etmektedir (Turan, 2007).

Sonokimya, ultrases dalgalarının kimyasal prosesler üzerindeki etkilerini inceleyen bilim dalıdır. “Sonokimya” terimi ses anlamına gelen “sono” ön eki getirilerek, kimyasal aktiviteyi sağlamak için ışığın ve elektriğin etkilerini inceleyen “fotokimya” ve “elektrokimya” terimlerine benzetilerek türetilmiştir. Elektrokimyanın iletken ortama, fotokimyanın ışıkla aktive olan kromoforlara gereksinimi varken, sonokimya bunlardan farklı olarak sistemin bir özelliğine gerek duymaz. Gücün transferi için yalnızca sıvı bir ortama gereksinimi vardır. Bu nedenle sonokimya, termokimya (ısı) ve piezokimya (basınç) gibi genel bir aktivasyon tekniği olarak düşünülebilir (Turan, 2007).

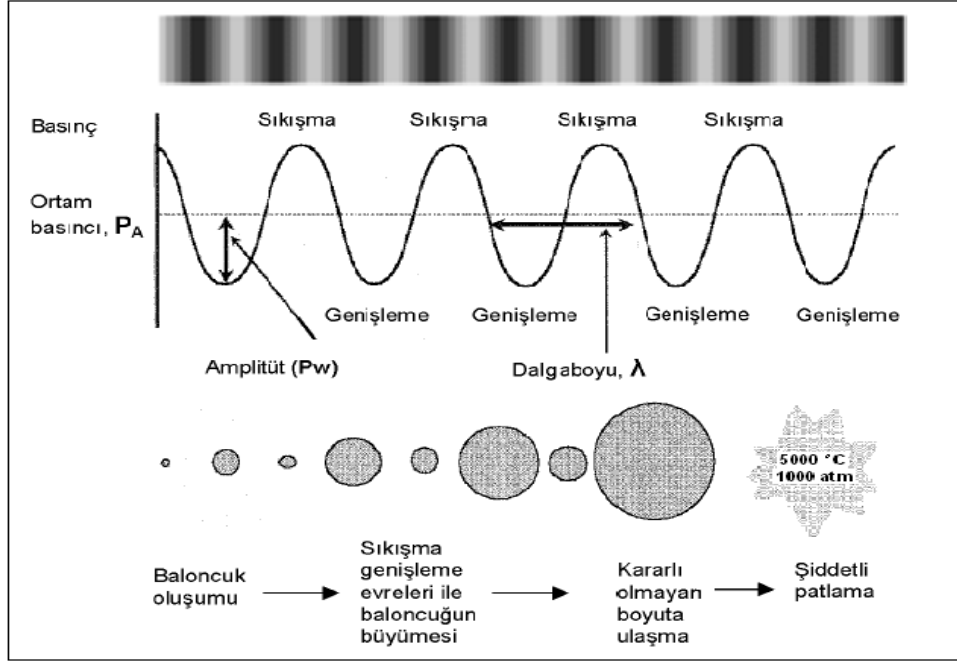
Kimyasal reaksiyonlar gerçekleşebilmek için bir şekilde bir tür enerjiye ihtiyaç duyarlar. Ultrasonik irradyasyon ısı, ışık ve iyonlaşma radyasyonu gibi klasik enerji türlerinden basınç ve molekül başına düşen enerji bakımından farklıdır. Kabarcık

patlamasıyla üretilen yüksek lokal sıcaklıklar, basınçlar ve çok yüksek ısınma ve soğuma süreleri, yüksek enerjili kimyasal üretim için alışılmadık bir mekanizma sağlar. Fotokimyada olduğu gibi çok kısa sürelerde çok fazla enerji verilir fakat bu enerji elektronik ve uyarılma enerjisi değil ısı enerjisidir. Sonokimyada temel limitleyici engel ultrasesle oluşturulan akustik gücün az bir kısmının boşluk yaratmakta kullanılmasıdır (Okkay, 2007).

3.1. Akustik Boşluklar ve Kavitasyon

Ortama verilen ultrasonik gücün kimyasal etki meydana getirmesinin ana sebebi kavitasyondur. Kavitasyon, sıvıya büyük bir negatif basınç uygulanması sonucu mikro ölçekli baloncuk oluşması olayıdır (Mason, 1999). Ultrases etkisi ile oluşturulan ses dalgaları reaksiyon ortamı içinde yaklaşık 1500 m/s hıza ulaşırlar ve dalga boyları 10 ila 10^4 cm arasında değişir. Normal ses dalgaları gibi ultrases dalgaları da içlerinden geçtikleri moleküler ortamlarda bir seri sıkışma ve genişleme basınç dalgalarıyla iletilir. Ultrases dalgaları, sıkışma evresinde sıvıda pozitif basınç oluşturarak molekülleri bir araya iter, genişleme evresinde ise sıvıda negatif basınç oluşturarak molekülleri birbirinden uzaklaştırır. Şekil 3.1 de ultrases dalgalarının ilerleyişi ve akustik boşluk oluşumu gösterilmektedir (Mason ve Lorimer, 2002).

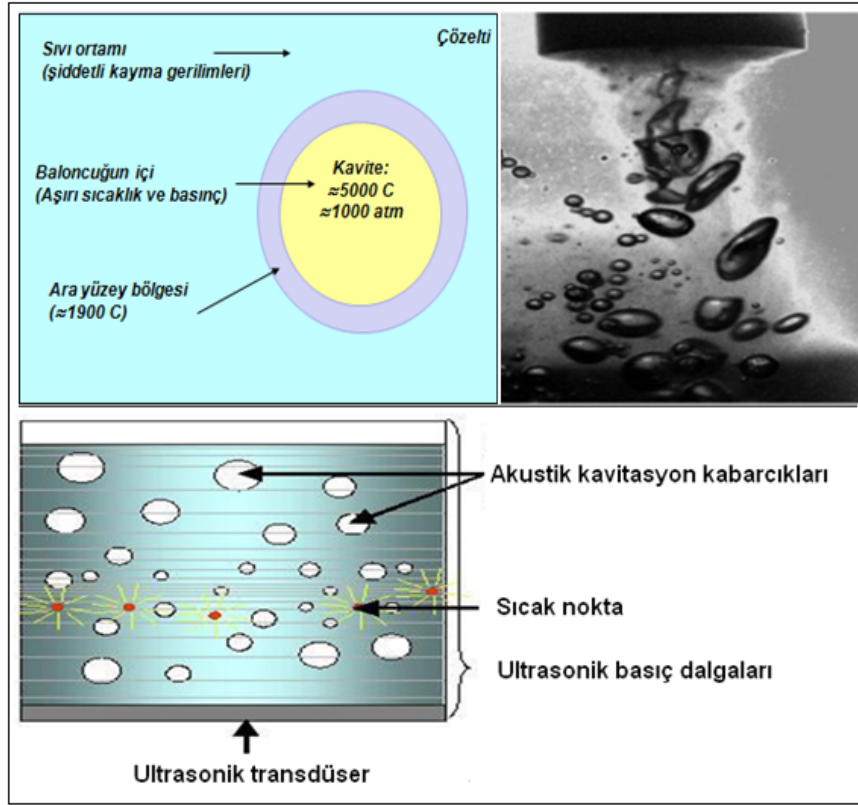
Bu yüksek frekanslı ses dalgaların yarattığı şok dalgaları sıvı ortamda “kavite” denilen ani boşluklar oluşturur. Bu boşluklara sıvı gazı, buhar basıncı sebebiyle bir miktar dolar. Daha sonra çok kısa bir sürede boşluk yok olur ve gazın ani sıkışması ısı üretimine sebep olur. Bu genişleme ve hemen ardından gelen sönme sonrası ani daralma sonucunda boşluklar içinde sıcaklık 5000 °C ye kadar ve basınç 1000 atmosfere kadar çıkabilir. Ani ısınma ve soğuma sonucu sıcaklık artışı saniyede 10^{10} °C den daha fazla olur. Boşluk sebebiyle oluşan baloncuğun sıkışması ısı transferinden daha çabuk olur ve kısa ömürlü de olsa bir sıcak nokta oluşur. Sıcak nokta oluşması homojen sonokimyanın kaynağıdır. Bu ani genişleme ve daralma sonucu yüksek lokal sıcaklıklar, basınçlar ve çok yüksek ısınma ve soğuma süreleri, yüksek enerjili kimyasal üretim için alışılmadık farklı bir mekanizma sağlar.



Şekil 3.1 Sonokimyanın kaynağı olan akustik boşlukların oluşum mekanizması

Yayılan bir akustik dalganın akustik basınç genliği yaklaşık 0,5 MPa kadar büyükse sıvıdaki lokal homojensizlikler makroskobik boyutlarda buharla dolu bir boşluk yaratılmasına sebep olurlar. Bu boşluk kararsızdır ve bu boşluğun çöküp yok olması sonucu yüksek miktarlarda enerji açığa çıkar. Bu şiddetli boşluk olayına geçici boşluk denir. Oluşan bu boşluklarda da kavitasyon baloncukları meydana gelir. Kavitasyon oluşumu için gerekli negatif basınç, sıvının cinsine ve saflığına bağlıdır. Teorik hesaplamalar, saf suda kavitasyon baloncuklarının meydana gelebilmesi için oluşturulması gereken negatif basıncın 10.000 atmosfer olduğunu göstermektedir. Oluşan baloncukların buharlaşma sonucu sıvı buharıyla dolması halinde bile negatif basıncın 1.000 atmosfer civarında olması gerektiği hesaplanmıştır.

Şekil 3.2’ de ultrasonik basınç dalgalarının yarattığı etkiyle meydana gelen sıcak noktalar görülmektedir. Patlama sırasında açığa çıkan enerjiyi açıklayan birçok teori varsa da en yaygın ve anlaşılır olanı “hot spot” (sıcak nokta) yaklaşımıdır. Bu teoriye göre her kavitasyon bir mikro reaktör gibi davranarak ani sıcaklık ve basınç artışına sebep olmaktadır (Suslick ve Price, 1999).



