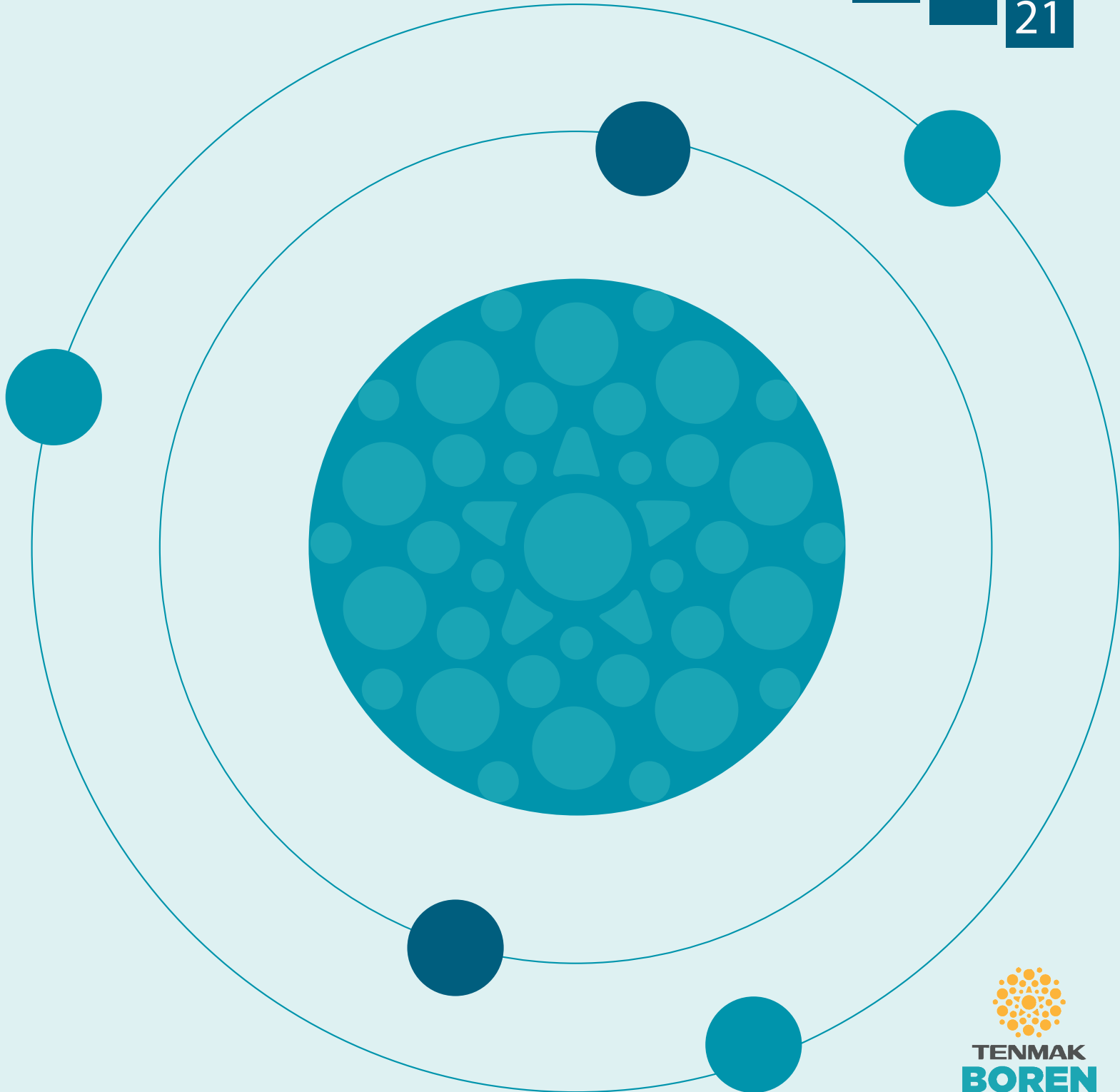


BOR DERGİSİ

JOURNAL OF BORON

CİLT/VOL	SAYI/ISSUE	YIL/YEAR
06	04	2021



BOR DERGİSİ

JOURNAL OF BORON

CİLT VOL 06 SAYI ISSUE 04 YIL YEAR 2021

Türkiye Enerji Nükleer Maden Araştırma Kurumu (TENMAK) Adına İmtiyaz Sahibi

Owner on Behalf of TENMAK

Başkan/President

Dr. Abdulkadir Balıkcı

Baş Editör/Editor in Chief

Dr. Zafer Evis (Ankara, Türkiye)

Editörler/Editors

Dr. Abdulkerim Yörükoğlu (Ankara, Türkiye)

Dr. Fatih Akkurt (Ankara, Türkiye)

Dr. Sedat Sürdem (Ankara, Türkiye)

DANIŞMA KURULU

ADVISORY BOARD

Dr. Ali Çırpan (Ankara, Türkiye)	Dr. İsmail Duman (İstanbul, Türkiye)
Dr. Arun K. Chattopadhyay (Pittsburgh, ABD)	Dr. İsmail Girgin (Ankara, Türkiye)
Dr. Atakan Peker (Washington, ABD)	Dr. Jamal Ahmad (Abu Dabi, BAE)
Dr. Ayşen Tezcaner (Ankara, Türkiye)	Dr. Mehmet Suat Somer (İstanbul, Türkiye)
Dr. Bilal Demirel (Kayseri, Türkiye)	Dr. Metin Gürü (Ankara, Türkiye)
Dr. Cahit Helvacı (İzmir, Türkiye)	Dr. Nalan Kabay (İzmir, Türkiye)
Dr. Çetin Çakanyıldırım (Çorum, Türkiye)	Dr. Nuran Ay (Eskişehir, Türkiye)
Derya Maraşlıoğlu (Ankara, Türkiye)	Dr. Olcay Şendil (Ankara, Türkiye)
Dr. Dursun Ali Köse (Çorum, Türkiye)	Dr. Onuralp Yücel (İstanbul, Türkiye)
Dr. Duygu Ağaoğulları (İstanbul, Türkiye)	Dr. Osman Okur (Kocaeli, Türkiye)
Dr. Emin Bayraktar (Paris, Fransa)	Dr. Rifaqat Hussain (Islamabad, Pakistan)
Dr. Erol Pehlivan (Konya, Türkiye)	Dr. Rasim Yarım (Friedrichshafen, Almanya)
Dr. Fatih Alçı (Aksaray, Türkiye)	Dr. Raşit Koç (Illinois, ABD)
Dr. Gülay Özkan (Ankara, Türkiye)	Dr. Sait Gezgin (Konya, Türkiye)
Dr. Gülhan Özbayoğlu (Ankara, Türkiye)	Dr. Şafak Gökhan Özkan (İstanbul, Türkiye)
Dr. Hatem Akbulut (Sakarya, Türkiye)	Dr. Şener Oktik (İstanbul, Türkiye)
Dr. Hüseyin Çelikkın (Ankara, Türkiye)	Dr. Taner Yıldırım (Maryland, ABD)
Dr. İhsan Efeoğlu (Erzurum, Türkiye)	Dr. Yuri Grin (Dresden, Almanya)
Dr. İsmail Çakmak (İstanbul, Türkiye)	

Sorumlu Yazı İşleri Müdürü

Manager of Publication

Dr. Sedat Sürdem

Ar-Ge Uzmanı

e-mail: sedat.surdem@tenmak.gov.tr

Editorial Teknik Personel/Editorial Technical Staff

Dr. Abdulkadir Solak

Sema Akbaba

Sinem Erdemir Guran

Yayıncı/Publisher

TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN)

Yayın İdare Adresi/Address of Publication Manager

Dumlupınar Bulvarı (Eskişehir Yolu 7. km), No:166, D Blok,

06530, Ankara, Türkiye

Tel: (0312) 201 36 00

Fax: (0312) 219 80 55

boren.journal@tenmak.gov.tr

https://dergipark.org.tr/boron

Yayın Türü/Type of Publication: Yaygın süreli yayın

Yayın Aralığı/Range of Publication: 3 Aylık

Yayın Tarihi/Publication Date: 31/12/2021

Bor Dergisi uluslararası hakemli bir dergidir. Dergi, ULAKBİM TR Dizin ve Google Scholar tarafından indekslenmekte olup yılda dört defa yayımlanmaktadır. Derginin yazım kılavuzuna, telif hakkı devir formuna ve yayınlanan makalelere <https://dergipark.org.tr/boron> adresinden ulaşılabilir. / Journal of Boron is International refereed journal. Journal of Boron is indexed by ULAKBİM TR Indexed and Google Scholar, published quarterly a year. Please visit the Journal website <https://dergipark.org.tr/boron> for writing rules, copyright form and published articles.

ANKARA

ARALIK 2021 / DECEMBER 2021

İÇİNDEKİLER/CONTENTS

Bor içerikli atık killerin sondaj çamurlarında kullanımı	360
..... Hüseyin Vapur, Onur Eser Kök, Yasin Erdoğan	
Havlu ve peştamalların tekrarlı yıkamalarında bor içerikli deterjanın yumuşatıcılı ve yumuşatıcısız kullanımının etkilerinin araştırılması	370
..... Alperen Ahmet Cengiz, Buket Arık, Sema Palamutçu	
Genipin ile çapraz bağlı bor katkılı polisakkarit kompleks sentezi ve karakterizasyonu.....	379
..... Elif Ant Bursali	
Influence of particle size, additive ratio and chemical structure of zinc borate on mechanical properties of poly(vinyl chloride).....	387
..... Yeliz İpek	
Sodyum bisülfat çözeltisinde kolemanitin çözünme kinetiğinin araştırılması.....	395
..... Havva Mumcu Şimşek, Murat Yeşilyurt	

Bor içerikli atık killerin sondaj çamurlarında kullanımı

Hüseyin Vapur¹, Onur Eser Kök^{1,2*}, Yasin Erdoğan³

¹Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Adana, 01330, Türkiye

²İskenderun Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi,

Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği Bölümü, Hatay, 31200, Türkiye

³MTA Genel Müdürlüğü, Ankara, 06530, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

İlk gönderi 4 Ocak 2021

Kabul 7 Ekim 2021

Online 31 Aralık 2021

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.853128

Anahtar kelimeler:

Atık kil

Bor

Reoloji

Sondaj çamuru

ÖZET

Bu çalışmada, Eskişehir-Kırka bölgesinden temin edilen bor işletme tesisi proses katı atıklarının (PKA) sondaj çamurlarında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışma kapsamında Amerikan Petrol Enstitüsü (API) Spec. 13A standardına göre spud tip sondaj çamur numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerde farklı oranlarda (ağırlıkça %4-8) ve farklı tane boyutlarında (75-50 µm) PKA ve sondaj bentoniti katılmıştır. Çalışma kapsamında üç farklı uygulama yapılmıştır. İlk aşamada PKA, kil içeriğinden dolayı doğrudan sondaj çamuru katkı malzemesi olarak reolojik ve filtrasyon özelliklerine göre değerlendirilmiştir. İkinci aşamada sondaj uygulamalarında yaygın olarak kullanılan bentonit ile aynı konsantrasyonda numuneler hazırlanmış ve değerlendirilmiştir. Üçüncü aşamada ise PKA'nın sondaj bentonitine ilave katkı malzemesi olabileceği değerlendirilmiştir. Çalışma amacıyla PKA'nın atık değerlendirme amacıyla kullanılabilirliği araştırılmıştır. Analiz sonuçlarına göre PKA, çamur ağırlığı üzerinde %2,38 oranında artış meydana getirmiştir. Görünür viskozitede katkı miktarı ile orantılı olarak %112,5 artış sağlamıştır. Plastik viskozitede 75 µm tane boyutunda %66,6 oranında, 50 µm tane boyutunda ise %33,3 oranında artış meydana getirmiştir. Kopma Noktası için %4 katkı miktarı ile %8 arasında 3,5 kat artış göstererek 0,4392 kg/m² değerine ulaşmıştır. Jel kuvveti analizlerinde, 10 saniye jel kuvveti için bir etki göstermemiştir. Ancak 10 dakika jel kuvveti değerinde %50 oranında artış meydana gelmiştir. Filtrasyon üzerinde ise 75 µm tane boyutunda %44,44; 50 µm tane boyutunda ise %42,8 düşüş meydana getirmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda PKA'nın belirli miktarlar eklenerek sondajda kullanılabileceği belirlenmiştir.

The usage of waste clays containing boron in drilling muds

ARTICLE INFO

Article history:

Received January 4, 2021

Accepted October 7, 2021

Available online December 31, 2021

Research Article

DOI: 10.30728/boron.853128

Keywords:

Waste clay

Boron

Rheology

Drilling mud

ABSTRACT

In this study, the usability of the process solid wastes (PKA) of the boron processing plant obtained from Kırka-Eskişehir region in drilling mud was investigated. Within the scope of the study, the spud type drilling mud samples were prepared according to the American Petroleum Institute (API) Spec. 13A standard. Different concentrations (4-8% by weight) and different particle sizes (75-50 µm) of PKA and drilling bentonite were added to the prepared samples. Three different applications were made within the scope of the study. In the first stage, PKA was evaluated directly as a drilling mud additive based on its rheological and filtration properties due to its clay content. In the second stage, samples with the same concentration as bentonite, which is widely used in drilling applications, were prepared and evaluated. In the third stage, it was evaluated that PKA could be an additional additive material to the drilling bentonite. In the scope of the study, the usability of PKA for waste recycling investigated. According to the analysis results, PKA caused an increase of 2.38% on sludge weight. It provided a 112.5% increase in apparent viscosity in proportion to the concentration. There was an increase in plastic viscosity by 66.6% in 75 µm particle size and 33.3% in 50 µm particle size. With the amount of 4% additive for the Yield Point, it increased 3.5 times between 8% and reached 0.4392 kg/m². In gel strength analyzes, there was no effect for 10 seconds gel strength. However, the gel strength value increased by 50% for 10 minutes gel strength analysis. On filtration, 44.44% in 75 µm particle size; it caused a decrease of 42.8% in 50 µm particle size. As a result of the experimental studies, it is determined that PKA can be used in drilling by adding certain amounts.

*Corresponding author: oeser.kok@iste.edu.tr

1. Giriş (Introduction)

Su bazlı sondaj çamuru başlıca sondaj çamurları arasında yer almaktadır. Bu yüzden sondaj operasyonlarında en önemli parametrelerden birisidir. Sondaj çamurlarının birçok görevi bulunmaktadır. Kick akışkanının önlenmesi, sondaj kesintilerinin kuyu tabanından yüzeye taşınması, sirkülasyonun durduğu anlarda kesintilerin askıda tutulması, formasyon cidarında kek oluşturma, kuyu stabilizasyonunu sağlama, sondaj dizisinde sürtünmeyi azaltma, yağlama ve matkabi soğutma sondaj çamuru görevlerinin başında gelmektedir [1-7].