Şekil 3.2 Kavitasyon etkisi ve sıcak nokta oluşumu

3.2. Sonokimyanın Meydana Getirdiği Etkiler

3.2.1. Homojen Sonokimya

Homojen sonokimya sıvı faz sistemleri içerir. Homojen sıvı faz sistemleri kavitasyon kabarcıkları içerdiğinden homojen olmamasına rağmen bu şekilde kabul edilir. Homojen sistemlere ultrases uygulandığında oluşan kavitasyon kabarcıklarının patlaması neticesinde kabarcık içi kabarcık içi ve etrafında çok yüksek sıcaklık ve basınç meydana gelir ve bu durum reaktif radikallerin (H_2 , H_2O_2 , HO_2 , H^\cdot , OH^\cdot) ortaya çıkmasına sebebiyet verir. Homojen sonokimya, ortaya çıkan radikaller ve uyarılmış türlerin patlama ve sıvı içine muhtemel salınımının aktivasyonu ile ilgilidir. Suyun sonolizinden oluşan bu reaktif radikaller redoks tepkimelerine yol açabilir. Özellikle OH radikalleri her türlü organik bileşiğe saldırabilir yapıdadır. Oluşan radikaller ara yüzeye ve oradan sıvı ortama yayılır ve sıvı içinde çözülmüş olan bileşenlerle reaksiyona girerler.

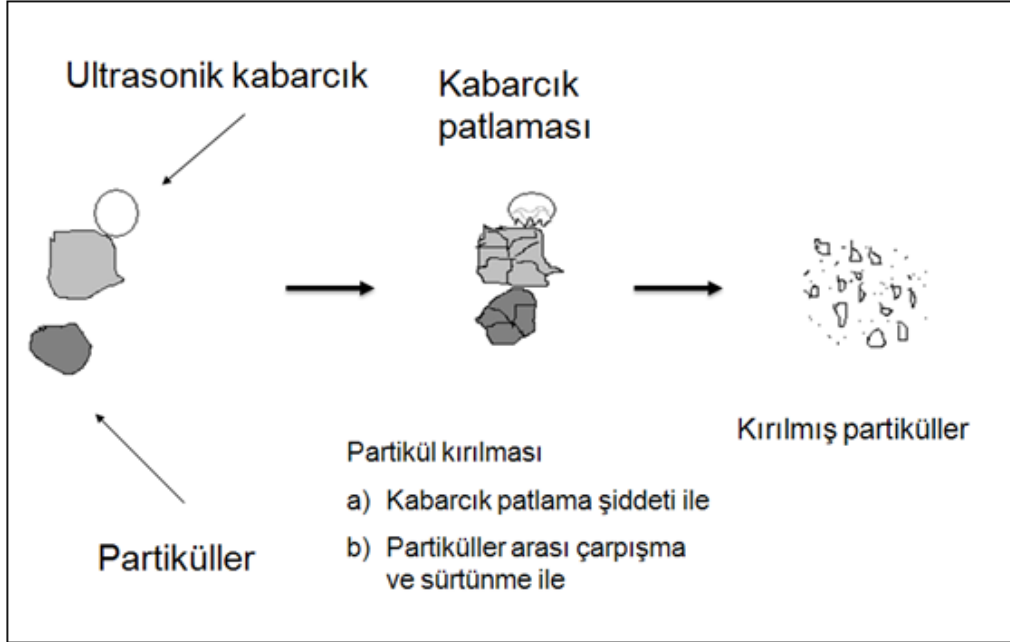
3.2.2. Heterojen Sonokimya

Heterojen sistemlerde ultrasesin etkisi homojen sistemlerde bahsedildiği şekilde meydana gelir. Buradaki fark, kabarcık katı yüzey üzerinde veya yakınında patladığında bu patlamanın simetrik olmamasıdır. Patlama ile oluşan boşluğu doldurmak isteyen sıvı, bir yönden katı yüzey tarafından engellendiğinden akış diğer yönden olur. Bunun sonucunda katı yüzeye doğru 100 m/s yi geçen hızlarda bir sıvı jet oluşur. Yüksek basınçlı/ yüksek hızlı bu jetlerin mekanik etkisi, ultrasesin temizlemede bu kadar etkin olmasının nedenidir. Heterojen sonokimya sıvı-sıvı ve katı-sıvı olarak iki kısma ayrılabilir.

Sıvı-sıvı sistemlerde birbirleriyle karışmayan iki sıvı içine ultrasonik dalga gönderdiğimizde katalizli faz transfer ve iki fazlı transferle çalışırken çok işe yarayan emülsiyonlar oluşur. Emülsiyonlar oluştuğunda birbiriyle karışmayan iki fazın oluşturduğu yüzey alanında önemli bir artış olur ve doğal olarak reaksiyon hızı artar. Sonokimyanın bu özelliği yanma reaksiyonu verimi artırmada ve yanma proseslerinden arda kalan kirlilik oranını azaltmada kullanılır. Karışmayan sıvılar içeren heterojen sistemlerde problem, reaktiflerin farklı fazlarda çözünmesidir. Burada reaksiyon sadece sıvılar arası bölgede meydana gelir ve bu da prosesin yavaş ilerlemesine neden olur. Ultrases yardımıyla, karışmayan sıvılardan çok iyi emülsiyonlar elde edilebilir. Bu olay, ara faz bölgesinde meydana gelen ve bir sıvıdan diğerine jetlerin oluşması sonucu sınırın bozulmasına ve sıvıların karışmasına sebep olan kavitasyonel patlamanın bir sonucudur. Kavitasyon etkisi ile daha fazla temas yüzeyi oluşturulmakta, buda sıvılar arasındaki reaksiyonu artırarak daha iyi emülsiyonlar hazırlanabilmesini sağlamaktadır (Monnier vd., 1999).

Katı-sıvı heterojen reaksiyonlarında ultrasonik ses dalgasının yarattığı olumlu etki genellikle mekaniktir ve simetrik – asimetrik boşluk oluşumu ile ilişkilidir. Bir kabarcık simetrik olarak çöktüğü zaman sıvıda belli bölgeler yüksek basınç ve sıcaklığa maruz kalır. Buna ek olarak katı partiküllerin etrafında “mikroskobik türbülans” yaratma potansiyeli olan şok dalgaları meydana gelir. Bu olaya “mikroakımlama” denir ve kütle transferini artırır. Organik sıvılarda bu olay molekülün parçalanmasına sebep olur. Katı katalizör kullanılan birçok reaksiyonda, ultrases uygulaması katalizör aktivitesini artırır ve reaksiyon hızında büyük artışlara sebep olur (Price ve Suslick, 1999). Şekil 3.2.2 de bir katı – sıvı heterojen sistemde

ultrases etkisine maruz kalan parçacıkların uğradığı fiziksel değişim görülmektedir. Kavitasyon, sıvı içindeki katının büyüklüğüne ve cinsine bağlı olarak farklı etkiler yaratır. Bu etkiler, topaklarda parçalanma ve dağılma, aşınmayla yüzey kaplamasının kalkması ve yüzeye kütle transferinin artmasıdır.



Şekil 3.2.2. Katı-sıvı heterojen sistemde ultrases etkisi

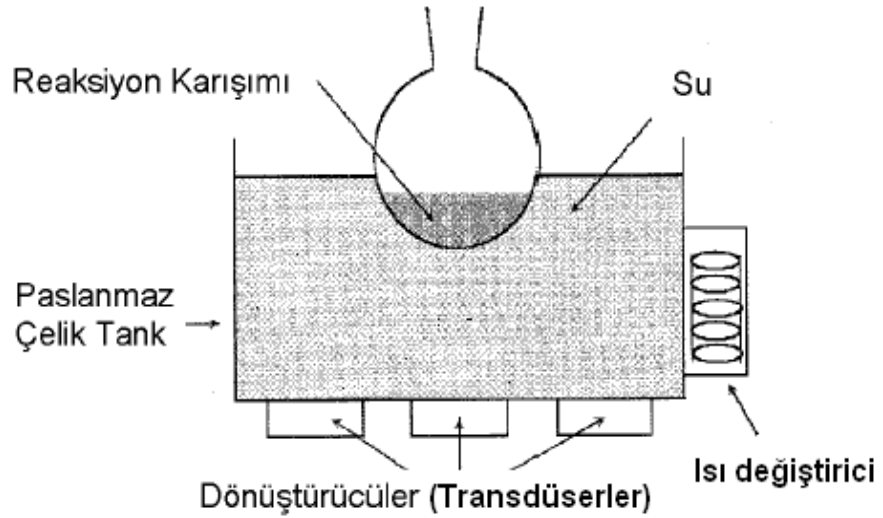
Ultrases tüm bu belirtilen özelliklerinden ve meydana getirdiği farklı reaksiyon şartlarından kaynaklanan eşsiz özelliği ile mikro ve nanometre seviyelerinde malzeme sentezlemede de kullanılan etkili bir yöntemdir. Ayrıca gaz kabarcıklarının patlamasından gelen sıcak nokta ve mikrojet etkisi sebebi ile sentez sürecinde mikroskobik bir karıştırma da elde edilir. Bu etkiler, göreceli olarak homojen reaksiyon şartları oluşturur ve ultrasonik uyarma ile iyi dağılmış ve kararlı mikro ve/veya nanotaneçikler elde edilebilir.

3.3. Ultrasonik Cihazlar

Ultrasonik irradasyon için değişik cihaz kullanılmakla beraber günümüzde iki çeşit genel tasarım vardır. Bunlar ultrasonik banyo ve prob tipi daldırılmalı ultrasonik sistemlerdir. Ultrasesin temel kaynağı genellikle kurşun zirkonattitanat seramik (PZT) olan piezoelektrik malzemedir. Bu malzeme yüksek AC voltajında 15-50 KHz arası ultrasonik frekans üretir. Endüstriyel kullanım için genellikle Nikel

alaşımından oluşan dirençli magnetostriktif malzemeler kullanılır. Bunlar bir solenoidin merkezine konur ve bir ultrasonik frekans üreten alternatif bir manyetik alan üretirler.

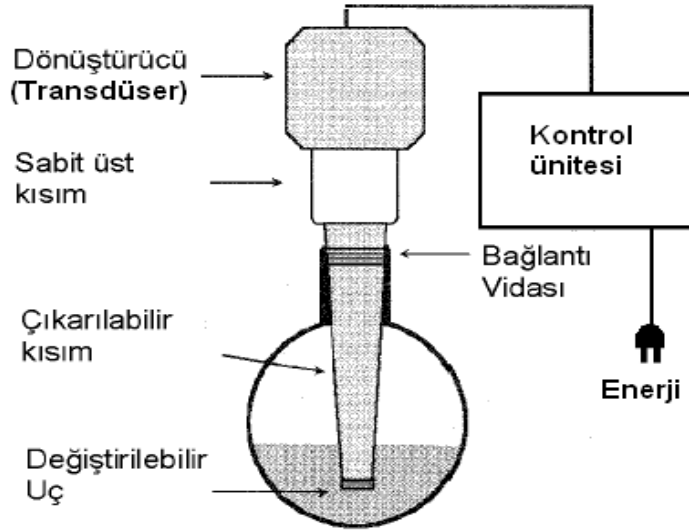
En basit sonokimyasal reaktör olan ultrasonik banyo tipi reaktörler genellikle temizleme amaçlı kullanılmaktadır. Bu tip reaktörlerin alt tarafında ultrasonik dalgalar yollayan transdüserler kullanılmıştır ve tank tamamen suyla doldurulmuştur (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Banyo tipi ultrasonik reaktörler

Laboratuvarda kullanılacak en güvenilir ve şiddetli ultrases kaynağı direkt batırılmış ultrasonik kornadır (Şekil 3.4). Korna sistemlerinde ultrasonik dalga yayan korna reaksiyon ortamının içine batırılır ve çok yüksek sonokimya verimi alınabildiği gibi bu tip sistemlerin akustik şiddeti de fazladır ve daha yüksek frekansta ultrasonik dalga üretebilirler. Dalgaların şiddeti 1 Watt/cm² den 500 Watt/cm² kadar çıkabilir. Bu cihaz hem reaktif veya inert atmosferlerde kullanılabilir hem de 10 atmosferden küçük basınçlarda çalışabilir. Dönüştürücüler, kimyasal reaksiyonlardan etkilenmeyecek şekilde korunmuştur. Bu cihazlar için birçok güç kaynağı ve titanyum kornalar rahatlıkla bulunabilir. Yaratılan ultrasonik akım sıvı kütlenin iyi bir şekilde karışmasını sağlar. Akustik dalga şiddetleri kolaylıkla değiştirilebilir. Modern sistemlerde mevcut olan kontrol üniteleri ile zaman ve güç kontrolü kolaylıkla sağlanabilir. Uygulama yüksek güçlere bağlı olarak uç yakınında radikallerin oluşumu ve bunların reaksiyonları etkilemesi mümkündür. Bu tip sistemlerin en büyük dezavantajı korozyondur. Titanyum alaşımdan yapılan prob

kavitasyon nedeniyle aşınır. Korozyon hem reaktör sistemine zarar vereceği gibi hem de reaksiyon ortamını etkileyebilir. Probtan kopan metal parçalarının reaksiyon ortamına girmesi ve ucun kısılması ile titreşim frekansının değişmesi sonucu safsızlık ve verim kaybının olması gibi istenmeyen sonuçlar doğurur ancak daha çok korozif ortamlarda görülen bu erozyon normal kimyasal olaylarda yavaş bir süreçtir. Çünkü titanyum metalinin düşük reaktivitesi ve yüksek dayanma gerilimi vardır. Ucu fiziksel olarak kısılmasıyla ortaya çıkan problem, uçların değişimi ile bertaraf edilebilir. Bunun yanı sıra güç seviyesi çok yüksek olduğunda sıcaklık kontrolü sağlayabilmek için reaksiyon çözeltisini soğutmak çok önemlidir. Reaksiyon ortamının sıcaklığı arttıkça sıvının buhar basıncı düşeceğinden kabarcık içerisindeki buhar miktarı azalır. Sıkışan gazın miktarı azalacağından kabarcığın çökmesiyle meydana gelecek olan enerji miktarı azalır, sonokimyasal verim düşer.



Şekil 3.4. Direkt daldırılmalı prob tipi ultrasonik reaktörler

Büyük ölçekli sürekli reaktörlerdeki tasarımlar sağlam bir teknolojiye dayanmaktadır ve 200 Litre/dakika' ya kadar çıkan sıvı işleme hızına kadar ulaşabilmektedir ve yaklaşık korna başına 20 kW' a kadar akustik güç sağlayabilmektedir. Bu cihazların endüstriyel kullanımı sıvıların tekrar gazlaştırılması, sıvılara katıların yayılımı, kristalizasyon, birbirleriyle karışmayan sıvıların emülsifikasyonu ve büyük ölçekli hücre patlatmayı içermektedir (Mason ve Tiehm, 2001).

3.4. Sonokimya Uygulamaları

Ultras ses sağladığı olağanüstü reaksiyon hızları ve sebebiyle organik moleküller, metal pudralar, organometalik maddelerin üretiminde, biyoteknoloji uygulamalarda, ilaç sektöründe, polimerleşme reaksiyonlarında kullanılmaktadır.

Organik sistemlerde sulu sistemlerde olduğu gibi ultras ses etkileri sıcaklıkla alakalı değildir. Organik sistemlerde ultras ses tek elektron transferi (SET) işlemini hızlandırır. Birçok reaksiyon gerçekleşmek için SET adımına ihtiyaç duyar. SET adımına ihtiyaç duymayan reaksiyonların reaksiyon hızında sonokimya etkisiyle azalma görülmez.

Metal pudralar ultras ses etkilerine maruz kaldıklarında organik moleküllerden daha farklı tepki verirler. Organik moleküller parçalanırken metalik partiküller boyutça küçülürler. Suslick ve arkadaşlarının yaptığı araştırmalarda boyutları 10 µm den küçük olan birçok metalin aglomerasyonunu çalışmışlar ve Tungsten dışında birçok metalin erime noktasının 3410 °C olduğunu düşünerek meydana gelen parçacık çarpışmalarında erişilen sıcaklığının 3410 °C den küçük olduğunu çıkardılar. Metal parçacıkların yüzeyinin zamanla oldukça düzleştiğini buldular (Suslick ve Price, 1999).

Biyoteknoloji alanında sonokimya uygulaması yeni yeni yaygınlaşmaktadır. En çok hücre patlatma işlemlerinde görülür. Ultrasonik ortamda bulunan hücreler şok dalgasının yarattığı etkiyle patlamaktadır. Aynı zamanda sonokimyasal etkiler yardımıyla bazı aminoasitlerin racemizasyon işlemine tabi tutulmadan üretilebildiği görülmüştür.

İlaç sektöründe sonokimyasal yöntemle ilgili makaleler ve patentler vardır. Ultras sesle serbest radikal üretilebilmesi bu sektörde dikkatleri sonokimyaya çevirmiştir. Bazı ilaçların düşük frekanslı ultrasonik dalgalarda reaksiyon hızlarında artma görülmüştür.

Polimerleşme reaksiyonlarında sonokimya kullanımı hakkında birçok kitap yayınlanmıştır. Ultras ses serbest radikal polimerizasyonunun hızını artırır ve bazı

durumlarda reaksiyon başlatıcı kullanılmasını gereksiz kılar. Ultrasesin yarattığı etkiler aynı zamanda emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyon hızını da artırır. Sonokimyasal olarak üretilen polimerlerin çok fazla molekül ağırlığına sahip olması beklenmez. Çünkü polimerizasyon sırasında büyük zincirler bir yandan parçalanırken diğer yandan boşluklarda küçük zincirler birleşir.

Ultrases hem heterojen hem de homojen katalizörlü sistemlerde çok önemli uygulamaları vardır. Sıcaklığa hassas substrat kullanılan reaksiyonlarda hem seçiciliği artırır hem de düşük ortam sıcaklığında reaksiyonu yürütür, fotoliz ve piroliz işlemlerinde oluşturulması mümkün olmayan yüksek enerjili kimyasal türler üretir ve mikroskobik ölçekte yüksek sıcaklık ve basınç şartlarını sağlayabilmektedir.

Birçok homojen katalizli reaksiyonda organometalik bileşikler kullanılır. Organometalik bileşikler metale bağlı ligandlar kopmadıkça katalitik olarak inaktiftir. Ultrases ligand kopmasını sağlar ve kolayca homojen katalizlenmeyi başlatır (Pollet, 2010).

Heterojen katalizörlerde ultrases kullanımı çok daha önemlidir çünkü heterojen katalizör olarak kullanılan metaller az bulunur ve oldukça pahalıdır. Ultrases kullanarak daha az reaktif ama daha uzun ömürlü ve daha az maliyetli katalizörler üretilmektedir. Bunun sağlanabilmesi için bir katalitik reaksiyonda katalizörün oluşması, aktivasyonu ve katalitik özelliğinin artmasını sağlar. Rus bilim adamları yaptıkları araştırmalarda heterojen reaksiyonlarda ultrases etkisiyle 10 kattan daha fazla bir reaksiyon hızı sağlanmıştır. Bu kadar yüksek reaksiyon hızlarına ulaşılmasının asıl sebebi yüzey alanının artışıdır (Mason ve Tiehm, 2001).

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Gelişen teknolojiyle birlikte çinko borata artan ilgiyle yeni sentez yöntemleri denenmiştir. Yapılan bu çalışmalar da daha verimli ve istenilen özellikte ürünlerin elde edilmesi hedeflenmiştir.

Tian, Y. ve arkadaşlarının 2006 yılında yapmış olduğu çalışmada, $Zn_2B_6O_{11} \cdot 3H_2O$ bileşimine sahip çinko borat, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ve $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 'ın sulu çözeltileriyle gerçekleştirilen tek adımda çöktürme yöntemiyle elde edilmiştir. Üç boyunlu cam bir reaktörde gerçekleştirilen denemelerde 100 ml, 0,1 M $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ve 30 ml etanol kullanılmıştır. 20 ml, 1 M $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ yarım saat süreyle reaksiyon ortamına damla damla ve mekanik karıştırıcı ile sağlanan sürekli bir karıştırma ile eklenmiştir. Bu işlemden sonra reaksiyon 6,5 saat daha devam ettirilmiştir. Başlangıç ortamında, 1 mol ZnO 'e karşılık 1 mol B_2O_3 bulunmaktadır.