Sondaj çamurunun reolojik ve filtrasyon özellikleri sirkülasyon sırasında değişiklik göstermektedir. Dolayısıyla çamur akış özelliklerini kaybeder. Tekrar akış özelliklerinin düzenlenmesi için farklı katkı maddeleri, kimyasallar ve polimerler kullanılmaktadır. Bu durum ise reolojinin düzenlenebilmesi için yeni katkı malzemelerinin araştırılmasına sebep olmaktadır [8-14].

Doğada yaklaşık 230 bor minerali bulunmaktadır. Dünya rezervlerinin önemli bir kısmı (%70-75) yılda 1,3 Milyon Ton üretim kapasitesi ile ülkemizde bulunmaktadır. Ticari değer açısından kolemanit, üleksit ve tinkal en önemli minerallerdendir [15-17].

Bor, kil yatakları içerisinde bulunmakta olup üretim prosesi sonucu bileşiminde bor türevi ihtiva eden atık kil malzeme ortaya çıkmaktadır. Üretim prosesi sonucunda yılda 120 bin ton atık meydana gelmektedir. Bu atıklar, atık biriktirme havuzlarında depolanmaktadır. Bu atıklar toprağa atıldığında, bor bileşikleri yağmur etkisinden dolayı toprak kirliliği başta olmak üzere çevresel sorunlara neden olmaktadır. Dolayısı ile bor üretim tesislerinde kirlilik sorununu azaltabilmek için atıkların farklı şekillerde değerlendirilmesi gerekmektedir [18-21].

Bu çalışmada, Eskişehir ili Kırka ilçesinden temin edilen PKA'nın sondaj çamurlarında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışma kapsamında Amerikan Petrol Enstitüsü (API) Spec. 13A standardına [22] göre spud tip sondaj çamur numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerde farklı oranlarda (ağırlıkça %4-8)

ve farklı tane boyutlarında (75-50 µm) PKA ve sondaj bentoniti katkılanmıştır. Çalışma kapsamında üç farklı uygulama yapılmıştır. İlk aşamada proses katı atıkları (PKA), kil içeriğinden dolayı doğrudan sondaj çamuru katkı malzemesi olarak reolojik ve filtrasyon özelliklerine göre değerlendirilmiştir. İkinci aşamada sondaj uygulamalarında yaygın olarak kullanılan bentonit ile aynı konsantrasyonda numuneler hazırlanmış ve değerlendirilmiştir. Üçüncü aşamada ise PKA'nın sondaj bentonitine ilave katkı malzemesi olabileceği değerlendirilmiştir. Çalışma kapsamında PKA'nın atık değerlendirme amacıyla kullanılabilirliği araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan sondaj çamur numunelerinin reolojik ve filtrasyon analizleri API RP. 13B-1 standardına [23] göre yapılmıştır.

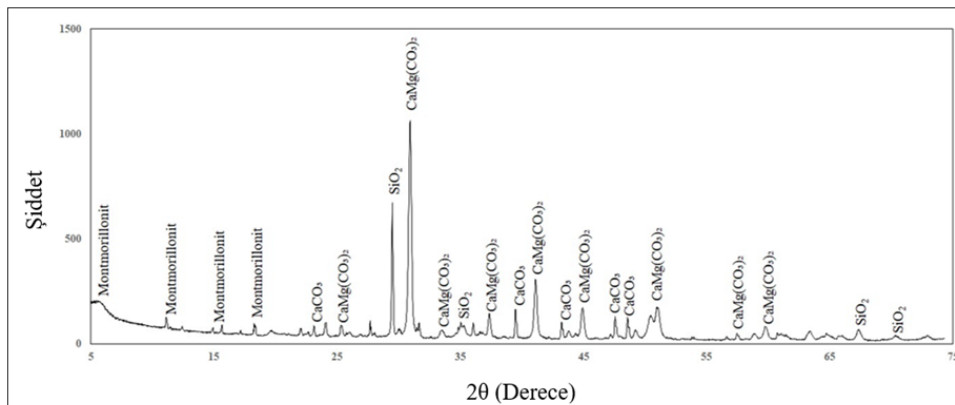
2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

Çalışma kapsamında kullanılan PKA, Eti Maden A.Ş. Kırka Bor İşletme Müdürlüğü'nden temin edilmiş olup mineralojik ve kimyasal bileşenlerin saptanması amacıyla X-ışını kırınım (XRD) ve X-ışını floresans (XRF) spektroskopi analizleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 1 ve Tablo 1'de verilmiştir. Ayrıca, PKA numunesinin temin edildiği bölge Şekil 2'de verilmiştir. PKA'nın XRD analizi 2 θ/s tarama hızı ve 5-75 derece tarama aralığında yapılmış olup; içeriğinde tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), amorf yapıda silisyum dioksit (SiO_2), montmorillonit ($\text{Na}_2\text{O}_3(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{XH}_2\text{O}$) ve dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) belirlenmiştir. XRD ve XRF sonuçları incelendiğinde, PKA bünyesindeki kilin bentonit olduğu belirlenmiştir. Bentonit türünün (Sodyum, Kalsiyum ya da Ara Tip) belirlenmesinde kullanılan $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}+\text{MgO}$ oranı ise 0,43 olarak hesaplanmıştır. Bu oran ise Ara Tip (Na-Ca) bentonit olduğunu ifade etmektedir.

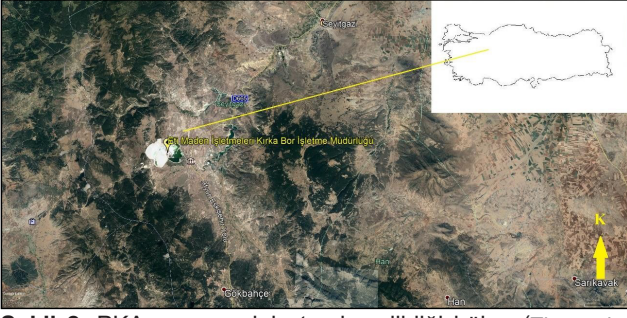
Tablo 1. PKA numunesinin XRF sonuçları (XRF results of the PKA).

	B ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	K.K.
%	10,98	14,87	11,78	10,43	7,61	0,24	0,72	2,13	35,90

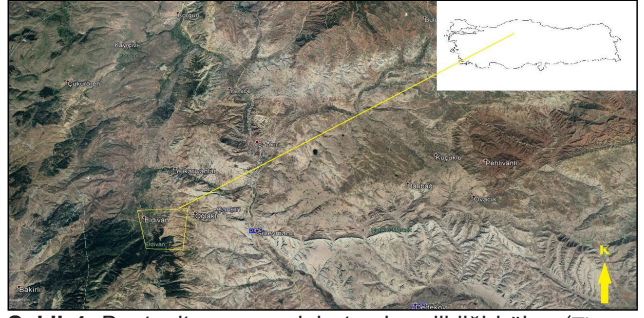
Çalışma kapsamında kullanılan diğer katkı malzemesi olan bentonit ise ÇANBENSAN A.Ş.'den temin edilmiş-



Şekil 1. PKA numunesinin X-ışını kırınım deseni (X-Ray diffraction pattern of the PKA).



Şekil 2. PKA numunesinin temin edildiği bölge (The region that the PKA obtained).



Şekil 4. Bentonit numunesinin temin edildiği bölge (The region that the bentonite obtained).

tir. XRD ve XRF spektroskopisi analizleri sırasıyla Şekil 3 ve Tablo 2'de verilmiştir. Ayrıca, bentonit numunesinin temin edildiği bölge Şekil 4'te verilmiştir. Bentonitin XRD analizi de PKA ile aynı şartlarda (2 θ /s tarama hızı ve 5-75 derece tarama aralığında yapılmış olup; XRF sonuçları ile birlikte incelendiğinde $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}+\text{MgO}$ oranı 0,49 olarak hesaplanmış ve Ara Tip (Na-Ca) bentonit olduğu belirlenmiştir.

Tablo 2. PKA numunesinin XRF sonuçları (XRF results of the PKA).

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	MgO	CaO	K_2O	TiO_2
%	58,89	12,92	6,63	2,70	3,74	3,82	1,04	0,92

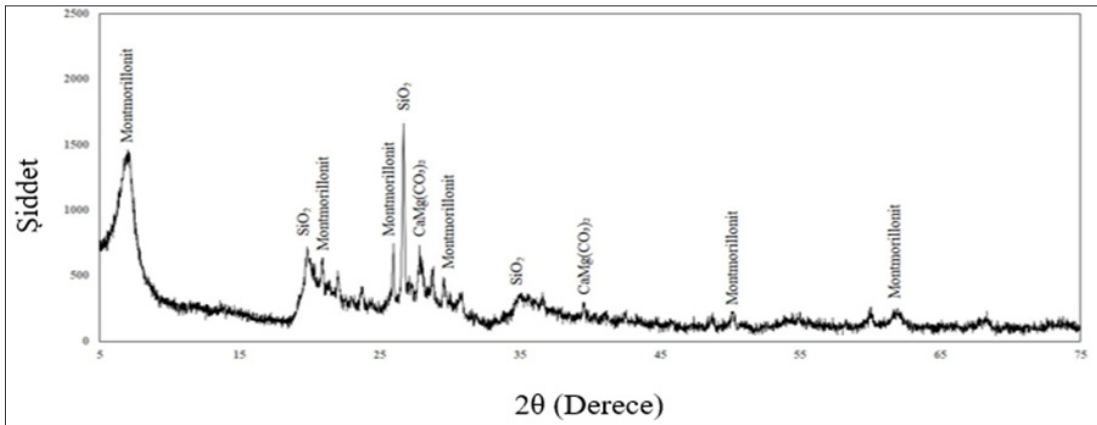
Çalışma kapsamında yapılan deneysel çalışmalar üç kısımdan oluşmaktadır (Tablo 3). İlk kısım PKA'nın (A) doğrudan sondaj çamurlarında kullanımını içermektedir. Bu kısımda, temin edilmiş olan numune karıştırılmalı bilyalı değirmen ile öğütülerek 75 μm ve 50 μm tane boyutu altında olacak şekilde elenmiştir.

İkinci kısım bentonitin (B) doğrudan sondaj çamurlarında kullanımını içermektedir. Bu kısımda, numune doğrudan 75 μm tane boyutu olacak şekilde elenmiş ve sonrasında karıştırılmalı bilyalı değirmen ile öğütülerek 50 μm tane boyutu altında olacak şekilde hazırlanmıştır.

Üçüncü kısım ise hem PKA hem de bentonitin (AB) sondaj çamurlarında kullanımını içermektedir. Bu kısımda kullanılan numuneler karıştırılmalı bilyalı değirmen ile öğütülerek 75 μm ve 50 μm tane boyutu altında olacak şekilde elenerek hazırlanmıştır.

Deneysel çalışmaların tamamında farklı katkı oranlarında (%4-8) PKA ve bentonit kullanılarak sondaj çamur numuneleri API 13A standardına göre (22,5 g/350mL deiyonize su) hazırlanmıştır.

Hazırlanan sondaj çamur numunelerinin çamur ağırlığı (MW), görünür viskozite (AV), plastik viskozite (PV), kopma noktası (YP), 10 sn/10 dk jel kuvveti ve filtrasyon analizleri API 13B-1 standardına uygun olarak yapılmıştır. Analizler kapsamında Ofite marka



Şekil 3. Bentonit numunesinin X-ışını kırınım deseni (X-Ray diffraction pattern of the bentonite).

Tablo 3. Deneysel çalışmaların sınıflandırılması (Classification of experimental studies).

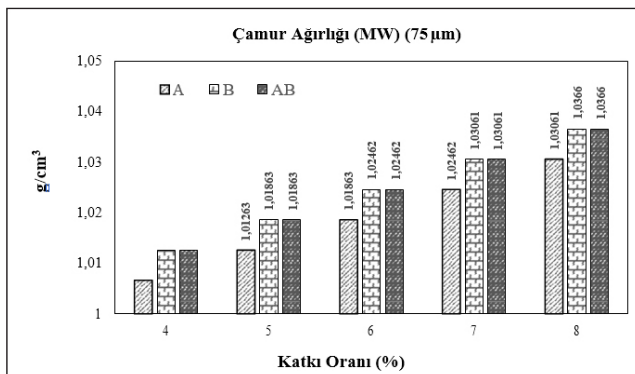
Aşama	Deneysel Çalışma
1	PKA'nın doğrudan sondaj çamurlarında kullanımı (% Katkı miktarına göre numune kodları: A-4, A-5, A-6, A-7, A-8)
2	Bentonitin doğrudan sondaj çamurlarında kullanımı (% Katkı miktarına göre numune kodları: B-4, B-5, B-6, B-7, B-8)
3	PKA ve bentonitin sondaj çamurlarında kullanımı (% Katkı miktarına göre numune kodları: AB-4, AB-5, AB-6, AB-7, AB-8)

model:115-00 çamur terazisi, model:800 viskozimetre ve LTLP filtrasyon kiti kullanılmıştır. Her analiz için ölçümler üç kez tekrarlanmış ve ortalama değerler hesaplanmıştır.

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

Çamur ağırlığı (MW), başlıca olarak sondaj çamurunun kuyu içerisindeki hidrostatik basıncının kontrolünü sağlamak ve formasyon ile kuyu arasında meydana gelebilecek ani basınç değişikliklerini dengelemek amacıyla kontrol edilmektedir. MW değerinin yüksek olması kuyu tabanında yüksek hidrostatik basınca sebep olmaktadır. Bu durum ise formasyonun çatlama basıncının çamur hidrostatik basıncından düşük olduğu durumlarda ani çamur kaçaqlarına ve formasyon yüzeyinde deformasyonlara sebep olarak kuyu stabilitesini bozmaktadır. MW değerinde meydana gelen düşüşler ise formasyon yüzeyinden kuyu içerisine akışkan girişi olduğu durumlarda tehlike oluşturmaktadır. Kuyu içerisine ani akışkan girişi kaynaklı patlamaları engellemek amacıyla da düzenli olarak kontrol edilmesi gereken parametreler arasındadır. Farklı tane boyutu ve katkı oranlarına göre hazırlanan numunelere MW analizi sonuçları tane boyut sınıflamasına göre Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiştir.