Yapılan bu çalışmalarda, modifikasyon ajanı olarak oleik asit varlığının ve ortamın pH'nın bunun ürün oluşumuna etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Reaksiyon sonucunda ortamda hiç oleik asit bulunmadığı ve $Zn_2B_6O_{11} \cdot 3H_2O$ ağırlığının % 0,5 ila 1'i oranlarında oleik asit bulunduğu durumlarda reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. % 1 oleik asit içeren örnekler için pH 5,8, 7 ve 8'de denemeler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, tüm reaksiyonlar için 70 °C'dir. Elde edilen X-Işını kırınım deseni, $Zn_2B_6O_{11} \cdot 3H_2O$ bileşimindeki ticari çinko boratla uyumlu olduğu gözlenmiştir. Ürünlerin taramalı elektron mikroskobundaki(SEM) görüntüleri incelendiğinde ise oleik asit eklenmediği durumlarda 50-500 nm boyutunda polihedral yapıda olduğu, oleik asidin eklendiği durumlarda 100-500 nm çapında, 30 ± 5 nm kalınlığında diskler şeklinde olduğu görülmüştür. Bu durum modifikasyon ajanı eklendiği durumda ürünün yapısının daha düzenli bir hale geldiğini göstermiştir.

Bu durumlara ek olarak, modifikasyon ajanının eklenmesiyle birlikte hidrofobikliğin arttığını ve en yüksek hidrofobikliğe % 1 oranında oleik asit eklenmesiyle ulaşıldığı gözlenmiştir. Oleik asit ilavesinin % 1 olduğu durumda ortam pH'nın 5,8 den önce

7'ye sonra 8'e çıkarılması durumunda hidrofobikliğin azaldığını incelemişler. En yüksek hidrofobikliğe pH 5,8 ve % 1 oranında oleik asit ilave edilmesiyle ulaşılmıştır (Tian, Y. vd., 2006).

Bu çalışmanın bir diğer adımı olarak ise, 2008 yılında yapılan bir çalışmada modifikasyon ajanı ve ortam pH'nın dışında başlangıç maddelerin farklı moleküler oranlarda birleşmesiyle elde edilecek ürün üzerindeki etkileri incelenmiştir. Reaksiyon için bütün koşullar ve başlangıç maddeleri aynı kalmıştır. Başlangıç maddelerinin mol oranlarının değişimini gözlemlemek için reaksiyonlar ZnO/B₂O₃ oranının 1/1, 1/2 ve 1.5/2 olduğu karışımlarda gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon ajanının etkisinin de araştırılması içinse reaksiyonların biri oleik asit varlığında biri oleik asitsiz ortamda gerçekleştirilmiştir. Yine aynı etkileri incelemek için % 0.5 ve % 1 oranında oleik asit varlığında ve pH etkisini araştırmak için 5.8, 7 ve 8 pH değerlerinde çalışılmıştır. Diğer çalışmayla uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. 1/1 oranında oleik asit içermeyen ve 1/2 oranında oleik asit içeren örnekler polihedral yapı gösterirken, oleik asit içeren 1/1 ve 1.5/2 mol örneklerindeki yapıların 100-500 nm çapında ve 30±5 nm kalınlığında nano-pullar oluşturduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, modifikasyon ajanının ve başlangıç maddesinin oranının ürünün morfolojik yapısını değiştirdiğini kanıtlamaktadır (Tian, Y. vd, 2008).

Zheng, Y. ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada ise, Na₂B₄O₇.10H₂O ve Zn(NO₃)₂.6H₂O başlangıç maddeleri kullanılarak 4ZnO.B₂O₃H₂O bileşiminde çinko borat elde edilmiştir. Bu çalışmada modifikasyon ajanı olarak ise oleik asit yerine fosfat esterini kullanılmıştır. Üç boyunlu cam reaktör içerisinde 50 ml, 0.1 M Na₂B₄O₇.10H₂O'ya yarım saat süresince damla damla 10 ml, 2 M Zn(NO₃)₂.6H₂O eklenmiştir. Reaksiyonlar 6,5 saat süreyle sürekli karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler için ZnO/B₂O₃ oranı 2/1'dir. Reaksiyon sonunda elde edilecek ürün üzerine sıcaklığın etkisini incelemek için 30°C, 50 °C ve 70 °C sıcaklıklarında çalışılmıştır.

X-Işını kırınım analizi (XRD) sonuçları incelendiğinde 30 °C ve 50 °C sıcaklıklarında tam kristal oluşumu gözlenmezken, sıcaklık 70 °C'ye çıkarıldığında kristal oluşumunda önemli artış gözlenmiştir. Bu durum yüksek sıcaklıkta reaksiyon kinetiğinde meydana gelen artışla açıklanmaktadır. Elde edilen ürünün SEM görüntülerinden, 30 °C'de ürünün yapısı düzensizken, 50 °C de nano tellerin

oluşmaya başladığı gözlenmiştir. 70 °C de ise yapı tamamen nano tellerden oluşmaktadır.

Ürünün morfolojisini etkileyen bir diğer faktör ise modifikasyon ajanı olarak kullanılan fosfat esteridir. $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristalleri Zn-fosfat esteri kompleksinin üzerinde oluşur ve gelişir. Bu sırada kristalin bazı yüzeylerindeki kristal büyümesi ester adsorbsiyonundan kaynaklı etki sebebiyle engellenir. Böylece taneciğin büyümesi esnasında farklı yüzeylerde meydana gelen farklı büyüme hızları kristalin şeklinin belirlenmesinde önemli rol oynar. Bu şekilde modifiye edilerek elde edilen ürün hidrofobik yapıdadır. Yapılan denemeler sırasında sıcaklığın 30 °C den 70 °C ye artışının hidrofobik yapının artışına neden olduğu görülmüştür. Modifiye edilmemiş ürünlerde sıcaklık 70 °C ye çıkarılmış olsa bile düzensiz yapıda ve hidrofildir. pH parametresi incelendiğinde ise, pH'nın 8'den büyük olduğu durumlarda $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin oluştuğu görülmüş ve bu sonuçlara dayanarak başlangıç pH'nın da ürün oluşumunda önemli rol oynadığı ispatlanmıştır (Zheng, Y. vd., 2009).

Zheng, Y., Tian, Y. ve arkadaşlarının yapmış oldukları başka bir çalışmada ise ZnO ve H_3BO_3 'ün katı-sıvı reaksiyonuyla $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ bileşiminde çinko borat elde edilmiştir. Üç boyunlu cam reaktörde gerçekleştirilen reaksiyonda modifikasyon ajanı olarak oleik asit ve oleik asidin daha iyi çözünebilmesi için etanol kullanılmıştır.

Bu çalışmada değişen parametrelerin ürün üzerine etkisini incelemek amacıyla 1/1, 1/2 ve 1/1.5 ZnO/B₂O₃ başlangıç mol oranları, % 0, % 0.5, % 1 ve % 2 oleik asit oranları, 75 °C, 85 °C ve 95 °C reaksiyon sıcaklıkları ve 2,4 ve 6 saat reaksiyon süreleri denenmiştir.

Yapılan analizler sonucunda, 1/1 mol oranında, 95 °C sıcaklıkta ve 1/2 mol oranında, 75 °C sıcaklıkta çinko oksidin tamamının reaksiyona girmediği görülmüştür. Denenen tüm reaksiyon sürelerinde çinko oksidin tamamı reaksiyona girmektedir.

Bu çalışmaların sonucunda, $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ yapısındaki çinko boratın elde edilmesi için minimum koşulların; mol oranı olarak 1/1.5, sıcaklığın 85 °C ve en kısa reaksiyon süresinin 2 saat olduğu görülmüştür. Oleik asit ilavesi diğer çalışmalarda olduğu gibi hidrofobikliği artırıcı etki göstermektedir. Fakat diğer çalışmalardan

farklı olarak, ZnO ve H₃BO₃ başlangıç maddelerinin kullanıldığı bu çalışmada, oleik asit ilavesinin tanecik şeklinin üzerine bir etkisi olmadığı görülmüştür. Elde edilen ürün, 100-200 nm çapında ve 100 nm'den daha ince nanopullar şeklindedir (Zheng, Y., Tian, Y., 2010).

Ting, C. ve arkadaşlarının 2008 yılında homojen çöktürme yöntemini kullanarak yapmış oldukları çalışmada ZnO ve H₃BO₃ başlangıç maddeleri kullanılarak, ZnO.yB₂O₃.zH₂O (y= 0.3 - 0.4, z= 1.0 – 1.4) bileşiminde çinko borat elde edilmiştir. Yapılan bu çalışmada ZnO/B₂O₃ başlangıç maddesi mol oranı 1/1.5'tur. 0.05 mol ZnO, 100 ml 1.5 M H₃BO₃ çözeltisine eklendikten sonra, oda sıcaklığında bir miktar amonyak, manyetik karıştırıcıyla sürekli bir karıştırma sağlanan reaksiyon ortamına eklenmiştir. Kompleksin oluşması sonucu ortama 150 ml deiyonize su eklenerek, reaksiyon sürekli karıştırma ile 45 °C de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda ürün beyaz bir çökelti halinde elde edilmiştir.

Kristal yapıda ürün oluşumunu sağlamak için gerekli en uygun reaksiyon süresini tespit etmek için reaksiyonlar 2,3 ve 4 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon neticesinde elde edilen ürünler, 15 nm çapında ve birkaç yüz nm uzunluğunda nanolifler şeklinde olduğu gözlenmiştir. Deneylemlerden elde edilen sonuçlarda 2 ve 3 saat sürelerinde gerçekleştirilen reaksiyonlarda yapı amorf haldeyken, reaksiyon süresinin 4 saate çıkarılmasıyla gerçekleştirilen reaksiyonda ise kristallerin oluşumu gözlenmiştir (Ting, C. vd., 2008).