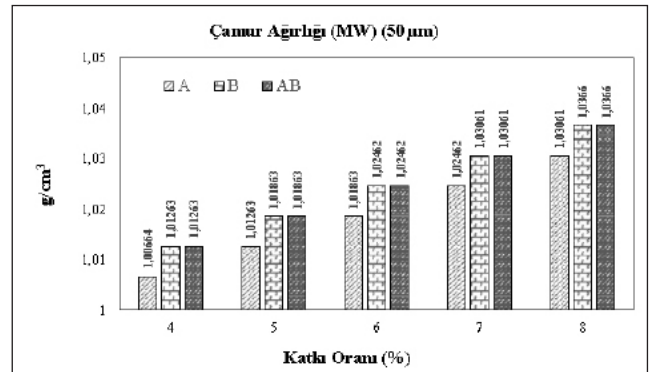
Şekil 5 incelendiğinde, katkı malzemelerinin MW değerinde katkı oranı ile bağlantılı olarak bir artış meydana getirdiği görülmektedir. Tüm katkı malzemeleri için en yüksek değere %8 katkı oranında, en düşük değere ise %4 katkı oranında ulaşıldığı görülmektedir. Tüm katkı oranlarında (%4-8) bentonit (B) ve bentonit/PKA katkılı numuneler (AB) aynı MW değerine sahip iken; PKA katkılı numunelere (A) kıyasla %0,59 oranında yüksek verim sağlamıştır. Bu değerler, sığ sondaj operasyonlarında yani düşük metraj ve düşük çamur hacmi koşullarında ihmal edilebilir düzeydedir. Fakat derin sondajlarda ise kuyu tabanında meydana gelecek hidrostatik basıncı önemli düzeyde etkileyecek niteliktedir. Numunelerin katkı oranı bazında değerlendirilmesi yapıldığında PKA'nın %2,38 oranında bir artış meydana getirdiği belirlenmiştir. Bu artışın, bentonit ve bentonit/PKA katkılı numuneler için %2,36 olduğu belirlenmiştir. Bu durumda, düşük katkı oranlarında PKA'nın diğer katkı türlerine kıyasla daha düşük



Şekil 5. Çamur ağırlığı analiz sonuçları (75 µm) (Mud Weight analysis results (75 µm)).

verim değerine sahip olduğu görülmekte; ancak katkı oranının artması ile birlikte çamur ağırlığında ve dolaylı olarak kuyu tabanında meydana gelen hidrostatik basınçta daha fazla artış meydana getirebileceği ön-görülmektedir.

Şekil 6'da ise, 50 µm tane boyutuna sahip numunelerin Şekil 5'te verilen 75 µm boyuta sahip numuneler ile aynı etkileri gösterdiği belirlenmiştir. MW değerinin tanecekler arası çekim kuvvetlerinden ziyade, kütle miktarı ve yoğunluk olarak etkilendiği için dolaylı olarak taneceklerin temas yüzey alanı ya da tane boyutu ile değişim göstermediği belirlenmiştir.



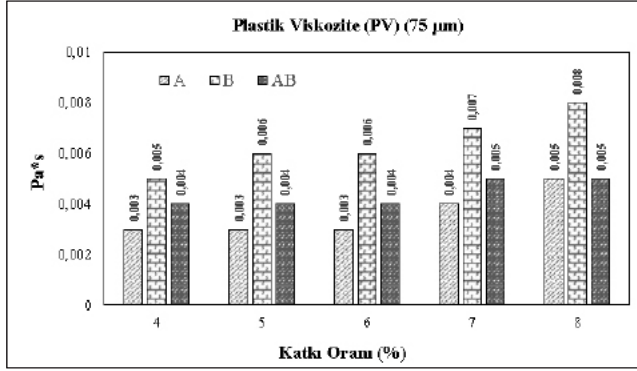
Şekil 6. Çamur ağırlığı analiz sonuçları (50 µm) (Mud Weight analysis results (50 µm)).

Analiz sonuçları, MW için PKA'nın yalnızca bentonit (B) ya da bentonite ek katkı malzemesi amacıyla eşit oranda karıştırılarak (AB) kullanılabileceğini göstermektedir. PKA'nın ağırlaştırıcı katkı malzemesi olarak doğrudan kullanılamamasının sebebi bor mineralinin özgül ağırlığının (~2,3 g/cm³) bentonitten (~2,7-2,8 g/cm³) düşük olmasıdır. Dolayısıyla meydana getirdiği hidrostatik basınç katkı numunesindeki bor minerali konsantrasyonuna bağlı olarak diğer numunelere kıyasla daha düşük olmaktadır.

Görünür viskozite (AV) sondaj çamurunun dinamik kuyu şartlarındaki kayma gerilmesinin kayma hızına oranı olarak tanımlanmaktadır. Bir başka ifade ile atmosfer basıncı ve sıcaklığa bağlı olarak anlık viskozite değerini ifade etmektedir. Dolayısı ile sondaj koşullarının değişkenliği düşünüldüğünde, düzenli takip edilmesi gereken önemli parametreler arasında yer almaktadır. Sondajın ilerlemesi ve yeraltında meydana gelen sıcaklığın artışı ve yüzeye yaklaştıkça düşüşü arasında değişkenlik gösteren AV, kuyu şartlarında çamurun gerçek viskozite değerine en yakın hesaplama olarak Newton olmayan akışkanlar kapsamında Bingham Plastik akış modelinde tanımlanmaktadır. Farklı tane boyutu ve katkı oranlarına göre hazırlanan numunelere ait AV analiz sonuçları Şekil 7 ve Şekil 8'de verilmiştir.

75 µm tane boyutuna sahip PKA (A), bentonit (B) ve bentonit/PKA (AB) karışımlarının AV analiz sonuçları incelendiğinde, katkı oranının artmasına bağlı olarak AV değerinin de yükseldiği görülmektedir. %4 katkı

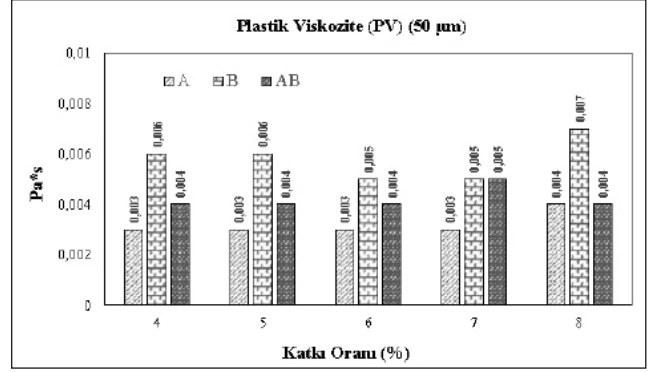
numunelerde (B) ise, PKA'ya kıyasla katkı miktarına bağlı olarak genel bir artış görülmektedir. Katkı miktarı çamur içerisinde bulunan kolloidlerin artışına sebep olduğu için PV değerinde yükselme meydana gelmiştir. Bu yükselme %60 seviyelerine kadar çıkmaktadır. Bu durum ise bentonitin PKA'ya göre daha düşük hassasiyette PV değerini etkilediğini ifade etmektedir. Bentonit/PKA katkılı numuneler (AB) ise PKA katkılı numuneler (A) ile benzer özellik göstermektedir. %4-6 katkı miktarlarında değişiklik meydana getirmemiştir. Ancak katkı miktarının artması ile birlikte PV değerini yükselttiği görülmektedir. %7-8 katkı miktarlarında %25 oranında artış göstermiştir. Bentonit katkılı numunelerin diğerlerine kıyasla daha fazla artış göstermesinin nedeni, bünyesindeki kolloidlerin oranı ile ilişkilendirilmektedir. Tüm katkı malzemeleri kolloid yapıda malzeme içermesine rağmen bentonit dışındaki diğer katkı malzemelerinin safsızlıklarının farklıdır. olması ile açıklanabilmektedir. Birim miktardaki içerik bentonit ve PKA'da farklı olması sebebiyle PV üzerinde aynı etkiyi göstermemektedir.



Şekil 9. Plastik viskozite analiz sonuçları (75µm) (Plastic Viscosity analysis results (75µm)).

50 µm tane boyutuna sahip numunelerin ise 75 µm boyuta sahip numunelere kıyasla çoğunlukla benzer etki gösterdiği anlaşılmaktadır. Düşük oranlarda PV değerinde artış ya da düşüş olsa da hem sığ sondajlar hem de derin sondajlar için ihmal edilebilecek düzeydedir. Çamur akış rejimi üzerinde önemli farklar oluşturmayacak niteliktedir. Görünür viskozite analizinde de olduğu üzere PKA katkılı numunelerin (A) düşük plastik viskozite değeri göstermelerinin sebebi bor minerallerinin şişme özelliklerinin bentonite kıyasla düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Numune konsantrasyonundaki bor/kil miktarına bağlı olarak bor mineralinin viskozite değerleri üzerinde olumlu etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Kopma noktası (YP), sirkülasyon haricinde statik haldeki çamurun ilk akış direnci olarak tanımlanmaktadır. Çamur içerisindeki kolloidler arasındaki çekim kuvveti olarak da ifade edilmektedir. Bingham plastik modelinde ise kayma hızının olmadığı statik durumlardaki keme gerilmesi olarak hesaplanmaktadır. Ayrıca pratikte matkabın kestiği kırıntıların kuyu içerisinde yüzeye taşınması ile de ilişkilendirilmektedir. Yüksek YP değerleri çamur içerisindeki kolloidler arası çekim

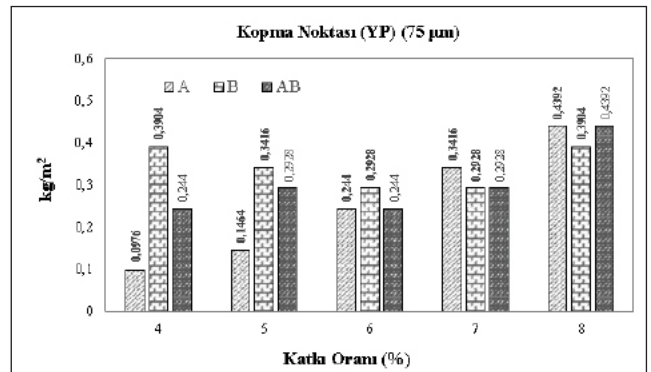


Şekil 10. Plastik viskozite analiz sonuçları (50 µm) (Plastic Viscosity analysis results (50µm)).

kuvvetinin yüksek olduğunu ifade etmektedir. Dolayısıyla ile bu durum sondaj çamuru içerisinde yer alan kesintilerin pompa basıncı etkisiyle yüzeye taşınmasını sağlamaktadır. Ancak yüksek YP değerlerinin yüksek pompa basıncı ve enerji ihtiyacı gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Hem kuyu stabilitesinin kontrolü ve yığıntı oluşmasını engellemek hem de maliyet bakımından kontrol edilmesi gereken önemli parametreler arasında yer almaktadır. Farklı tane boyutu ve katkı oranlarına göre hazırlanan numunelerin YP analiz sonuçları Şekil 11 ve Şekil 12'de verilmiştir.

75 µm tane boyutuna sahip numunelerin YP değerleri incelendiğinde PKA katkılı numunelerde (A) katkı miktarına bağlı olarak artış meydana geldiği; bentonit katkılı numunelerde (B) %5 ve %6 katkı miktarındaki numunelerin daha düşük değerlere sahip olduğu; bentonit/PKA katkılı numunelerde (AB) ise %5 ile %7 katkı miktarlarında aynı YP değerine sahip olduğu ve %6 katkı miktarında en düşük değerde olduğu görülmektedir. MW, AV ve PV analizlerine kıyasla katkı malzemeleri arasında yüksek sonuç farklılıkları meydana gelmiştir.

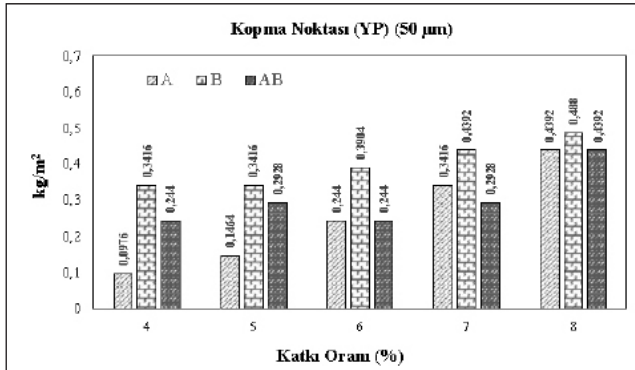
Katkı miktarının artması ile birlikte bu fark azalarak değerler birbirlerine yaklaşmıştır. PKA katkılı numunelerde (A) katkı miktarına bağlı olarak %350 oranına kadar farklılık gerçekleşmiştir. Bu durum ise PKA'nın YP üzerindeki etkisinin katkı miktarına bağlı olarak büyük değişiklikler gösterdiğini ifade etmektedir. Bentonit katkılı numunelerin (B) YP analizinde ise katkı miktarına bağlı bir artış belirlenmemiştir. AV değerine göre



Şekil 11. Kopma noktası analiz sonuçları (75 µm) (Yield Point analysis results (75µm)).

API standart değerini sağladığı %7 katkı miktarında ise en düşük YP değerine ulaşarak %25'e kadar azalma meydana getirmiştir. Bentonit/PKA katkılı numuneler (AB) ise daha düşük değerlere sahip olmasına karşın bentonit katkılı numunelere benzer eğilim göstermiştir. Katkı miktarına bağlı olarak YP değerinde %80 oranına kadar artış meydana getirmiştir.

50 µm tane boyutuna sahip numuneler incelendiğinde, PKA katkılı numuneler (A) ile bentonit/PKA katkılı numunelerin (AB) YP bakımından değişiklik meydana getirmediği belirlenmiştir. Başka bir ifade ile çamur içerisinde yer alan kolloidlerin çekim kuvveti tanecik boyutu veya temas yüzey alanı ile ilişkilendirilememiştir. Ancak bentonit katkılı numunelerde (B) tane boyutundaki azalmanın YP değeri üzerinde bir artış meydana getirdiği belirlenmiştir. Bu artışların %6, %7 ve %8 katkı miktarlarında sırasıyla %33,3, %50 ve %25 oranlarında olduğu belirlenmiştir. Ayrıca %4 katkı miktarında %12,5 oranında azalma meydana gelirken %5 katkı miktarında bir değişim gözlenmemiştir. Tane boyutuna bağlı çekim kuvveti ve dolaylı olarak YP değeri %6 ve üzeri katkı oranlarında bentonit için daha iyi verim elde edilmesini sağlamaktadır. Konsantrasyonun artması ile birlikte tanecikler arası mesafe azalmış olup; temas yüzey alanının artması ile tane yüzey yükleri ve çekim kuvvetlerinin artışı gerçekleşmiştir.



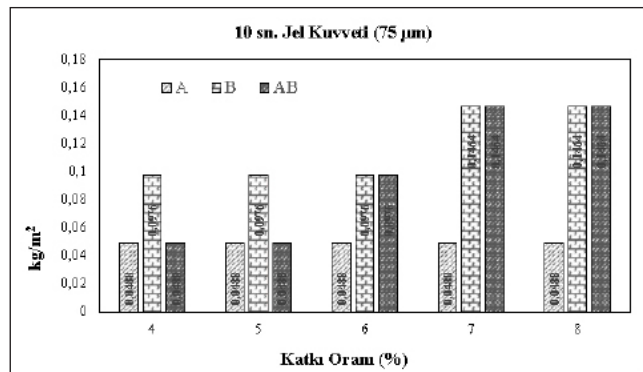
Şekil 12. Kopma noktası analiz sonuçları (50 µm) (Yield Point analysis results (50 µm)).

Analiz sonuçlarına göre PKA katkılı numunelerin (A) düşük kopma noktası değeri göstermelerinin sebebi bor minerallerinin jelleşme özelliği ve süspansiyonlarında tanecikler arası çekim kuvvetlerinin bentonite kıyasla düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Numune konsantrasyonundaki bor/kil miktarına bağlı olarak bor mineralinin kopma noktası değerleri üzerinde olumlu etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Jel kuvveti, sondaj operasyonlarında sirkülasyonun olmadığı zaman statik halde kalan çamurun dinamik hale geçerken meydana getirdiği kayma gerilmesi olarak tanımlanabilir. Sondaj çamurlarında bulunan matkap kesintilerinin ya da barit, kalsiyum karbonat, kaçak önleyici katı maddelerin (LCM) statik durumlarda çamur içerisinde askıda tutulmasını sağlayıp kuyu tabanına yığılmasını engellemektedir. Psedoplastik özellik gösteren akışkanların tiksotropi özelliği ile de ilişkilendirilebilir. Düşük jel kuvvetine sahip çamurların

statik halde iken bünyesinde bulundurduğu malzemelerin kuyu tabanına birikmesi sonucu sondaj dizisinin sıkışma ihtimali bulunmaktadır. Yüksek jel kuvveti değerine sahip çamurların ise statik halden dinamik hale geçmesi esnasında yüksek pompa basıncı ve enerji ihtiyacı gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu sebeplerden dolayı sondaj çamurlarında takip edilmesi gereken önemli parametreler arasında yer almaktadır. API RP. 13B-1 standardında jel kuvveti analizi statik kalma sürelerine göre (10 sn. ve 10 dk.) uygulanmaktadır. Farklı tane boyutlarına göre 10 saniye jel kuvveti sonuçları Şekil 13 ve Şekil 14'te; 10 dakika jel kuvveti sonuçları ise Şekil 15 ve Şekil 16'da verilmiştir.

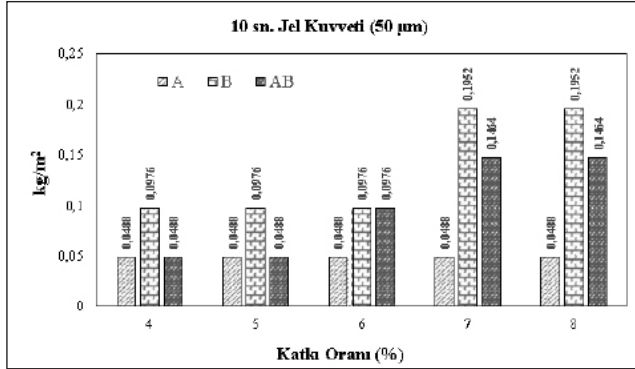
Şekil 13'te verilen sonuçlara göre, PKA katkılı numunelerin (A) katkı miktarlarından bağımsız olarak 0,0488 kg/m² jel kuvveti değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum statik halde 10 saniye bekleyen çamurda tanecikler arası geçici bağların oluşmadığını, tiksotropik özellik göstermediğini ve tanecik temas yüzeyleri arasında elektriksel bir çekim kuvveti meydana gelmediğini göstermektedir. Bentonit katkılı numunelerde (B) ise %4-6 katkı miktarlarında da aynı durum meydana gelmesine rağmen PKA'ya göre iki kat daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bentonit katkılı çamurlarda API standardını sağlayan %7 ve üzeri katkı miktarlarında ise %50 oranında artış meydana gelmiştir. Bu durum ise konsantrasyon artması ile ilişkilidir. Belirli bir hacimdeki bentonit yoğunluğunun artması ile tanecikler arası mesafe azalarak geçici bağ oluşumunun kolaylaşması ile dinamik hale geçerken kayma gerilmesinin yükselmesi sağlanmıştır. Bu durum da katkı miktarına bağlı olarak jel kuvveti değerinin artışına sebep olmuştur. Bentonit/PKA katkılı numunelerde (AB) ise benzer eğilim görülmüştür. %6-8 katkı miktarlarında konsantrasyona bağlı olarak artış gözlenmiştir. PKA katkılı numunelerde (A) artış meydana gelmezken bentonit ihtiva eden numunelerde artış olması, statik halde bekleyen çamurda meydana gelen geçici bağ oluşumunun bentonit tanecikleri arasında olduğunu ifade etmektedir. Bu bağ yüzey elektriksel yüklerinin itme çekme kuvveti olarak oluşturulabileceği gibi iyon değişimi ile de meydana gelebilmektedir.



Şekil 13. 10 sn. jel kuvveti analiz sonuçları (75 µm) (10 sec. Gel Strength analysis results (75 µm)).

Şekil 14 incelendiğinde, PKA (A) ve bentonit/PKA (AB) katkılı numunelerde tane boyutuna bağlı bir etki gözlemlenmemiştir. Şekil 13'te verilen değerler değiş-

memiş olup; temas yüzey alanının artması veya tane çapının azalması herhangi bir değişim meydana getirmemiştir. Bentonit katkılı numunelerde (B) ise %6 katkı miktarına kadar değişiklik meydana gelmemiştir. Ancak %7 ve %8 katkı miktarlarında %33,3 oranında bir artış belirlenmiştir. Bu durum temas yüzey alanının artması ile açıklanmaktadır.



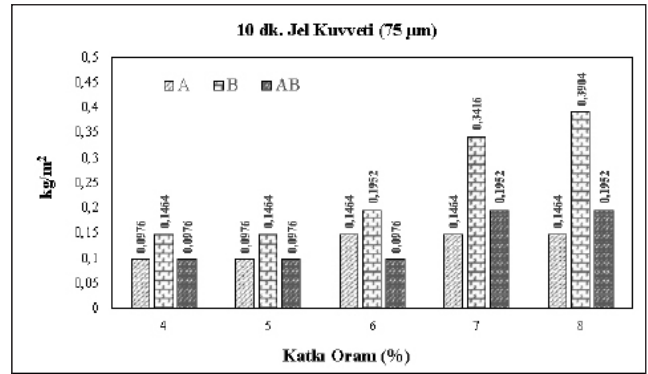
Şekil 14. 10 sn. jel kuvveti analiz sonuçları (50 µm) (10 sec. Gel Strength analysis results (50 µm)).

10 dk. jel kuvveti, 10 sn. jel kuvveti ile büyük oranda benzerlik gösterip; yalnızca çamur bekleme süresine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Statik bekleme süresinin 10 dakika olduğu durumlarda dinamik hale geçerken meydana gelen kayma gerilmesinin hesaplanmasına dayanmaktadır. Statik bekleme süresinin daha fazla olmasından dolayı geçici bağ oluşumları daha fazla olmaktadır. Dolayısı ile 10 saniye jel kuvveti değerine kıyasla daha yüksek kayma gerilmesi değerleri elde edilmektedir.

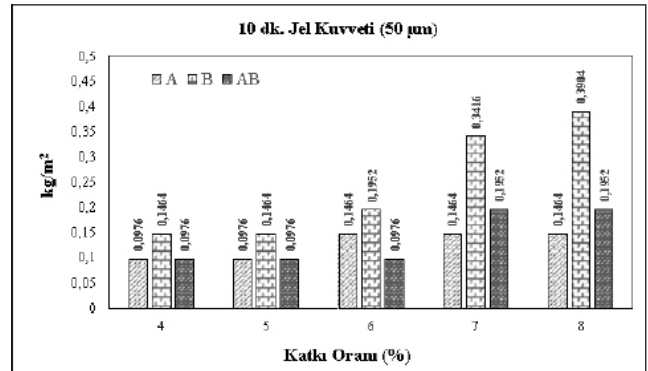
75 µm tane boyutuna sahip numunelerin 10 dakika jel kuvveti sonuçları incelendiğinde, en yüksek değerlerin bentonit katkılı numuneler (B) ile sağlandığı görülmektedir. Katkı miktarına bağlı olarak artış göstermektedir. Bu artışlar %4-8 katkı miktarları aralığında %166,66 seviyesine kadar çıkmaktadır. Bu durum konsantrasyonun artması, taneler arası mesafenin azalması ve geçici bağ kurulmasının daha kolay olması ile açıklanmaktadır. PKA katkılı numunelerde ise %6 katkı miktarından sonra %50 oranında artış meydana gelmiştir. Fakat düzenli bir artış görülmemektedir. Bu sebeple konsantrasyona bağlı bir artıştan bahsedilememektedir. Bentonit/PKA katkılı numunelerde (AB) de benzer şekilde %7 katkı miktarından sonra %100 oranında bir artış meydana gelmiştir. Ancak düzenli bir artış olmadığı için katkı miktarına bağlı bir ilişkiden bahsedilememektedir.

50 µm tane boyutuna sahip numuneler ise Şekil 15'te verilenler ile aynı değerleri göstermiştir. Bu durum taneçik yüzey alanının ya da çapının tüm katkı malzemeleri ve miktarlarında başlangıç kayma gerilmesini değiştirmediklerini ifade etmektedir.

Analiz sonuçlarına göre kopma noktası analizinde de ifade edildiği gibi PKA katkılı numunelerin (A) jel kuvveti değeri göstermelerinin sebebi bor minerallerinin süspansiyonlarında taneçikler arası çekim kuvvetle-



Şekil 15. 10 dk. jel kuvveti analiz sonuçları (75 µm) (10 sec. Gel Strength analysis results (75 µm)).



Şekil 16. 10 dk. jel kuvveti analiz sonuçları (50 µm) (10 min. Gel Strength analysis results (50 µm)).

rinin bentonite kıyasla düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Numune konsantrasyonundaki bor/kil miktarına bağlı olarak bor mineralinin jel kuvveti değerleri üzerinde olumlu etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

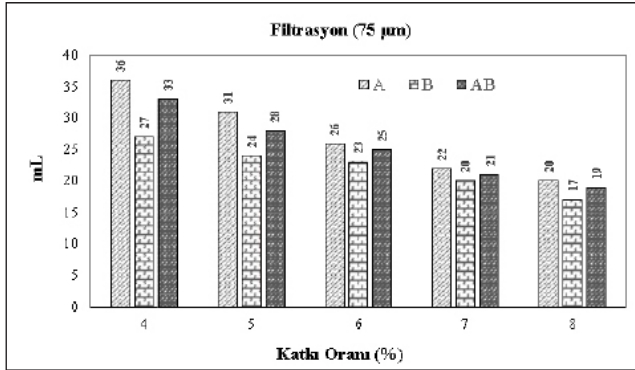
Filtrasyon, sondaj çamurunun hidrostatik basıncının formasyonun gözenek basıncından yüksek olduğu durumlarda bünyesindeki suyun formasyona geçmesi olarak tanımlanmaktadır. Filtrasyon, dinamik ve statik filtrasyon olarak sınıflandırılmaktadır. Dinamik filtrasyonu etkileyen birçok parametre (hidrostatik basınç, formasyon çatlama basıncı, porozite, geçirgenlik, sondaj çamur türü ve katkı malzemeleri vb) olduğu için kuyu şartları gerçekleşmeden dinamik filtrasyon öngörüsünde bulunmak zorlaşmaktadır. API RP 13B-1 standardına göre ise düşük basınç ve sıcaklık (LPLT) koşullarında statik filtrasyon analizi yapılmaktadır. Statik filtrasyon, sondaj çamurunun sirkülasyonu olmadığı anlarda yükselip; sirkülasyon esnasında düşüş göstermektedir. Ayrıca zamanın karekökü ile orantılı olarak değişmektedir.

Yüksek filtrasyon, planlanan sondaj çamuru bünyesindeki suyun uzaklaşmasına sebep olacağı için MW artışına ve dolaylı olarak hidrostatik basınç yükselmesine bağlı olarak formasyon çatlatılmasına, kayma gerilmelerinde artış meydana getireceği için AV artışına, katı madde oranının artacağı için PV artışına ve çamur içerisinde yer alan kolloidlerin yoğunluğunun artmasına bağlı YP artışına sebep olabilmektedir. Bu reolojik değişimler ise akış rejiminin bozulmasına ve sondaj

çamurunun istenilen özellikleri gösterememesine sebep olabilmektedir. Filtrasyon olayının gerçekleşmesi esnasında çamur içerisinde çözünmeyen katı maddeler formasyona geçemeyeceği için kuyu cidarında düşük geçirimli bir tabaka oluşturacaktır. Bu tabaka, formasyon ile kuyu içi arasında bir katman oluşturup formasyon akışkanlarının kuyu stabilitesini ve çamur değerlerini bozmasını engelleyecektir. Bu sebeplerden ötürü filtrasyon değerinin dengeli düzeyde tutulması ve düzenli olarak kontrol edilmesi gerekmektedir.

Farklı tane boyutu ve katkı oranlarına göre hazırlanan numunelerin filtrasyon analiz sonuçları Şekil 17 ve Şekil 18'de verilmiştir. API Spec. 13A standardına göre en fazla 15 mL filtrasyon değeri olması gerekmektedir. 75 µm ve 50 µm tane boyutundaki numunelerin %4-8 katkı miktarlarında standart değerleri karşılayamadığı tespit edilmiştir. Ancak katkı miktarının artışıyla bağlı olarak tüm numunelerde düşüş gözlemlenmiştir. Dolayısıyla yüksek katkı miktarlarında standart değerlerin sağlanabileceğini öngörülmektedir.

75 µm tane boyutuna sahip numuneler incelendiğinde, en düşük filtrasyon değerlerini bentonit katkılı numuneler (B) göstermektedir. Ayrıca bentonit/PKA katkılı numunelerin (AB) PKA katkılı numunelere (A) kıyasla ortalama %4,51 oranında daha düşük filtrasyon değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla PKA'nın doğrudan filtrasyon düşürücü bir katkı olarak kullanılmayacağı tespit edilmiştir. Ancak bentonite ek katkı malzemesi olarak kullanıldığı durumlarda nispeten filtrasyon düşürücü özellik gösterdiği ve atık değerlendirme amacıyla kullanılabileceği saptanmıştır.