Ting, C. ve arkadaşları 2009 yılında yapmış oldukları bu çalışmayı biraz daha geliştirerek Na₂B₄O₇.10H₂O ve Zn(NO₃)₂.6H₂O başlangıç maddelerini kullanarak 2ZnO.2.2B₂O₃.3H₂O bileşiminde çinko borat üretmeyi başarmışlardır. Başlangıçta 1 mol ZnO'e karşılık 2 mol B₂O₃ bulunmaktadır. 0.05 mol Zn(NO₃)₂.6H₂O, 40 ml deiyonize su ile çözüp, elde edilen çözelti, 0.05 mol Na₂B₄O₇.10H₂O'm 45 °C de 60 ml deiyonize su ile çözülmesiyle elde edilen diğer bir çözelti üzerine eklenir. Bu aşamadan sonra diğer çalışmadaki adımlar izlenerek beyaz çökelti halinde çinko borat elde edilmiştir. Bu çalışmada da değişen reaksiyon süresinin elde edilen ürünün yapısı üzerine etkisini incelemek amacıyla 6, 8, 12 ve 15 saat süreyle çalışılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinde elde edilen sonuçlara göre artan reaksiyon süresi daha düzenli yapıda ürün elde edilmeye başlandığı görülmüş, 12 ve 15 saat süreyle gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda 100-200 nm boyutlarında

nanopullar elde edilmiştir. 6 saat süreyle gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda amorf halde yapı elde edilirken, 8 saatin sonunda kristal yapıda ürünün elde edilmeye başladığı gözlemlenmiştir. 12 ve 15 saatin sonunda ise tamamen kristal yapıya dönüşen ürünler elde edilmiştir. Bu iki reaksiyon süresinde elde edilen kristal yapıları arasında fazla bir fark gözlenmemektedir. Ayrıca bu çalışmada reaksiyon sürelerinin elde edilen ürün bileşimi üzerine etkileri de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlarda 6 saatten 12 saate kadar ürün bileşiminin değiştiği, 12 saatten sonra sabit kaldığı gözlenmiştir. Buradan reaksiyonun 6 ve 8 saat süresince tamamlanmadığı, reaksiyonun tamamlanması için minimum sürenin 12 saat ve üzeri olduğu sonucuna varılmıştır (Ting, C. vd., 2009).

Köytepe ve arkadaşları, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, borik asit ve $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ başlangıç maddelerini kullanarak, mikroemülsiyon yöntemini kullanarak $Zn_2B_6O_{11} \cdot 3H_2O$ bileşiminde çinko borat üretmişlerdir. Bu çalışmada hazırlanan mikroemülsiyon sisteminde yüzey aktif madde olarak Span 80, yardımcı yüzey aktif madde olarak propanol-2, yağ fazı olarak kerosen kullanılmıştır. Hazırlanan mikroemülsiyon sistemlerinin birinin su fazında Zn^{2+} iyonlarını içeren bir çözelti bulunurken, ikinci mikroemülsiyon sisteminin su fazı borik asit içermektedir. Mikroemülsiyon sisteminin bileşimi hacimce % 10 (1 ml) yüzey aktif madde, % 35 (3.5 ml) kerosen, % 40 (4 ml) propanol-2 ve % 15 (1.5 ml) su fazı oranındadır. Emülsiyonlardaki su faz oranı aynı olsa da birinci sistemdeki su fazında 10 mM $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, ikinci sistemdeki su fazı 2 mM borik asit ve 8 mM boraks karışımı içermektedir. Ayrıca ikinci mikroemülsiyon sisteminin su fazı taşıyıcı olarak görev yapan, bir miktar bis(2-etilheksil) fosforik asit (D_2EHPA) çözeltisi içermektedir. D_2EHPA çözeltisi olmadan yapılan denemelerde 15-25 nm çapında, D_2EHPA varlığında 180-300 nm çapında, 500 nm uzunluğunda nano tanecikler elde edilmiştir. Her iki mikroemülsiyon sistemi de saydamlaşana kadar propanol-2 çözeltisi ile titre edilmiştir. Kararlı hale gelen mikroemülsiyon sistemleri karıştırıcı ile karıştırılmış ve su taneciklerinin birbirine değdiği noktalarda çinko borat kristalleri oluşmuştur. Elde çinko borat bileşiğinin X-Işını kırınımaları, saf haldeki $Zn_2B_6O_{11} \cdot 3H_2O$ bileşimindeki çinko boratla önemli ölçüde örtüşmektedir (Köytepe, S., Vural, S., Seçkin, T., 2009).

Dong, J. X. ve Hu, Z. S. tarafından yapılan bir çalışmada tanecik boyutu 20-50 nm arasında olan bir çinko borat, etanolün çözücü olarak kullanıldığı süper kritik akışkan yöntemiyle üretilmiştir. Bu yapılan çalışmada çinko nitrat ve boraks sulu

çözeltilerinin belli miktarlarının karıştırılmasıyla elde edilen çinko borat süspansiyondan filtre edilerek ayrılmış, ayrılan katı yeterli miktarda su ile yıkanarak etil alkol çözeltisi içerisine alınarak alkollü bir süspansiyon hazırlanmıştır. Hazırlanan bu süspansiyon daha sonra otoklav içerisinde 8.3 MPa basınç altında 536 K sıcaklığa 5 K/dakika hızla ısıtılmış ve yarım saat süre ile bekletilmiştir. Alkol karışımına yavaş bir şekilde azot beslenerek buharlaşma gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nano çinko borat, dağıtıcı madde olarak sorbitol monosteratla birlikte 500 SN yağlama yağına ısıtılarak karıştırılmıştır. Elde edilen bu nano çinko borat katkılı yağın tribolojik özelliklerin iyileştiği yapılan testlerle görülmektedir (Dong, J. X. ve Hu, Z. S., 1998).

Shi, X. ve arkadaşları, kimyasal formülü $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ olan çinko boratın nano/mikro yapıdaki çubuk, kablo ve küre gibi farklı morfolojik yapılardaki üretimini incelemişlerdir. Araştırmacılar sentezi yüzey aktif madde katkılı ortamda hidrotermal yöntemle gerçekleştirmişlerdir. Karışımın başlangıç pH'ı, sıcaklık, süre, reaktanların birleşme oranları gibi parametrelerin sentez üzerindeki etkileri incelenmiştir. Başlangıç maddeleri olarak ise $ZnSO_4.7H_2O$ ve $Na_2B_4O_7.10H_2O$ kullanıldığı çalışmada, yüzey aktif maddesi olarak ise polietilen glikol (PEG) kullanılmıştır. Değişen parametreler ve yüzey aktif maddesinin ürün morfolojisi üzerinde önemli bir etkisi olduğu incelenen sonuçlardan görülmüştür (Shi, X. vd., 2008).

Chang, J. B. ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada sinterleşme ile polikristal ZnB_4O_7 nanotüplerin oluşumları incelenmiştir. Çalışmada nano çinko parçacıklarla B_2O_3 (kütlece 1:1) içeren toz karışım, katalizör olarak $AgNO_3$ kullanılmasıyla ve argon gazı içeren ortamda 500 °C'de sinterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Sinterleşme sonucunda 10 nm çapında, 10 nm uzunluğunda nanotüp yapısında ZnB_4O_7 ürün elde edilmiştir. Ürünün kristal yapıları ise X-Işını kırınımı ile tespit edilmiştir (Chang, J. B. vd., 2006).

Sawada ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, boraks pentahidrat ve borik asit karışımlarının sülfürik asitli ortamda aşırı kristali içeren çinko oksitle reaksiyona sokularak çinko boratın elde edilebileceğini göstermişlerdir. Ayrıca bu çalışmada, borik asidin suda çözündürülmesinden sonra bu çözeltiliye katı çinko oksit ve ek borik asit ilavesiyle önce 60 °C'de 90 dakika ve 90 °C'de 4 saat karıştırma uygulanarak

yürütülmesi ile istenilen bileşimde ve yapıda çinko borat kristalleri elde edilmiştir. Bu çalışmada çöken çinko borat kristallerinin çözeltiden süzülerek ayrılmasından sonra, yıkama ve 105 °C’de kurutma işlemi uygulanmıştır. Yapılan çalışmada aşırı kristallerinin ilavesi ile de üretim gerçekleştirilebileceği görülmüştür. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu X-Işını kırınımı analizleri ile belirlenmiştir (Sawada, H. vd., 2004)

Shete ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada ise ZnO ve H₃BO₃’ten 2ZnO.3B₂O₃.3.5H₂O yapısındaki çinko borat kesikli çalıştırılan karıştırmalı bir reaktör içerisinde üretiminde; karıştırıcı tipi, karıştırma hızı, reaksiyon sıcaklığı, kullanılan çinko oksidin tanecik boyutu ve kullanılan borik asit konsantrasyonunun reaksiyon kinetiği ve ürünün tanecik boyutu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Reaksiyonda uygulanan hidrodinamik şartların hem reaksiyon dönüşüm verimini, hem de ürünün tanecik boyutunu oldukça etkilediği görülmüştür. Araştırmacılar, reaksiyon dönüşümünü ve tanecik boyutunu etkileyen minimum karıştırma hızından daha yüksek karıştırma hızlarında çalışılması gerektiğini gözlemlenmiştir. Çinko oksidin tanecik boyutuyla oluşan çinko borat boyutunun doğru orantılı bir ilişki olup; reaksiyon dönüşüm oranının da başlangıç tanecik boyutu küçüldükçe artmaktadır. Bu sonuca göre araştırmacılar reaksiyonun yüzey kontrollü olduğunu belirtmektedir. Diğer bir sonuç ise, reaksiyon sıcaklığı artırıldıkça dönüşüm oranının ve reaksiyon hızının arttığı, tanecik boyutunun küçüldüğü belirlenmiştir. Borik asit fazlasının kullanılması ise reaksiyon dönüşümünü belirgin bir şekilde artırdığı, ayrıca tanecik boyutunu da artırmaktadır (Shete, V. vd., 2004).

5. MATERYAL METOT

5.1. Kullanılan Kimyasallar

Çinko Borat, (SİGMA)

Çinko Oksit, (A.AESAR), ACS, 99% min.