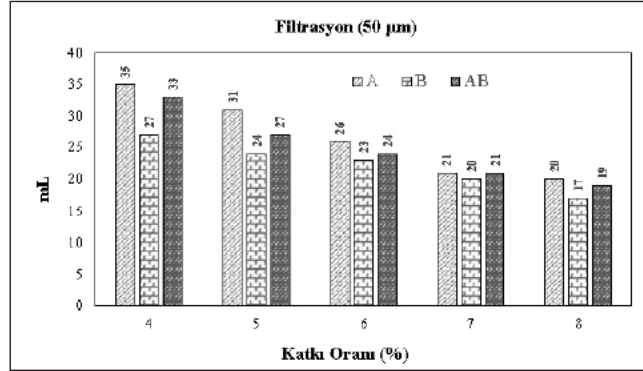


Şekil 17. 1. Filtrasyon analiz sonuçları (75 µm) (Filtration analysis results (75 µm)).

50 µm tane boyutuna sahip numuneler değerlendirildiğinde, 75 µm boyutlu numuneler ile yüksek oranda benzerlik gösterdiği anlaşılmaktadır. Aynı katkı miktarlarında tane boyutuna bağlı filtrasyon farkları %2,77-4,54 oranlarında değişmektedir. Bu durum ise hem sığ sondajlar hem de derin sondajlar için ihmal edilebilecek düzeydedir. Bu düşüşlerin tane boyutunun azalmasından kaynaklı formasyon gözeneklerinin tıkanmasından ve sıvı geçişine engel olmasından kaynaklı olabileceği öngörülmektedir.

Analiz sonuçlarına göre katkı malzemelerinin hepsi filtrasyonda azalma meydana getirmiştir. Ancak bentonit

(B) ve bentonit/PKA (AB) katkılı numunelerde bu azalmanın daha etkin olduğu görülmektedir. Bu durumun sebebi de bentonitin jelleşme ve çamur keki oluşturma özelliğinin bor mineralinden daha iyi olması ile açıklanmaktadır. Bu sebeple basınç altında meydana gelen sıvı kaybı olarak tanımlanan filtrasyon, bor minerallerinin düşük geçirimli bir kek oluşturamaması sebebiyle konsantrasyonunda bentonit bulunduran numunelerde daha düşük seviyede ölçülmüştür.



Şekil 18. Filtrasyon analiz sonuçları (50 µm) (Filtration analysis results (50 µm)).

4. Sonuçlar (Conclusions)

Çalışma kapsamında Eskişehir ili Kırka ilçesinden temin edilen bor işletme tesisi proses katı atıklarının sondaj çamurlarında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Hazırlanan sondaj çamur numuneleri API 13A standardına göre hazırlanmıştır. Ayrıca Numunelerin reolojik ve filtrasyon analizleri API 13B-1 standardına göre yapılmıştır. Hazırlanan numunelerde farklı oranlarda (ağırlıkça %4-8) ve farklı tane boyutlarında (75-50µm) katkı malzemeleri kullanılmıştır. Böylece hem katkı oranı hem de tane boyutunun reolojik ve filtrasyon özelliklerine etkisi incelenmiştir. Analizler kapsamında çamur ağırlığı (MW), görünür viskozite (AV), plastik viskozite (PV), kopma noktası (YP), 10 sn. jel kuvveti, 10 dk. jel kuvveti ve filtrasyon ölçümleri yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre PKA katkılı numunelerin bentonit katkılı numunelerden daha düşük değerlere sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum da PKA'nın doğrudan sondaj çamurlarında reoloji kontrolü amacıyla kullanılmayacağını göstermektedir. Fakat bentonit ile birlikte kullanıldığında, standarda yaklaşan analiz değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum da sondaj operasyonlarında çamurun reolojik özelliklerini kontrol etmek amacıyla destekleyici katkı malzemesi olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca atık bertarafı ve maliyet açısından da sondaj operasyonlarında kullanılabilme potansiyeli bulunmaktadır.

Kaynaklar (References)

- [1] Abdou, M. I., & Ahmed, H. S. (2011). Effect of particle size of bentonite on rheological behavior of the drilling mud. *Journal of Petroleum Science and Technology*, 29, 2220-2233.
- [2] Erdoğan Y., Kök O. E., & Tanrıverdi İ. (2017). Atık

- İskenderun Siyah Mermer (Alexandrette Black) Tozunun Sondaj Çamurlarında CaCO₃ Olarak Kullanımı [Use of Waste İskenderun Black Marble (Alexandrette Black) Powder as CaCO₃ in Drilling Mud], *2nd International Mediterranean Science and Engineering Congress*, Adana, Turkey, 172-178. ISBN: 978-605-67067-1-4.
- [3] Erdoğan, Y., & Kök, O. E. (2020). Current Researches in Engineering and Architecture Sciences. Flow Characteristics of Eldivan-Çankırı (Turkey) Bentonites Compared to Wyoming (USA) in Drilling Muds: An Experimental Approach (pp. 91-101). IVPE Publishing Group. ISBN: 978-9949-46-027-3.
- [4] Chilingar, G.V., & Vorabutr, P. (1983). Drilling and drilling fluids (2nd Ed.). Elsevier. ISBN: 978-044-4421-77-7.
- [5] Erdoğan, Y., Kök, O. E. (2019). Production and characterization of nanobentonite from sodium bentonite with mechanical grinding. *Fresenius Environmental Bulletin*, 28(11), 8141- 8150.
- [6] Kök, O.E., Erdoğan, Y., & Vapur, H. (2019). Bor Atığı İçeren Killerin Sondaj Çamuru Katkı Malzemesi Olarak Kullanımı [Use of Clays Containing Boron Waste as Additive Material in Drilling Muds]. *18. Ulusal Kil Sempozyumu [18th National Clay Symposium]*, 70-73. ISBN: 978-605-4397-62-4.
- [7] Erdoğan, Y., Kök, O. E. (2019). Usage of olivine as additive material in water-based drilling muds. *Fresenius Environmental Bulletin*, 28(7), 5559-5568.
- [8] Caenn, R., Chilingar, G. V. (1996). Drilling fluids: State of the art. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 14, 221-230.
- [9] Erdoğan, Y., Yıldız, M. İ., & Kök, O. E. (2018). Correlating rate of penetration with the weight on bit, rotation per minute, flow rate and mud weight of rotary drilling. *Natural and Engineering Sciences*, 3(3), 378-385.
- [10] Kök, O. E. (2017). *Nanobentonit eldesi ve karakterizasyonu [Nanobentonite production and characterization]* [M.Sc. Thesis, İskenderun Technical University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 501872).
- [11] Mahto, V., & Sharma, V. P. (2008). Characterization of indian bentonite clay samples for water-based drilling fluids. *Journal of Petroleum Science and Technology*, 26, 1859-1868.
- [12] Kök, O. E., Tanrıverdi, İ., & Erdoğan, Y. (2018). Usage of vermiculite as additive material in water-based drilling muds. *Natural and Engineering Sciences*, 3(2), 179-186.
- [13] Lyons, W. C., & Plisga, G. J. (Eds.). (2004). Standard Handbook of Petroleum and Natural Gas Engineering. Elsevier. ISBN: 978-012-3838-46-9.
- [14] Meng, X., Zhang, Y., Zhou, F., & Chu, P. K. (2012). Effects of carbon ash on rheological properties of water-based drilling fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 100, 1-8. DOI: 10.1016/j.petrol.2012.11.011.
- [15] Karasu, B., Kaya, G., & Yurdakul, H. (2002). Etibor Kırka Boraks İşletmesi Konsantrasyon ve Türev Atıklarının Duvar Karosu Bünye Özelliklerine Etkisi [The Effect of Etibor Kırka Borax Company's Concentration and Derivation Wastes on the Properties of Wall Tile Bodies]. *1. Uluslararası Bor Sempozyumu, [1st International Boron Symposium]*, Kütahya, 224-228. ISBN: 975-395-55-45.
- [16] Özkul, C., Çiftçi, E., Tokel, S., & Savaş, M. (2017). Boron as an exploration tool for terrestrial borate deposits: A soil geochemical study in neogene Emet-Hisarcık basin where the world largest borate deposits occur (Kütahya-western Turkey). *Journal of Geochemical Exploration*, 173, 31-51.
- [17] Özkan, T., Tombal, İ., Ünver, K., & Osmanlıoğlu, A. (2016). Bor bileşiklerinin özellikleri, üretimi, kullanımı ve nükleer reaktör teknolojisinde önemi [Properties, production and use of boron compounds and importance in nuclear reactor technology]. *Journal of Boron*, 1(2), 86-95.
- [18] Kavas, T., & Önce, G. (2002). Etibor Kırka Boraks İşletmesi Konsantrasyon Atıklarının Pres Tuğla Üretiminde Ergitici Eleman Olarak Kullanılabilirliği [The Usage Capacity of Etibor Kırka Borax Company's Wastes in the Production of Structural Bricks as a Flax Material]. *1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya*, 219-223. ISBN: 975-395-55-45.
- [19] Uslu, T., & Arol, A. İ. (2004). Use of boron waste as an additive in red bricks. *Waste Management*, 24, 217-220.
- [20] Christogerou, A., Kavas, T., Pontikes, Y., Koyas, S., Tabak, Y., & Angelopoulos, G. N. (2009). Use of boron wastes in the production of heavy clay ceramics. *Ceramics International*, 35, 447-452. DOI: 10.1016/j.ceramint.2007.12.001. DOI: 10.1016/j.ceramint.2007.12.001.
- [21] Ercenk, E., Şen, U., Bayrak, G., & Yılmaz, S. (2014). Glass and glass-ceramics produced from fly ash and boron waste. *Acta Physica Polonica*, 125, 626-628.
- [22] American Petroleum Institute. (2010). *Specification for Drilling Fluids-Specifications and Testing* (Specification No. 13A), USA.
- [23] American Petroleum Institute. (2003). Recommended Practice Standard for Field Testing Water-Based Drilling Fluids (Standard No. RP-13B-1).



BOR DERGISI

JOURNAL OF BORON

<https://dergipark.org.tr/boron>



Havlular ve peştamalların tekrarlı yıkamalarında bor içerikli deterjanın yumuşatıcılığı ve yumuşatıcısız kullanımının etkilerinin araştırılması

Alperen Ahmet Cengiz¹, Buket Arık¹, Sema Palamutçu^{1,*}

¹Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Denizli, 20160, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

İlk gönderi 16 Nisan 2021

Kabul 7 Ekim 2021

Online 31 Aralık 2021

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.917338

Anahtar kelimeler:

Bor

Deterjan

Havlular

Peştamal

Yumuşatıcı

ÖZET

Bu çalışmada, havlular ve peştamalların tekrarlı yıkamalarında bor içerikli deterjanın yumuşatıcılığı ve yumuşatıcısız kullanımının etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla, hafif ve ağır gramajlı olmak üzere iki tip havlu ile bir yüzü havlı ve havsız olmak üzere iki tip peştamal kumaş numuneleri çevre dostu bor içerikli deterjanla yumuşatıcılığı ve yumuşatıcısız olmak üzere iki farklı şekilde 10 ve 20 tekrarlı yıkanmıştır. Ardından yıkama sonrası kumaş numunelerinin gramaj ve sıklık değişimleri, sıvı emme ve sıvı transfer özellikleri, yırtılma mukavemetleri ve beyazlık indeksleri belirlenmiştir. Çalışma sonucunda bor içerikli deterjanın havlular ve peştamal yıkamalarında kullanılabileceği, yıkama işlemlerinde deterjan ile birlikte yumuşatıcı kullanılmasının daha uygun olduğu ve havsız peştamal ürününün su emicilik ve kuruma hızı dikkate alındığında diğerlerine göre daha kullanışlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Investigation of the effects of using boron detergent with and without softener on repetitive washing of towel and loincloths

ARTICLE INFO

Article history:

Received April 16, 2021

Accepted October 7, 2021

Available online December 31, 2021

Research Article

DOI: 10.30728/boron.917338

Keywords:

Boron

Detergent

Loincloth

Softener

Towel

ABSTRACT

In this study, the effects of using boron detergent with and without softener on repetitive washing of towel and loincloths were investigated. For this aim, two types of towel as light and heavy weight and two types of loincloth as one side piled and non-piled were washed at 10 and 20 cycles by two different methods as using ecofriendly boron detergent with and without softener. Then, the weight and density changes, liquid wicking and transfer properties, tear strength and whiteness index values of fabric samples were determined after washing cycles. As a result of the study, it was concluded that boron containing detergent can be used for towel and loincloth washing, using detergent with softener in washing process is more favorable and from the view of water absorbency and drying speed, non-piled loincloth product is more practical than others.

1. Giriş (Introduction)

Havlular, 'Terry' hareketi olarak da bilinen ve hav oluşumunu sağlayan özel bir tarak tefe hareketi ve çözgü bırakma sistemiyle gerçekleştirilen bir dokuma kumaş türü olup 18. yy'den bu yana üretilmektedir [1]. Havlular kumaşlar, hav ipliği, zemin ipliği ve atkı ipliklerinden meydana gelmekte ve günümüzde plajlarda, spor müsabakalarında, otellerde, hastanelerde ve evlerde çeşitli kullanım alanları bulmaktadır [2-7]. Havlular su

emicilik özelliklerinin iyi olması nedeniyle genellikle pamuk, bambu, modal ve tencel (diğer adı lyocell) lifi esaslı ipliklerden dokunmaktadır [6-8]. Peştamal ise Farsça sırt havlusu anlamına gelmekte ve genellikle keten, pamuk, ipek ve bambu gibi doğal ve rejenere liflerden elde edilmiş ipliklerden dokunmaktadır. Peştamallar düz havsız dokuma ve bir yüzü hav yapılı, diğer yüzü düz dokuma yapıda olmak üzere farklı dokuma konstrüksiyonlarında üretilebilmektedir. Peştamal da havlu gibi kurulanma ve örtünme amacıyla kullanılır.

*Corresponding author: spalamut@pau.edu.tr

maktadır. Peştamalin havludan başlıca farkları, gramajlarının havluya göre daha düşük yani hafif olması, ince ve sık dokunması, havluya nazaran daha düşük hacim ile daha az yer kaplaması ve daha çabuk kurumasıdır. Peştamalların bu avantajları sayesinde havlu yerine kullanımları giderek artmaktadır [9, 10]. Havlu ve peştamallar, tekrarlı yıkamalara en çok maruz kalan tekstil ürünleri arasındadır.