Borik Asit, (A.AESAR), 99%

Fenol Ftalein, (A.AESAR)

Methyl Orange, (A.AESAR)

EriokromblackT, (A.AESAR)

Etanol, (MERCK)

D-Mannitol, (A.AESAR), 99%

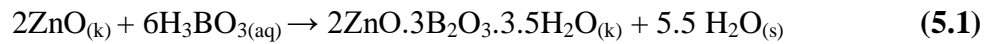
EDTA, (A.AESAR), 0.5M aq. Sol. pH 8.0

Ammonia Solutions, 25 %, AnalaR

Sulfuric Acid, (HONEYWELL), 95-97 %

5.2. Çinko Borat Sentezi

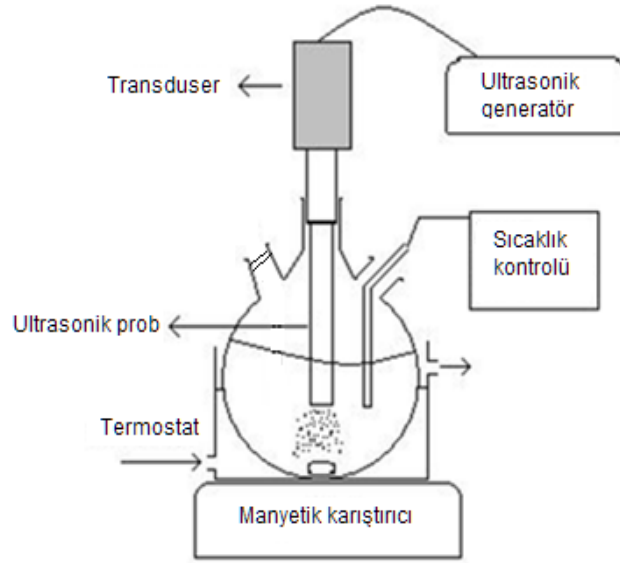
Bu tez kapsamında ultrases yöntemiyle ZnO ve H₃BO₃ ile 2ZnO.3B₂O₃.3.5H₂O yapısındaki çinko borat denklem 5.1 de gösterildiği gibi sulu ortamda katı-sıvı faz reaksiyonuyla gerçekleştirilmiştir.



Ultrases enerjisi kullanılarak gerçekleştirilen çinko borat sentezi denemelerinden önce, çinko boratın geleneksel yöntemle elde edilmesi sırasında reaksiyona etki edecek olan parametrelerin tespit edilebilmesi için bir takım ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Bunun için Çinko Borat sentezi; 50, 60, 70, 80 ve 90 °C sıcaklıklarda, ağzı kapalı 250 ml'lik bir balon içerisinde ısıtıcılı bir manyetik karıştırıcı kullanılarak, sulu ortamda borik asidin çinko oksitle reaksiyonuyla

gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon için ZnO/B₂O₃ oranı 1/2 olarak belirlenmiş ve bütün denemeler için sabittir. Denemeler izotermal olarak yürütülmüş ve deneyler boyunca sıcaklık dijital sıcaklık sensörlerle ölçülmüştür.

Deneyler için başlangıçta, borik asidin 25 °C sıcaklıkta stokiyometrik miktarları saf su içerisine eklenip 15 dakika karıştırma işlemi ile tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Ayrıca reaksiyon ortamına borik asit başlangıç miktarının % 3'ü oranında çinko borat aşısı ilavesi ile aşılama yapılarak kristallenme hızının artırılması amaçlanmıştır. Daha sonra, stokiyometrik olarak belirlenen miktarlardaki çinko oksit, borik asit çözeltisine eklenerek belirlenen sıcaklıklarda reaksiyon 180 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon boyunca karıştırma hızı 400 rpm de sabit tutulmuştur. Şekil 5.1' de Ultrases destekli çinko borat sentezi için kurulan deney sisteminin şematik şekli gösterilmektedir.



Şekil 5.1. Ultrases destekli çinko borat sentezi için kurulan deney sistemi

Reaksiyon sonucu oluşan karışım, oda sıcaklığına kadar bekletildikten sonra, katı beyaz çökelti ile berrak sıvıdan oluşan iki faz meydana gelmiştir. Elde edilen katı çinko borat ile zayıf borik asit çözeltisini ayırma amacıyla katı-sıvı ayırma işlemi uygulanmıştır. Ayırma işleminde elde edilen katı içerisinde olabilecek safsızlıkların ve aşırı borik asidin tamamen uzaklaştırılması için elde edilen çökelti saf su ile yıkanarak süzölmüştür. Süzgeç kâğıdında kalan beyaz Çinko Borat, 105°C sıcaklıkta

bir gün boyunca kurutulduktan sonra Çinko Borat kristalleri elde edilmiştir. Ürünün yüzde oransal bileşimini tespit etmek için volumetrik analiz yöntemlerinden yararlanılmıştır.

ZnO (çinko oksit) ve B₂O₃ (bor oksit) analizleri çinko boratın içindeki bileşiklerin yüzdesini bularak, ticari çinko borat numunesine yakınlığını tespit etmek için yapılır. B₂O₃ ve ZnO analizleri volumetrik olarak yapılarak denemeler sonunda elde edilen ürünün çinko borat oluşumu kontrol edilmiştir. Ticari çinko borat numunesinde bulunması gereken % B₂O₃ %47-48 oranında, % ZnO ise %37-38 oranındadır. Geriye kalan kısım ise kristal suyudur.

Elde edilen sonuçlara göre sadece 90 °C sıcaklıkta, % 3 oranında çinko borat aşırı kristali ile aşılama yapılarak, 400 rpm de, 180 dakika süreyle gerçekleştirilen deneme şartlarında istenilen özelliklere yakın özellikte çinko borat elde edilebilmiştir. Buna göre elde edilen çinko borat % 45,70 B₂O₃, % 39, 80 ZnO ve % 14,50 kristal suyu içermektedir.

Yapılan ön denemeler sonucu elde edilen optimum değerler kullanılarak, bir sonraki adımda denemeler, ultrases enerjisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Denemelerde Ultrases kaynağı olarak Bandelin, (Sonopuls, 20 kHz) cihazı kullanılmıştır. Cihaz 200 Watt gücünde olup 20 kHz sabit frekansta ses dalgaları üretmektedir. Cihaz üzerindeki kontrol ünitesinden istenilen oranda enerji, etkileşimin meydana geldiği ortama ayarlanarak verilebilmektedir. Şekil 5.2 de ultrases destekli sentez için deney sistemi görülmektedir.

Deney sisteminde kullanılan ultrases parametreleri için, yapılan bir takım ön denemeler sonucunda, 19 mm çapında proba yaklaşık 50 Watt lık akustik güçte ve sürekli modda çalıştırılarak uygulanmasına karar verilmiştir.



Şekil 5.2. Çinko Borat sentezinde kullanılan deneysel sistem

5.3.Çinko Boratın Analizi ve Karakterizasyonu

5.3.1. ZnO Analizi

Bu işlem için aşağıdaki kimyasallar hazırlanmıştır.

- EDTA çözeltisi (0.1 N, Merck titrasol)
- Eriochrome Black T indikatörü
- Amonyum Hidroksit (Riedel-de Haen, % 26)

Sentezlenen çinko borattan yaklaşık 0.3 gram alınarak, bir miktar HCl üzerine eklenmiş ve 100 ml'lik balon jode üzeri saf su ile tamamlanmıştır. İyiçe çözüldüğünden emin olduktan sonra çözeltiden 10 ml alınarak, 0.5 ml amonyak çözeltisi üzerine eklenmiştir. Bu işlemden sonra pH değerinin 9.5 civarı olduğunu kontrol ederek bir miktar Eri Krom Black T indikatörü ilave edilmiştir. Hazırlanan çözelti 0.1 N EDTA çözeltisi ile mavi renge dönünceye kadar titre edilir ve harcanan miktar kaydedilir.

5.3.2. % B₂O₃ Analizi

% B₂O₃ analizi için aşağıdaki kimyasallar hazırlanır.

- EDTA çözeltisi (0.1 N, Merck titrasol)
- Fenolftalein çözeltisi (Merck, % 1)
- Hidroklorik Asit (Merck, % 37)
- Mannitol C₆H₈(OH)₆ (Fluka, Nötr)
- Sodyum Hidroksit çözeltisi (Merck, % 97, 0.1 N)
- Metil Oranj (Merck)

Yaklaşık 1 gram numune behere alınarak ve üzerine çözmek için HCl asit eklenmiş ve saf su ile 100 ml'e tamamlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiden 1 ml alınmış ve saf su ile tekrar seyreltilmiştir. Seyreltilen bu çözelti üzerine 1 ml EDTA ilave edildikten sonra metil oranj indikatörü eklenmiştir. Bu çözelti 0.1 N'lik NaOH çözeltisi ile rengi sarıya dönünceye kadar titrasyon yapılmıştır. Sarı renkli bu çözeltiye mannitol ve fenolftaleyn indikatörü eklendikten sonra rengi mora dönünceye kadar titre edilmeye devam edilmiştir. Harcanan miktar kaydedilerek çinko borat içerisindeki % B₂O₃ miktarı hesaplanmıştır.

5.3.3. XRD (X-ışınımı kırınım) Analizleri

X-ışınımı kırınımı elektrolit yapısındaki mevcut kristal fazlarının yapısını bozmadan belirlenmesinde kullanılan nicel bir yöntemdir. Tanımlama bilinmeyen numuneden elde edilen kırınım diyagramının daha önceden belirlenmiş kırınım diyagramı ile sistematik karşılaştırılması sonucu elde edilir. Elde edilen toz numunelerin XRD diyagramları incelenerek faz değişiklikleri ve literatürdeki makaleler referans alınarak bu fazların neler olduğu tespit edilmiştir. Analizler, 0.15405 nm dalga boyunda ve Cu/K- α radyasyon üreten Bruker marka difraktometrede 40kV ve 20mA değerinde, 20 ila 90° aralığında 4° dak.⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

5.3.4. Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TGA/DTA)

Termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz bir malzemenin sıcaklık artışı ile bünyesinde meydana gelen termal ve gravimetrik değişimleri belirlemede kullanılır. Malzeme bünyesinde meydana gelen ağırlık değişimleri (su kaybı, organik madde uzaklaşması gibi) termogravimetri (TG), ekzotermik ya da endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimleri diferansiyel termal analiz (DTA) cihazı ile tespit edilir. Elde edilen malzemelerin sıcaklık artışıyla uğradığı ağırlık kayıpları ve bünyelerinde meydana gelen reaksiyonların hangi sıcaklıklarda meydana geldiği, reaksiyon cinsi ve şiddeti, böylelikle de hammaddelerin termal davranışları belirlenmektedir. Analiz; TGA/DTA cihazı ile, 30-900 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dak. ısıtma hızıyla, kuru hava akımı altında yapılmıştır.