Tekstil yıkama işlemlerinde kullanılmak üzere piyasada pek çok deterjan bulunmakta ancak bu deterjanlarda bulunan optik beyazlatıcı ve alerjen kimyasallar çevre ve insan sağlığı açısından risk oluşturduğundan daha zararsız alternatiflere ihtiyaç duyulmaktadır. Boraks bileşikler çevre dostu ürünler olup, tekstilde yıkama, ağartma, buruşmazlık ve güç tutuşurluk (alev geciktirici) işlemlerinde kullanılmakta ve önemi günden güne artmaktadır [11-14]. Boraks bileşikler, yıkama işlemlerinin verimini artırmakta ve 100°C'de yüksek aktivite göstermektedir. Ancak ev tipi yıkamalar genelde bu sıcaklığın oldukça altında olan 30-60°C aralığında yapıldığından diğer deterjanlara yakın performansın elde edilebilmesi için bor içerikli deterjanlara boraksın yanı sıra ağartıcı bileşikler de ilave edilmektedir [13]. Bu ağartıcıların da yine çevre dostu olabilmesi için kloruz ve oksijen esaslı olması gerekmektedir. Diğer taraftan tekstil yıkama işlemlerinde deterjanın yanı sıra tekstil ürününün tutumunu iyileştirmek ve kullanım ömrünü uzatmak amacıyla yumuşatıcı ürünler de kullanılmaktadır [6, 15, 16]. Yumuşatıcılar, lif yüzeyini kaplayarak lif-lif sürtünmesini azaltmakta, yıpranmalarını geciktirmekte ve yumuşak tutumlu olmasını sağlamaktadır. Ayrıca bazı yumuşatıcılar lif yüzeyine hidrofobik (su itici) bir bariyer etkisi vererek tekstil yüzeylerinin aşırı ıslanmasını engellemekte ve böylece kolay kurumasını sağlamaktadır [15, 16].

Havlularda yıkama işlemi sonrası boyutsal değişim [17, 18], haslık değişimleri [17], su emicilik [17-21], yumuşak tutum [17, 19, 22-24], hav yüksekliği [3, 5, 17], hava geçirgenliği [21], mukavemet [21] ve gramaj değişimleri [17, 19, 20] arasındaki ilişki ve ev tipi yıkama işlemlerinin havlu ürün kalitesine olan etkileri [17, 21, 25, 26] önceki çalışmalarda incelenmiştir. Bu çalışmalarda, standart deterjanlarla yapılmış tekrarlı yıkama işlemlerinin genel olarak havlu kumaşlarının tutumlarında sertleşmeye, boyutlarında çekmeye ve su emicilik özelliklerinde azalmaya neden olduğu ifade edilmiştir [17, 18, 23, 25]. Deterjan ve yumuşatıcı beraber kullanıldığında ise havlu kumaşların tutum özellikleri iyileşirken su emicilik, beyazlık, kopma ve yırtılma mukavemeti gibi özelliklerdeki değişimin yumuşatıcının cinsine bağlı olarak farklılık gösterdiği belirtilmiştir [6, 15-18]. Keskin vd. (2014) ise beş farklı %100 pamuklu peştamal ve havlu dokuma kumaşının emicilik özelliklerini damlacık testi, batma süresi testi ve sıvı emme yüksekliği testlerine göre incelemiş ancak tekrarlı yıkama işlemi yapmamışlardır [9]. Literatüre bakıldığında havlu kumaşların yıkama işlemleri ve emicilik, tutum, konfor ve mukavemet gibi performans özelliklerinin değişimlerine ilişkin pek çok çalışma bulunmasına rağmen peştamal ve havlu kumaşların tekrarlı yıkama

işlemleri ve özelliklerinin karşılaştırılmasına ilişkin çok fazla çalışma olmadığı anlaşılmıştır. Ayrıca sadece deterjan ve deterjanla birlikte yumuşatıcı kullanımının farkı da detaylı şekilde araştırılmamıştır.

Bu çalışmada, havlu ve peştamal kumaşların tekrarlı yıkamalar sonucu özelliklerinin karşılaştırılması ve alternatif yıkama yöntemlerinin denenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, dört farklı tipte havlu ve peştamal kumaşlar çevre dostu bor içerikli deterjanla yumuşatıcı ve yumuşatıcısız olmak üzere iki farklı şekilde 10 ve 20 tekrarlı yıkanmış ve kumaşların gramaj ve sıklık değişimleri, sıvı emme ve sıvı transfer özellikleri, yırtılma mukavemetleri ve beyazlık indeksleri belirlenmiştir.

2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

2.1. Malzemeler (Materials)

Çalışmada %100 pamuk lifinden üretilmiş iki farklı havlu çeşidi (ağır ve hafif gramajlı) ve iki farklı peştamal çeşidi (bir yüzü havlı dokuma ve havsız düz dokuma) kullanılmıştır. Havluların eni 70 cm, boyu 140 cm; bir yüzü havlı peştamalin eni 100 cm, boyu 150 cm; havsız düz dokuma peştamalin ise eni 100 cm, boyu 200 cm'dir. Çalışmada kullanılan havlu ve peştamalların özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

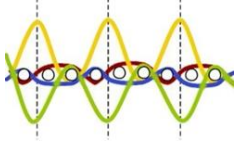
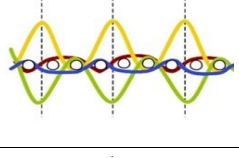
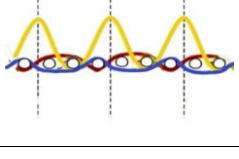
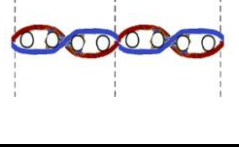
Yıkama işlemlerinde bor içerikli ticari toz deterjan ve hassas ciltler için üretilmiş ticari sıvı yumuşatıcı kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan borlu deterjan ve yumuşatıcının kimyasal içerikleri Tablo 2'de verilmiştir.

2.2. Yöntemler (Methods)

2.2.1. Yıkama ve kurutma işlemleri (Washing and drying processes)

Yıkama işlemlerinde 10 yıkamalı iki yöntem [sadece deterjanlı yani yumuşatıcısız (10D) ve deterjanlı ve yumuşatıcılı (10DY)] ile 20 yıkamalı iki yöntem [sadece deterjanlı yani yumuşatıcısız (20D) ve deterjanlı ve yumuşatıcılı (20DY)] olmak üzere toplam dört farklı yöntem belirlenmiş ve numunelerin özellikleri yıkama yapılmamış numunelerle kıyaslanmıştır. Yıkama işlemleri, Wascator-FOM71 CLS model laboratuvar tipi yıkama makinasında ISO 6330 5A 2000 (yıkama sıcaklığı: 40±2°C, yıkama süresi: 45-50 dk) standardında gerçekleştirilmiştir. Yıkama işlemlerinde 2 kg kumaş için 30 gr deterjan ve 20 gr yumuşatıcı kullanılmıştır. Yıkama işlemlerinde yıkanacak kumaş ağırlığında eşitlik sağlamak amacıyla her bir havlu veya peştamal numunesi ile beraber refakat kumaşlar eklenerek toplam ağırlık 2 kg olacak şekilde ayarlanmıştır. Diğer taraftan, her farklı kumaş konstrüksiyonunda birim ağırlık başına düşen kimyasal oranlarının farklı olmaması için yıkanacak numunelerin ilk ağırlıklarının da eklenecek refakat kumaşlarının ağırlıklarının da eşit olmasına dikkat edilmiştir. Kurutma işlemleri ise James H. Heal marka Accudary2 model kurutma makinasında 60°C sıcaklıkta 40 dk olacak şekilde yapılmıştır.

Tablo 1. Çalışmada kullanılan havlu ve peştamalların özellikleri (Properties of towels and loincloths used in the study).

Numune Adı ve Kodu	Gramaj (g/m ²)	Sıklık			Örgü Adı	Örgü Kesit Görünümü	
		Atkı (tel/cm)	Çözüğü (tel/cm)	(tel/cm ²)			
Ağır Gramajlı Havlu	HA	501.6	18	28	46	3 Atkılı	 <ul style="list-style-type: none"> --- Tam tefeleme noktası — Ön yüz hav çözüğü — Arka yüz hav çözüğü — 1. zemin çözüğü — 2. zemin çözüğü ○ Atkı
Hafif Gramajlı Havlu	HH	378.6	16	28	44	3 Atkılı	 <ul style="list-style-type: none"> --- Tam tefeleme noktası — Ön yüz hav çözüğü — Arka yüz hav çözüğü — 1. zemin çözüğü — 2. zemin çözüğü ○ Atkı
Havlu Peştamal	PH	240.4	18	22	40	3 Atkılı	 <ul style="list-style-type: none"> --- Tam tefeleme noktası — Ön yüz hav çözüğü — 1. zemin çözüğü — 2. zemin çözüğü ○ Atkı
Havsız Peştamal	P	190.0	30	34	64	2/2 Çözüğü ribsi	 <ul style="list-style-type: none"> --- Tam tefeleme noktası — 1. zemin çözüğü — 2. zemin çözüğü ○ Atkı

Tablo 2. Çalışmada kullanılan borlu deterjan ve yumuşatıcının kimyasal içerikleri (Chemical contents of boron detergent and softener used in the study).

Borlu Deterjan Kimyasal İçeriği	Yumuşatıcı Kimyasal İçeriği
Boraks (%30)	Katyonik aktif madde (%5-15)
Bitkisel sabun (%5-15)	Diğer yardımcı maddeler
Soda (%5-15)	
Oksijen bazlı ağartıcı (%5-15)	
Diğer yardımcı maddeler	

2.2.2. Gramaj ve sıklık ölçümleri (Weight and density measurements)

Havlu ve peştamal numunelerinin yıkama öncesi ve yıkama sonrası ağırlıkları hassas terazide ölçülerek gramaj değişimleri belirlenmiştir. Sıklık değişimleri için de atkı ve çözüğü yönündeki cm'deki tel sayısı sayılmıştır. Her bir numune için 3 ölçüm yapılarak ortalaması alınmıştır.

2.2.3. Sıvı emme ve sıvı transfer testleri (Liquid wicking and liquid transfer tests)

Havlu ve peştamal numunelerinin sıvı emme ve sıvı transfer özelliklerini belirlemek için dikey kılcal emicilik (DIN 53924), batma (TS 866) ve kuruma hızı (ASTM

D-1776) testleri yapılmıştır. Dikey kılcal emicilik testinde standartta belirtilen şekilde bir düzenek hazırlanarak numuneler üzerinde sıvının yükselmesi 15 saniyede bir olacak şekilde 120 sn boyunca ölçülmüştür. Batma testinde numunelerin su dolu bir beherde tamamen batması için geçen süre ölçülmüş ve her bir numune için 3 ölçüm yapılarak ortalaması alınmıştır. Kuruma hızı testinde kondisyonlanmış test numunelerinin ilk ağırlıkları hassas terazi yardımıyla ölçülmüş ve kuru ağırlıklarının %50'si kadar su emdirilmiştir. Emdirme işlemi sonrasında ölçümler süresince ıslak numuneler yatay olarak kondisyonlu ortamda ızgara üzerinde bekletilerek her 5 dakikada bir olacak şekilde 60 dk boyunca tartım yapılmıştır.

2.2.4. Yırtılma mukavemeti testi (Tear strength test)

Havlu ve peştamal numunelerinin yırtılma dayanımı testleri TS EN ISO 13937-2 standardına göre Tinius Olsen H10KT marka mukavemet cihazında her bir numune için toplam 3 ölçümün ortalaması alınarak yapılmıştır.

2.2.5. Beyazlık indeksi (Whiteness index)

Beyazlık indeksi testi için Datacolor 600 Color® Spekt-

rofotometre ile ölçümler yapılmıştır. Numunelerin 5 farklı noktasında yapılan ölçümlerde Stensby beyazlık değerleri okunmuştur. Her bir numunenin beyazlık değeri toplam 20 ölçümün ortalaması alınarak belirlenmiştir. Tek yüzü havlı olan peştamal numuneleri için hem havlı yüzey hem de havsız yüzeyde ayrı ayrı; diğer numuneler için ise sadece tek yüzde ölçüm yapılmıştır.

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

3.1. Gramaj ve sıklık değişimi sonuçları (Weight and density change results)

Havlü ve peştamal numunelerinin gramaj ve sıklık değişimi sonuçları Tablo 3'te verilmiştir. Yıkama işlemlerinin havlü ve peştamallarda gramaj ve sıklık açısından artışa neden olduğu belirlenmiştir ve bu durum daha önceki çalışmaları da doğrulamıştır [18, 19]. Gramaj, yıkama tekrar sayısının artmasına paralel olarak artış göstermiştir. Yıkama yöntemleri açısından ise önemli sayılabilecek bir farklılık gözlenmemiştir. Sıklık değişimine bakıldığında 10. ve 20. yıkama sonrası değerler birbirinin tamamen aynısı olduğundan yıkama tekrar sayısının sıklık açısından etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Diğer taraftan, yıkama yönteminin önemli bir fark oluşturduğu gözlenmiştir. Buna göre yumuşatıcısız yıkamalarda sıklık artışı hem deterjan hem yumuşatıcı kullanılan yıkamalara göre daha fazla olmaktadır.

3.2. Sıvı emme ve sıvı transfer test sonuçları (Liquid wicking and liquid transfer test results)

3.2.1. Dikey kılcal emicilik testi sonuçları (Vertical capillary absorbcency test results)

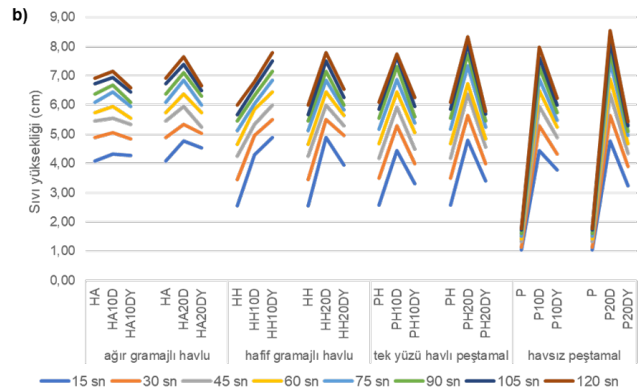
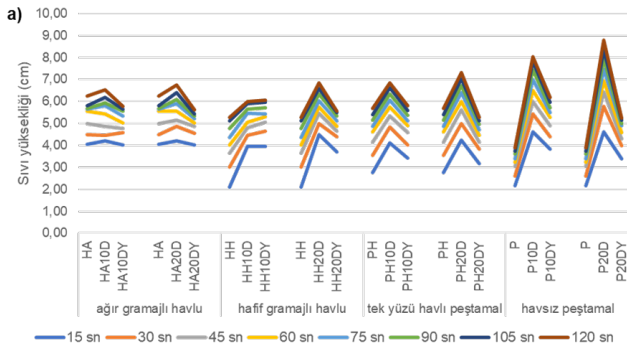
Havlü ve peştamal numunelerinin dikey kılcal emicilik test sonuçları Tablo 4'te, grafiksel gösterimleri ise Şekil 1'de verilmiştir. Yapılan test sonucunda, 120 sn sonundaki değerlere bakıldığında maksimum sıvı yüksekliğinin ağır havlü için atkı yönünde 6,75 cm, çözgü yönünde 7,65 cm; hafif havlü için atkı yönünde 6,85 cm, çözgü yönünde 7,80 cm; havlü peştamal için atkı yönünde 7,30 cm, çözgü yönünde 8,33 cm; havsız peştamal için atkı yönünde 8,78 cm, çözgü yönünde 8,55 cm olduğu belirlenmiştir. Atkı ve çözgü yönü açısından değerlendirildiğinde havsız peştamal haricindeki tüm numunelerde çözgü yönündeki sıvı emiliminin atkı yönüne göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Havsız peştamalda ise atkı ve çözgü yönünde sıvı emilim yüksekliklerinin birbirine yakın olduğu gözlenmiş, bu durum kumaşın atkı-çözgü sıklığı itibarı ile dengeli olması ve havsız yapıda olmasına bağlanmıştır. Yıkama yöntemi açısından değerlendirildiğinde yumuşatıcısız yıkamalarda sıvı emilimi hem deterjan hem yumuşatıcı kullanılan yıkamalara göre daha fazla olmaktadır. Bu durum da yumuşatıcının lif yüzeyinde hidrofobik bariyer oluşturduğunu ve sıvı emilimini azalttığını doğrulamaktadır. Yıkama yapılmamış numunelerde ise havsız peştamalin en düşük değerlere sahip olduğu gözlenmiştir. Bu durum da daha önceki çalışmalarda da belirtildiği üzere hav yapısının su emicilik hızını artırıcı bir etkisinin olmasına bağlanmıştır [5, 17, 18, 26, 27]. Havsız peştamallarda yumuşatıcı kullanılmadan yapılan yıkama tekrar sayısının artmasının sıvı emilim yüksekliğini olumlu yönde etkilediği, yumuşatıcı kulla-

Tablo 3. Havlü ve peştamal numunelerinin gramaj ve sıklık değişimi sonuçları (Weight and density change results of towel and loincloth samples).

Numune Kodu	Gramaj (g/m ²)	Gramaj Yüzde Değişimi (%)	Sıklık			Toplam Sıklık Artışı (%)
			Atkı (tel/cm)	Çözgü (tel/cm)	(tel/cm ²)	
HA	501,6	-	18	28	46	-
HA10D	533,2	6	20	29	49	7
HA10DY	543,6	8	19	28	47	2
HA20D	558,0	11	20	29	49	7
HA20DY	552,4	10	19	28	47	2
HH	387,6	-	16	28	44	-
HH10D	451,2	16	19	29	48	9
HH10DY	437,2	13	17	29	46	5
HH20D	488,4	26	19	29	48	9
HH20DY	511,6	32	17	29	46	5
PH	240,4	-	18	22	40	-
PH10D	270,0	12	20	24	44	10
PH10DY	264,4	10	19	23	42	5
PH20D	272,0	13	20	24	44	10
PH20DY	278,8	16	19	23	42	5
P	190,0	-	30	34	64	-
P10D	228,4	20	36	40	76	19
P10DY	241,6	27	34	38	72	13
P20D	243,2	28	36	40	76	19
P20DY	239,2	26	34	38	72	13

Tablo 4. Havlu ve peştamal numunelerinin dikey kılcal emicilik test sonuçları (Vertical capillary absorbcency test results of towel and loincloth samples).

Numune kodu	Numune yönü	Sıvının yükselme miktarı (cm)									
		0	15	30	45	60	75	90	105	120	
HA	Çözücü	1,00	4,08	4,88	5,45	5,75	6,10	6,38	6,73	6,93	
	Atkı	1,00	4,05	4,50	5,00	5,55	5,65	5,68	5,80	6,25	
HA10D	Çözücü	1,00	4,33	5,05	5,55	5,95	6,45	6,68	6,95	7,15	
	Atkı	1,00	4,20	4,45	4,85	5,43	5,80	5,93	6,18	6,53	
HA10DY	Çözücü	1,00	4,28	4,85	5,35	5,55	5,95	6,10	6,45	6,60	
	Atkı	1,00	4,00	4,58	4,78	5,03	5,35	5,55	5,65	5,78	
HA20D	Çözücü	1,00	4,78	5,33	5,95	6,38	6,85	7,10	7,38	7,65	
	Atkı	1,00	4,20	4,85	5,15	5,55	5,90	6,08	6,40	6,75	
HA20DY	Çözücü	1,00	4,53	5,03	5,25	5,75	6,00	6,3	6,5	6,65	
	Atkı	1,00	4,00	4,55	4,85	5,03	5,20	5,35	5,43	5,63	
HH	Çözücü	1,00	2,55	3,45	4,25	4,65	5,13	5,45	5,68	6,00	
	Atkı	1,00	2,10	3,00	3,65	4,00	4,35	4,78	5,10	5,28	
HH10D	Çözücü	1,00	4,30	4,95	5,35	5,85	6,05	6,33	6,60	6,80	
	Atkı	1,00	3,95	4,45	4,80	5,05	5,45	5,65	5,90	6,00	
HH10DY	Çözücü	1,00	3,95	4,95	5,30	5,65	5,83	6,00	6,25	6,55	
	Atkı	1,00	3,95	4,65	5,05	5,30	5,43	5,70	5,95	6,05	
HH20D	Çözücü	1,00	4,88	5,50	6,00	6,45	6,85	7,15	7,50	7,80	
	Atkı	1,00	4,48	5,00	5,45	5,75	6,03	6,35	6,58	6,85	
HH20DY	Çözücü	1,00	4,40	5,10	5,45	5,88	6,15	6,30	6,48	6,63	
	Atkı	1,00	3,70	4,40	4,65	4,85	5,10	5,35	5,50	5,55	
PH	Çözücü	1,00	2,58	3,50	4,18	4,68	5,18	5,55	5,85	6,10	
	Atkı	1,00	2,75	3,55	4,13	4,60	4,85	5,15	5,40	5,68	
PH10D	Çözücü	1,00	4,45	5,30	5,93	6,45	6,88	7,33	7,65	7,75	
	Atkı	1,00	4,10	4,83	5,33	5,73	6,05	6,35	6,63	6,85	
PH10DY	Çözücü	1,00	3,30	4,00	4,48	5,05	5,38	5,60	5,95	6,25	
	Atkı	1,00	3,43	4,00	4,58	4,90	5,10	5,38	5,60	5,80	
PH20D	Çözücü	1,00	4,80	5,65	6,38	6,73	7,35	7,75	8,08	8,33	
	Atkı	1,00	4,25	4,98	5,63	6,00	6,40	6,73	7,03	7,30	
PH20DY	Çözücü	1,00	3,40	4,00	4,55	4,85	5,25	5,45	5,70	5,78	
	Atkı	1,00	3,18	3,83	4,13	4,45	4,70	4,95	5,13	5,28	
P	Çözücü	1,00	1,05	1,15	1,33	1,43	1,52	1,60	1,73	1,78	
	Atkı	1,00	2,15	2,60	3,05	3,23	3,40	3,60	3,73	3,88	
P10D	Çözücü	1,00	4,45	5,30	5,95	6,50	6,90	7,30	7,63	7,98	
	Atkı	1,00	4,60	5,43	6,00	6,50	7,00	7,45	7,83	8,03	
P10DY	Çözücü	1,00	3,78	4,33	4,88	5,25	5,48	5,75	6,00	6,23	
	Atkı	1,00	3,83	4,40	4,90	5,28	5,50	5,70	5,95	6,18	
P20D	Çözücü	1,00	4,78	5,65	6,38	6,90	7,48	7,83	8,20	8,55	
	Atkı	1,00	4,60	5,78	6,43	6,95	7,48	7,95	8,35	8,78	
P20DY	Çözücü	1,00	3,23	3,90	4,35	4,68	4,95	5,10	5,30	5,43	
	Atkı	1,00	3,38	3,98	4,30	4,58	4,88	4,98	5,15	5,25	

**Şekil 1.** Atkı yönünde (a) ve çözgü yönünde (b) havlu ve peştamal numunelerinin sıvı emilim yükseklikleri (Liquid wicking heights of towel and loincloth samples on weft direction (a) and warp direction (b)).

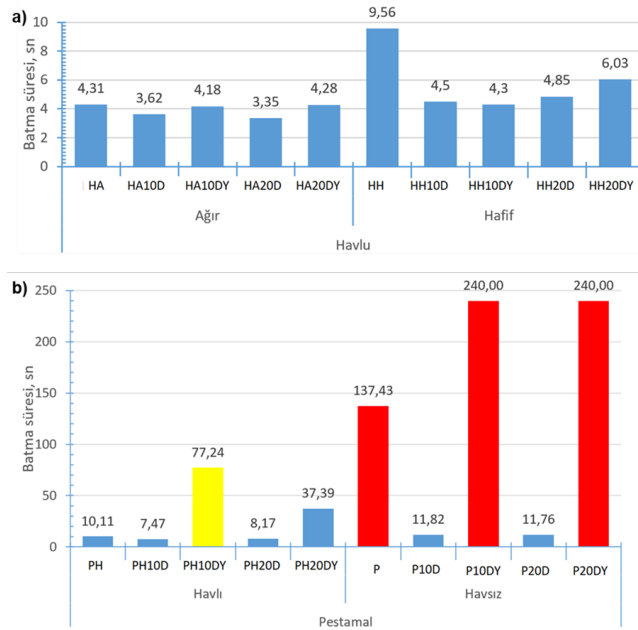
nımının ise 10. yıkamadan sonra sıvı emilim yüksekliğini olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Yumuşatıcı

kullanımının emilim gerçekleşen yüzeyler üzerinde yarattığı film kaplama etkisi nedeniyle tüm havlu ve peş-

tamal numunelerinde yıkama tekrar sayısının artması ile sıvı emilimi üzerinde olumsuz etkiye neden olduğu gözlenmiştir.

3.2.2. Batma testi sonuçları (Sinking test results)

Havlu ve peştamal numunelerinin batma testi sonuçları Şekil 2'de verilmiştir. Batma testi sonucu yıkama öncesi havlu numunelerinin batma sürelerinin yıkama yapılmış numunelerden daha yüksek çıktığı görülmüştür. Bu da tekrarlı yıkama işlemlerinin lif kesitinde zamanla şişmeye neden olmasına ve liflerin daha fazla su çektiğinden daha kısa sürede batmasına bağlanmıştır. Ancak peştamal numunelerinde bu durum sadece deterjan kullanılarak yapılan yıkamalarda gözlenmiş, yumuşatıcı yıkamalarda ise tam tersi sonuçlar elde edilmiştir. Havlu ve peştamal numunelerinin yıkama öncesi sonuçları birbiri ile kıyaslandığında hav yapısının önemli bir fark oluşturduğu ve havsız peştamalin diğer numunelerden çok daha uzun sürede (137,43 sn) battığı gözlenmiştir. Hav yapısının yüzeyde ağırlık oluşturarak ve zemin ile hav arasında suyu hapsederek batma süresini kısalttığı anlaşılmıştır. Hav yapısının suyun emilme hızını arttırdığı ve yüzeyde daha fazla tutulmasına neden olduğu daha önceki çalışmalarda da belirtilmiştir [5, 17, 18, 27]. Batma testi sonucu havlu grubu numunelerin batması için en uzun süre 9,56 sn olarak belirlenirken peştamal grubu numuneler için ise bu değer 240 saniyeye kadar çıktığı görülmüştür. Özellikle hem deterjan hem yumuşatıcı kullanılarak yapılan yıkamalarda batma süreci oldukça uzamaktadır. Bu durum da yine yumuşatıcının lif yüzeyinde hidrofobik bariyer oluşturarak tekstil yüzeyinin suyu almasına ve ıslanmasına engel olmasına bağlanmıştır. Benzer durum daha önceki bir çalışmada da gözlenmiştir [18].

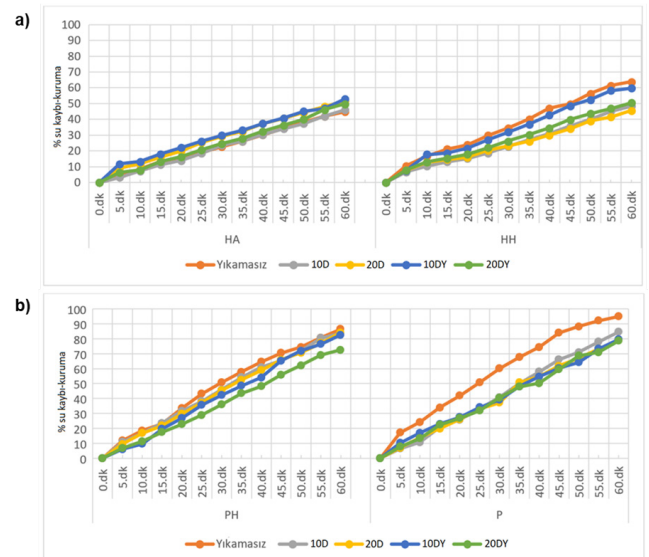


Şekil 2. Havlu (a) ve peştamal (b) numunelerinin batma testi sonuçları (Sinking test results of towel (a) and loincloth (b) samples).

3.2.3. Kuruma hızı testi sonuçları (Drying speed test results)

Havlu ve peştamal numunelerinin kuruma hızı testi sonuçları Şekil 3'te, 60 dk sonunda numunelerde kalan nihai nem yüzdeleri ise Tablo 5'te verilmiştir.

Kuruma hızı testi sonucu havlu grubu numunelerin bir saat sonundaki kuruma hızı en fazla %64 kalan nem miktarı %36 iken peştamal grubu numuneler için ise kuruma hızının %95'e kadar çıktığı ve kalan nem miktarının %5'e kadar düştüğü görülmüştür. Havlu numunelerinin peştamal numunelerine göre geç kuruması ağır gramajlı olmalarına ve hav yapılarının yoğun olmasına bağlanmıştır. Havlı yüzeylerde zemin ile hav arasında suyun hapsedilmesi ve hav yoğunluğu arttıkça tutulan su miktarının da artması nedeniyle su yüzeye daha geç ulaşmakta ve daha yavaş buharlaşmaktadır [5, 18]. Yıkama yöntemi açısından değerlendirilince,



Şekil 3. a) Ağır gramajlı (solda) ve hafif gramajlı (sağda) havlu numunelerinin kuruma yüzdeleri. b) Havlı (solda) ve havsız (sağda) peştamal numunelerinin kuruma yüzdeleri. (a) Drying percentages of heavy weight (left) and light weight (right) towel samples. b) Drying percentages of one side piled (left) and non-piled (right) loincloth samples).

Tablo 5. 60 dk sonunda numunelerde kalan nem yüzdeleri (Moisture percentages of the samples after 60 min).