5.3.5. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Ölçümleri

Bu teknik nano boyutlu parçacıkların morfolojilerinde bir değişiklik olduğu zaman örneğin topografisini ve yüzey morfolojisini incelemeye çok yararlıdır. Elde edilen çinko borat numuneleri içindeki partiküllerin şekillerini ve tanecik boyutlarını belirlemek için kullanılan analiz yöntemlerinden biridir. SEM (Scanning electron microscopy) analizleri için, Quanta FEG 450 cihazı kullanılmıştır.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Çizelge 6.1’de hem ultrasesli hem de ultrases kullanmadan sentezlenen çinko borat numunelerinin özellikleri gösterilmektedir. Buna göre ultrasesli yöntem ile elde edilen çinko borat tozlarında bağlı su yüzdelерinin, ultrasessiz yöntemle göre daha yüksek seviyelerde olduğu görülmektedir.

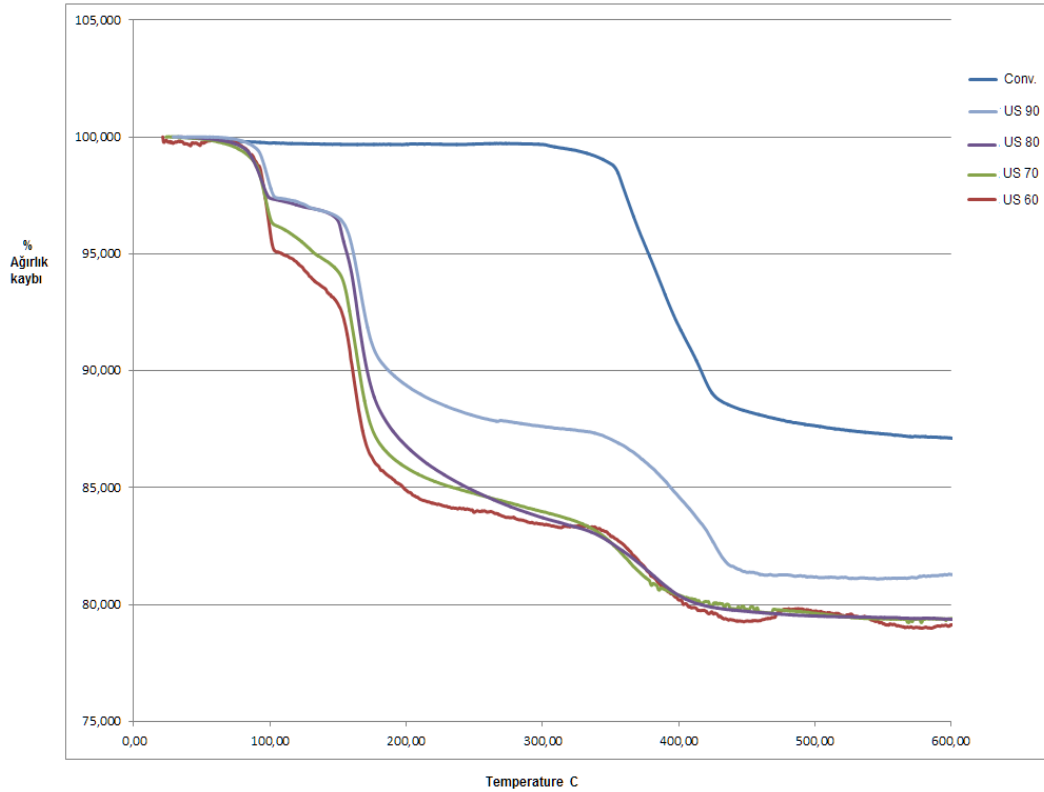
Çizelge 6.1. Elde edilen Çinko Borat özellikleri üzerine her iki metodun etkileri

Metot	% B ₂ O ₃	% ZnO	% H ₂ O	Reaksiyon Süresi (dakika)
Ultrasessiz yöntem (Klasik Metot) T=90°C	45.7	39.8	14.5	180
Ultrasesli yöntem [#]				
T=50°C	37.5	41.0	21.5	90
T=60°C	38.0	42.2	19.8	90
T=70°C	38.0	42.1	19.9	90
T=80°C	38.7	44.4	16.9	90
T=90°C	38.8	44.7	16.5	90

[#] 19 mm prob, sürekli çalışma modunda, 50 W Akustik şiddet şartlarında.

Çizelge 6.1 deki veriler incelendiğinde geleneksel yöntemle elde edilen çinko boratın formülünün literatürle uyumlu olarak 2ZnO.3B₂O₃.3H₂O formunda olduğunu, buna karşılık ultrases kullanılarak elde edilen çinko borat numunelerinin ise gerek kimyasal analiz gerek XRD analizi ve gerekse TGA sonuçlarına göre daha yüksek miktarda çinko ve su içeriğine sahip olduğunu ve formülünün 3ZnO.3B₂O₃.5H₂O

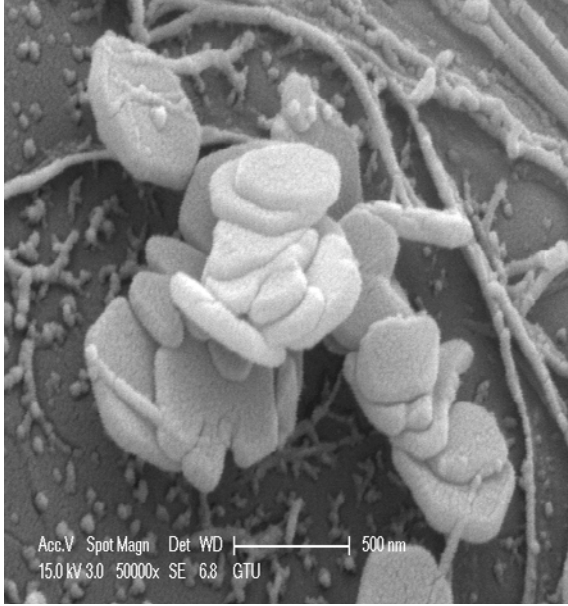
sudaki fazlalık sebebiyle yaklaşık % 20 – 21 seviyelerinde iken, 90 °C'deki ağırlık kaybı yaklaşık olarak % 15 – 16 seviyelerindedir. Her iki yöntemle de elde edilen numunelerin ise yaklaşık olarak 300 °C ile 400 °C arasında, hidrate olmuş bağlı sularını kaybettikleri görülmektedir. TGA grafiklerinde görülen ağırlık kaybı eğrilerinin farklılıkları ise örneklerin SEM görüntüleri ile birlikte değerlendirildiğinde, her iki yöntemle elde edilmiş olan numunelerin morfolojik ve yapısal farklılıkları sebebiyle açıklanabilir.



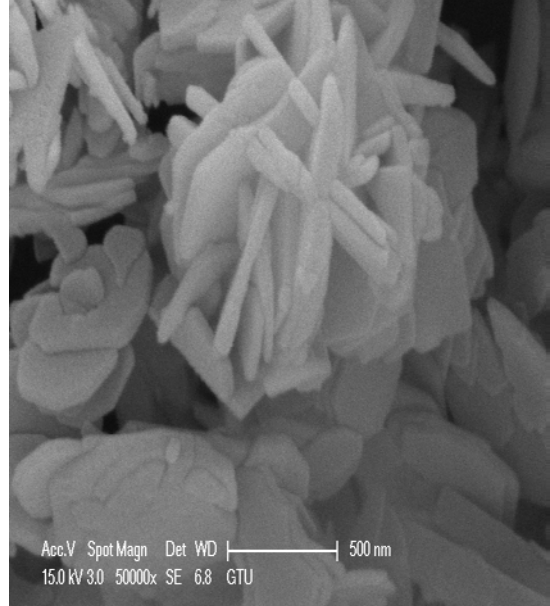
Şekil 6.2. Elde edilen çinko borat numunelerinin TGA grafikleri

Şekil 6.3 deki SEM görüntüleri incelendiğinde ise ultrasessiz yöntemle elde edilen çinko borat örneklerinin disk şeklinde olduğu, ultrasesli yöntemde ise örneklerin disk ve çubuk şekillerinin daha küçük boyutta ve uniform bir karışımı şeklinde olduğu görülmektedir. Bu farklılığın, kimyasal yapıdaki oransal farklılıklardan ve ultrasesli yöntemde sentez sırasındaki mikroskobik karışmadan dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir. Ultrasessiz yöntemde elde edilen taneciklerin boyutu yaklaşık olarak ortalama 150 ila 300 nanometre arasında değişirken, bu değerler ultrasesli

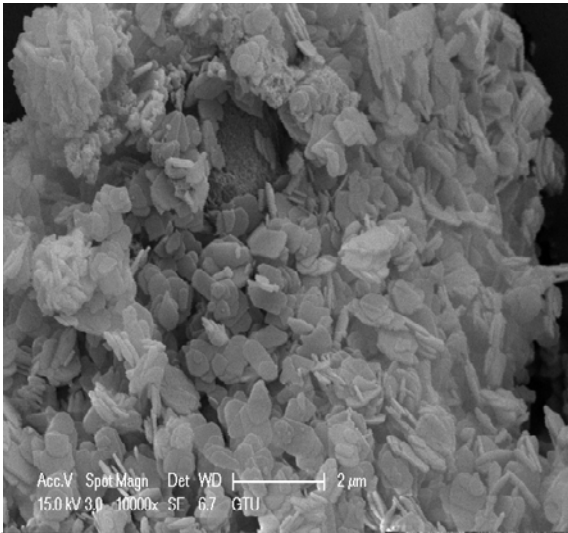
yöntem için yaklaşık olarak ortalama 50 ila 250 nanometre arasındadır. Bu sonuç ultrases enerjisi ile daha küçük boyutlarda ve uniform dağılımlı taneciklerin elde edilebileceğini göstermektedir.