Havlu		Peştamal	
Numune kodu	Nihai nem yüzdesi (%)	Numune kodu	Nihai nem yüzdesi (%)
HA	55	PH	14
HA10D	54	PH10D	17
HA10DY	48	PH10DY	16
HA20D	52	PH20D	18
HA20DY	50	PH20DY	19
HH	36	P	5
HH10D	52	P10D	15
HH10DY	49	P10DY	16
HH20D	53	P20D	17
HH20DY	50	P20DY	17

dirildiğinde havluların tekrarlı yıkama işlemlerinde yumuşatıcısız yıkamaların yumuşatıcı ilaveli yıkamalara göre daha yavaş kurduğu tespit edilmiştir. Bu durum da yine yumuşatıcının lif yüzeyinde hidrofobik bariyer oluşturmaya bağlanmıştır. Diğer taraftan peştamal numunelerinde tüm numunelerde kuruma yüzdeleri oldukça iyi ve birbirine yakın çıktığından yıkama yöntemi açısından önemli bir farklılık tespit edilememiştir. Tüm numunelerin kuruma hızı sonuçlarına genel olarak bakıldığında ağır gramajlı havlu haricinde tüm numune gruplarında hiç yıkanmamış numunelerin kuruma yüzde değerlerinin en yüksek; nihai nem yüzdesi değerlerinin en düşük olduğu anlaşılmıştır. Bu durum da batma testi sonuçlarında olduğu gibi tekrarlı yıkama işlemlerinin lif kesitinde zamanla şişmeye neden olmasına ve liflerin daha fazla su tutmasına bağlanmıştır. Dikey kılcal emicilik, batma testi ve kuruma hızı sonuçları birbirleriyle ilişkilendirildiklerinde birbirlerini doğrular nitelikte oldukları sonucuna varılmıştır.

3.3. Yırtılma mukavemeti testi sonuçları (Tear strength test results)

Havlü ve peştamal numunelerinin yırtılma mukavemeti testi sonuçları Tablo 6'da, grafiksel gösterimleri ise Şekil 4'de verilmiştir. Havlü ve peştamal numunelerinin çoğunluğunda çözgü yönündeki yırtılma mukavemeti değerlerinin atkı yönüne göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Havlü numunelerinin yırtılma mukavemeti değerleri peştamal numuneleri ile kıyaslandığında havlü numunelerinin peştamal numunelerine göre daha düşük değerlere sahip olduğu görülmüştür. Yıkama yöntemi açısından kıyaslandığında yumuşatıcı ilaveli yıkamaların yumuşatıcısız yıkamalara göre daha iyi yırtılma mukavemeti değerleri verdiği hatta bazı numunelerde yıkanmamış numunelere nazaran arttırdığı görülmüştür. Bu artışın nedeni yumuşatıcı ilaveli yıkamalarda kumaş üzerindeki sıklık değişiminin deterjanlı yıkamalara göre daha az olması ve bu sebeple ipliklerin kumaş içerisinde yumuşatıcısız yıkamalara göre daha fazla kayarak grup oluşturmalarıdır. Bu oluşan gruplar kuvvete karşı olan direnci arttırdığı için yırtılma mukavemeti değerlerini arttırmıştır. Yine aynı sebeple yumuşatıcı ilaveli yıkanmış numunelerde ipliklerin yığılarak kumaşın sündüğü (kopmadan uzadığı) ve yırtılma işleminin olması gereken şekilde gerçekleşmediği görülmüştür. Diğer taraftan yıkama tekrar sayısının artmasıyla yırtılma mukavemetinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum, daha önce belirtildiği gibi 10. ve 20. yıkama sonunda sıklık değişiminin olmamasına bağlanmıştır. Sıklık artışı, numune boyutlarının küçülmesine ve yırtılma mukavemetinin düşmesine neden olduğundan tekstil ürününün kullanım ömrünü azaltmaktadır. Yumuşatıcı kullanılması bu artış azaltmada önemli bir avantaj olup, bu durum yumuşatıcıların lif yüzeyini kaplayarak liflerin birbirine yaklaşmasını engellemesine bağlanmıştır.

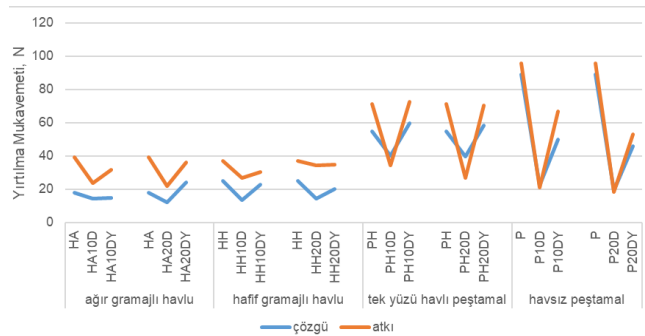
3.4. Beyazlık indeksi ölçüm sonuçları (Whiteness index results)

Havlü ve peştamal numunelerinin beyazlık indeksi

ölçüm sonuçları Tablo 7'de, grafiksel gösterimleri ise Şekil 5'de verilmiştir. Havlü peştamalda ön, havlü; arka, havsüz yüzü ifade etmektedir. Beyazlık indeksi ölçümü sonucunda tüm numunelerin yumuşatıcısız yıkamalarında Stensby değeri yıkanmamış hallerinden yüksek

Tablo 6. Havlü ve peştamal numunelerinin yırtılma mukavemeti testi sonuçları (Tear strength test results of towel and lincloth samples).

Numune yönü	Numune kodu	Yırtılma mukavemeti (N/mm ²)	Numune kodu	Yırtılma mukavemeti (N/mm ²)
Çözgü	HA	18,03	PH	54,70
		39,41		71,30
Çözgü	HA10D	14,39	PH10D	40,15
		23,84		34,60
Çözgü	HA10DY	14,74	PH10DY	59,80
		31,78		72,80
Çözgü	HA20D	12,15	PH20D	39,70
		21,92		27,01
Çözgü	HA20DY	24,39	PH20DY	58,60
		36,29		70,30
Çözgü	HH	24,96	P	89,00
		37,08		95,60
Çözgü	HH10D	13,58	P10D	22,38
		27,06		21,29
Çözgü	HH10DY	22,87	P10DY	50,10
		30,53		67,00
Çözgü	HH20D	14,51	P20D	19,38
		34,29		18,38
Çözgü	HH20DY	20,21	P20DY	46,19
		34,67		53,10



Şekil 4. Havlü ve peştamal numunelerinin yırtılma mukavemeti testi sonuçları (Tear strength test results of towel and lincloth samples).

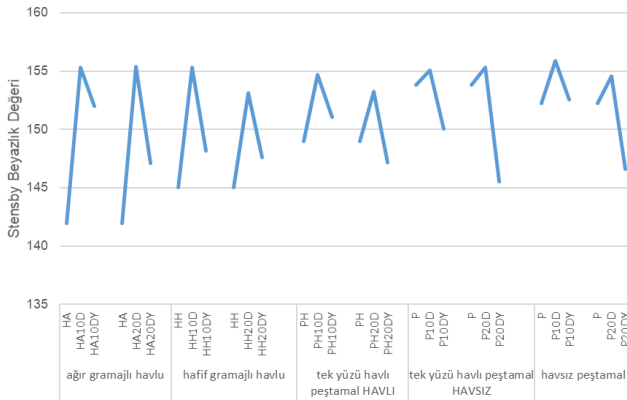
çıkış ve daha beyaz olduğu görülmüştür. Bu da yıkama işleminde kullanılan deterjanın bor ve oksijen bazlı ağartıcı içeriği sayesinde iyi bir yıkama ve temizleme etkisi olduğunu kanıtlamıştır. Ancak yumuşatıcı ilaveli yıkamalarda nispeten daha düşük beyazlık değerleri elde edilmiş ve yumuşatıcının katyonik yapısı nedeniyle deterjanın ağartıcı etkisini biraz düşürdüğü anlaşılmıştır. Bu durum daha önceki çalışmalarda da belirtilmiştir [6, 15, 16].

4. Sonuçlar (Conclusions)

Havlü ve peştamal kumaşlar ev, otel, hamam, sauna, spor ve güzellik merkezleri gibi alanlarda sıkça kullanılan ve pek çok kez yıkanan tekstil ürünleridir. Yıkama işlemlerinde deterjan ve yumuşatıcı başta olmak üzere çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Ancak bu maddelerin temizleyici etkilerinin yanı sıra çevre ve

Tablo 7. Havlu ve peştamal numunelerinin beyazlık indeksi ölçüm sonuçları (Whiteness index results of towel and loincloth samples).

Numune Kodu	Stensby	Numune Kodu		Stensby	
Havlü		Peştamal			
HA	141,97	PH-Ön	PH-Arka	149	153,83
HA10D	155,32	PH10D-Ön	PH10D-Arka	154,67	155,05
HA10DY	151,97	PH10DY-Ön	PH10DY-Arka	151,04	150,04
HA20D	155,36	PH20D-Ön	PH20D-Arka	153,26	155,33
HA20DY	147,12	PH20DY-Ön	PH20DY-Arka	147,17	145,55
HH	145,05	P		152,24	
HH10D	155,32	P10D		155,88	
HH10DY	148,17	P10DY		152,57	
HH20D	153,11	P20D		154,57	
HH20DY	147,60	P20DY		146,62	



şekil 5. Havlu ve peştamal numunelerinin beyazlık indeksi ölçüm sonuçları (Whiteness index results of towel and loincloth samples).

insan sağlığına zararlı olmaması ve tekstil ürünlerinin görünüm, dayanım, tutum gibi özelliklerini olumsuz etkilememesi de gereklidir. Bu nedenle bu çalışmada çevre dostu bor içerikli deterjan ve hassas ciltlere uygun yumuşatıcı seçilmiş ve iki tip havlu ve iki tip peştamal kumaşı bu ürünlerle dört farklı yıkama yöntemiyle yıkanmıştır. Numunelerin gramaj ve sıklık değişimleri, sıvı emme ve sıvı transfer özellikleri, yırtılma mukavemetleri ve beyazlık indeksleri yıkama öncesi numunelerle karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Çalışma sonucunda, bor içerikli deterjanın havlu ve peştamal numunelerinin beyazlık derecesinde artış sağlaması sayesinde bu ürünler açısından iyi bir yıkama ve temizleme etkisinin olduğu ancak yumuşatıcı ile birlikte kullanıldığında bu etkinin biraz azaldığı görülmüştür.

Yıkama yöntemleri açısından karşılaştırma yapıldığında, havlu ve peştamal numunelerinin beyazlık derecesini biraz düşürmesine rağmen yırtılma mukavemetinin daha iyi olması ve aşırı ıslanmama sayesinde ürünlerin hızlı kuruması gibi avantajlarının olması nedeniyle deterjanın yumuşatıcı ile birlikte kullanılmasının daha iyi olduğu anlaşılmıştır. Tekstil ürünleri açısından kıyaslama yapıldığında ise hav yapısının ağırlık artışına, suyu hapsederek ürünün geç kurumasına, daha düşük yırtılma mukavemetine ve daha az beyazlık derecesine neden olduğu belirlendiğinden havsız peştamal ürününün diğerlerine göre daha kullanışlı olduğu sonucuna varılmıştır. Yapılan bu çalışmanın hem havlu ve peştamal üreticileri hem de kullanıcılarına bu ürünlerin yapısal farklılıklarına bağlı olarak yıkama sonrası fiziksel özelliklerinin değişimleri, yıkama ürünlerinin çevresel özellikleri ve farklı yıkama yöntemlerinin ürün kalitesine etkileri gibi konularda bilimsel bir farkındalık kazandırması bakımından faydalı olacağı ve benzer konularda gelecekte yapılacak çalışmalara ışık tutacağı düşünölmektedir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma 2019 FEBE 037 numaralı yüksek lisans tez projesi kapsamında Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar (References)

- [1] Bozgeyik, K. (1991). *A qualitative investigation about towels* [M. Sc. thesis, Ege University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 16010).
- [2] Zervent Ünal, B. (2007). *Optimization of the production parameters and performance properties of woven towels* [Ph. D. thesis, Çukurova University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 200282).
- [3] Uyanık, S., Ünal, B. Z., & Çelik, N. (2013). The effect of pile yarns having different twist types on the towel performance properties. *Cukurova University Journal of the Faculty of Engineering*, 28(1), 101-110.
- [4] Aşkın, S. (2015). *Investigation of performance properties of cotton terry towels* [M. Sc. thesis, Uşak University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 409109).
- [5] Kakde, V., More, H., Magarwadia, B., & Kejkar, V. (2017). Effect of pile density on physical properties of terry towel fabric. *International Journal on Textile Engineering and Processes*, 3(1), 1-3.
- [6] Shinde, T. A., Dhangar, Y., Patil, L. N., & Patil, S. P. (2020). To study the effect of finishing chemicals on physical and chemical properties in terry towel. *Man-Made Textiles in India*, 48(5), 163-167.
- [7] Eren, H.A., Çeven, E. K., Günaydın, G. K., Güler, M.S., & Akdemir, E. (2020). Absorbency and wicking properties of terry towel weaving fabrics. *IIIrd International Conference, Contemporary Trends and Innovations in the Textile Industry*, Belgrade, Serbia, 17-18th September, 24-31.
- [8] Susurluk, G., Türker, E., & İkiz, Y. (2021). Effect on

- bending rigidity of towel samples with different fiber content. *The Online Journal of Science and Technology*, 11(1), 17-21.
- [9] Keskin, R., Palamutçu, S., & Kara, S. (2014). Absorbency characteristics of peshtamals: traditional Turkish woven clothes. *Annals of the University of Oradea Fascicle of Textiles, Leatherwork*, 1(8), 41-46.
- [10] Begiç, H. N., & Öz, C. (2019). Pestamal weavings used in Trabzon and its surroundings and their application in contemporary designs. *The Black Sea Journal of Social Sciences*, 11(21), 475-492.
- [11] Buyukakinci, B. Y., Sökmen, N., & Bayender, B. (2016). Effect of sodium borohydride on microwave assisted reductive cleaning of dyed polyester fabrics. *Asian Journal of Chemistry*, 28(12), 2752-2754.
- [12] Buyukakinci, B. Y., & Yılmaz, A. (2017). Investigation of boric acid and sodium borate effect on flame retardancy of cotton and polyester fabrics. *Asian Journal of Chemistry*, 29(4), 893-895.
- [13] Tavčer, P. F. (2020). Influence of bleach activators in removing different soils from cotton fabric. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 3(141), 74-78.
- [14] Gürü, M., Güngör, G., Aydın, D. Y., & Çakanyıldırım, Ç. (2021). Calcium fluoroborate synthesis, determination of kinetics and flame retardant properties. *Journal of