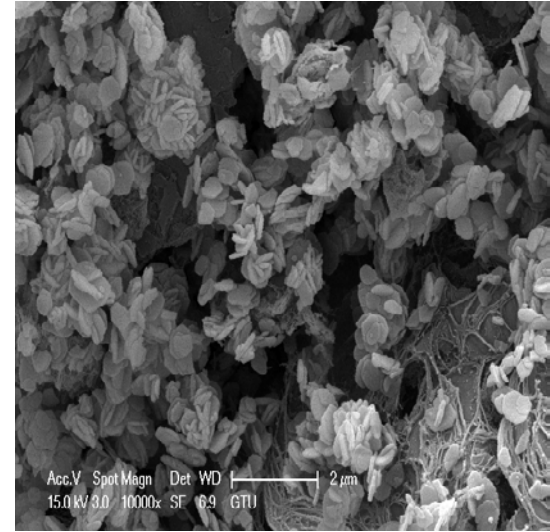
Ultrasesiz yöntem 90°C (5000 büyütme)



Ultrasesli yöntem 90°C (5000 büyütme)



Ultrasesiz yöntem 90°C (10000 büyütme)



Ultrasesli yöntem 90°C (10000 büyütme)

Şekil 6.3. Her iki yöntemle de elde edilen çinko borat numunelerinin SEM görüntüleri

Sonuçlar incelendiğinde karşımıza çıkan bir diğer önemli sonuç ise ultrasessiz yöntem ile 180 dakika süren sentez süresi, ultrasesli yöntem ile 90 dakikada tamamlanabilmektedir. Buda maliyet ve zaman açısından önemli oranda bir kazanım sağlamaktadır.

6.2. Yorum ve Öneriler

$2\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.3.5\text{H}_2\text{O}$ yapısındaki çinko borat bileşiğinin ZnO ve H_3BO_3 'in sulu ortamda gerçekleştirilen reaksiyonu geleneksel yöntem dışında ultrases ile sentezinin incelendiği bu çalışmada;

- Geleneksel yöntemle belirlenen parametrelerden yola çıkılarak ultrases enerjisiyle sentezler gerçekleştirilmiştir. Bu sentezler sonucunda elde edilen ürünün kimyasal analiz, XRD, TGA ve SEM analizleri incelenerek ticari çinko boratla karşılaştırılmıştır. Yapılan XRD analizleri incelendiğinde yapının daha çok $3\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.3.5\text{H}_2\text{O}$ şeklinde olduğu görülmektedir. Bu şekilde olmasındaki en büyük etken ultrases enerjisinin ortamda yaratmış olduğu mikrojet etkisi veya sıcak nokta etkisinden kaynaklanmaktadır.
- TGA grafikleri incelendiğinde ise sıcaklık arttıkça, bağlı bulunan su yüzdelere kadar kaynağı olarak ağırlık kaybında azalmalar görülmektedir. Her iki yöntemle de elde edilen numunelerin ise hidrate olmuş bağlı sularını 300-400 °C civarında kaybettikleri gözlenmiştir. Ayrıca TGA grafiklerinde görülen ağırlık kaybı eğrilerinin farklılıkları SEM görüntüleri ile beraber değerlendirilerek ürünlerin morfolojik ve yapısal farklılıkları görülmüştür.
- SEM görüntüleri incelendiğinde ise ultrasessiz yöntemde örneklerin morfolojik yapısının disk şeklinde olduğu, ultrasesli yöntemde ise örneklerin disk ve çubuk şekillerinin daha küçük boyutta ve uniform bir karışımı şeklinde olduğu görülmektedir. Bu iki yöntem arasındaki morfolojik farklılığın sebebi olarak kimyasal yapıdaki oransal farklılıklar ve ultrases varlığında sentez sırasında mikroskobik karışma düşünülmektedir. Ultrasessiz (geleneksel) yöntemde sentezlenen ürünün boyutu yaklaşık olarak 150-300 nm arasında iken, ultrasesli yöntemde sentezlenen ürün ise daha küçük boyutta yaklaşık olarak 50-250 nm

arasındadır. Bunun sonucunda ultrases yöntemi kullanılarak uniform dağılımlı ve daha küçük boyutlarda ürünlerin elde edilebileceği görülmektedir.

Sonuçlara bakıldığında ultrases enerjisi kullanılarak elde edilen çinko boratlar, daha yüksek miktarlardaki bağlı su içeriği, daha küçük ve uniform dağılımlı tanecik yapısı sayesinde, geleneksel sentez yöntemiyle elde edilen çinko borata göre daha etkin bir yanma geciktirici ve duman geciktirici özelliklerine sahip olmaktadır. Bunun yanı sıra reaksiyon süresinin kısalığı da maliyet açısından önemli bir avantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. Yapılan bu çalışma sonucunda öngörülen hedeflere nispeten ulaşılmış olup, ultrases yönteminin çinko borat sentezi için önemli bir yere sahip olabileceği görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Bobkova, N.M., ve Khotko, S. A.,** (2005): "Structure Of Zinc-Borate Low-Melting Glasses Derived From IR Spectroscopy Data", *Journal of App. Spectroscopy*, 72, 6.
- Chang, J. B., Yan, P. X. ve Yang Q.,** (2006): "Formation of borate zinc(ZnB_4O_7) nanotubes", *Journal of Crystal Growth*, 286, 184-187.
- Dong, J. X. ve Hu, Z. S.,** (1998): "A study of the anti-wear and friction-reducing properties of the lubricant additive, nanometer zinc borate", *Tribology International*, 31, 219–223.
- Eltepe, H.,** (2004): "The Development of Zinc Borate Production Process", Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmir.
- Gui, H., Zhang, X., Liu, Y., Dong, W., Gao, J., Song, Z., Lai, J., Qiao, J.,** (2007): "Effect of dispersion of nano-magnesium hydroxide on the flammability of flame retardant ternary composites", *Composites Science and Technology*, 67, 974-980.
- Köytepe, S., Vural, S. ve Seçkin, T.,** (2009): "Molecular design of nanometric zinc borate- containing polyimide as a route to flame retardant materials", *Materials Research Bulletin*, 44, 369-376.
- Mason T.J., ve Tiehm A.,** (2001): "Advances in Sonochemistry", Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands.
- Mason T.J.,** (1999): "Sonochemistry", 2nd Edition, Oxford University Press.
- Mason T.J. and Lorimer J.P.,** (2002): "Applied Sonochemistry, The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing", Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- Myhren, A., Nelson, E.,** (1943): "Manufacture of Zinc Borate", United States Patent, Patent Tarihi:06.08.1946, No: 2, 405, 366.
- Monnier H., Wilhelm A.M., Delmas H.,** (1999): "Influence of ultrasound on mixing on the molecular scale for water and viscous liquids", *Ultrasonics Sonochemistry*, 6, 67–74.
- Okkay H.,** (2007): "Selülozik Atıkların Ultrasonik ön İşlenmesi ve Mikrodalga Reaktörde Hidrolizi", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Pollet B.G.**, (2010): “The use of ultrasound for the fabrication of fuel cell materials”, *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 11986-12004.
- Samyn, F., Bourbigot, S., Duquesne, S. ve Delobel, R.**, (2007): “Effect Of Zinc Borate On The Thermal Degradation Of Ammonium Polyphosphate”, *Thermochimica Acta*, 456 134–144.
- Sawada, H., Igarashi, H., Tatebe, A. ve Sakao, K.**, (2004): “Zinc borate, and production and use thereof ”, Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd., United States Patent, No: 6, 780, 913, Patent Tarihi: 24.08.2004.
- Schubert David, M., Alam F, Visi Mandana, Z. ve Knobler Carolyn, B.**, (2003): “Structural Characterization and Chemistry of the Industrially Important Zinc Borate, $Zn[B_3O_4(OH)_3]$ ”, *Chemistry of Materials*, 15, 866-871.
- Shete Aparna, V., Sawant Sudhir, B. ve Pangarkar Vishwas, G.**, (2004): “Kinetics Of Fluid– Solid Reaction With An Insoluble Product: Zinc Borate By The Reaction Of Boric Acid And Zinc Oxide” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79:526–532.
- Shi, X., Yuan, L., Sun, X., Chang, C. ve Sun, J.**, (2008): “Controllable Synthesis of $4ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ Nano-/ Microstructures with Different Morphologies: Influence of Hydrothermal Reaction Parameters and Formation Mechanism”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 3558-3567.
- Suslick K.S., Price G.J.**, (1999): “Applications of Ultrasound To Materials Chemistry”, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 29, 295–326.
- Tektaş, E. ve Mergen, A.**, (2003): “Çinko Borat Ön Fizibilite Etüdü”, Eti Holding A.Ş. Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı.
- Tian, Y., Yi.He, L., Yu Y., Deng, Y., Zheng, F., Sun, Z. ve Liu Wang, Z.**, (2008): “In Situ and One-Step Synthesis Of Hydrophobic Zinc Borate Nanoplatelets”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 312 99–103.
- Tian, Y., Guo, Y., Jiang, M., Sheng, Y., Hari, B., Zhang, G., Jiang, Y., Zhou, B., Zhu, Y., Wang, Z.**, (2006): “ Synthesis of Hydrophobic Zinc Borate Nanodiscs for Lubrication”, *Materials Letters*, 60, 2511-2515.
- Ting, C., Jian-Cheng, D., Long-Shuo W., Gang, F.**, (2009): “Preparation, Characterization of Nano-Zinc Borate By A New Method”, *Journal of Materials Processing Technology*, 10-3.
- Ting, C., Jian-Cheng, D., Long-Shuo W., Fan, Y., Gang, F.**, (2008): “Synthesis of a new netlike nano zinc borate”, *Materials Letters*, 62, 2057-2059.

- Tjong, S. C. ve Chen, H.,** (2004): “Nanocrystalline materials and coatings”, Materials Science and Engineering R, 45, 1-88.
- Turan Ö.,** (2007): “Boraks çözeltilerinde Probertit Çökmesine Ultrases Dalgalarının Etkisinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yiğitbaşıoğlu, H.,** (2006): “Türkiye İçin Önemli Bir Maden: Bor”, Dil ve Tarih Coğrafya Fakültesi, Coğrafya Bölümü, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Zheng, Y., Tian, Y., Ma, H., Qu, Y., Wang, Z., An, D., Guan, S., Gao, X.,** (2009): “Synthesis and performance study of zinc borate nanowhiskers”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 339, 178 – 184.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Tuğçe SONGÜR

Doğum Yeri ve Tarihi: Ankara, 04.11.1990

Adres: Dere Mah. Gedik Sk. 8/1 Merkez – Yalova

E-Posta: tugcesongur@gmail.com

Lisans: Mersin Üniversitesi – Kimya Mühendisliği

Yüksek Lisans: Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü., Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü

Yayınlar: Tuğçe Songür, Hikmet Okkay, Ultrasound Assisted Synthesis of Zinc Borate, "International Science and Technology Conference", July 13-15, 2016, Vienna, Austria.



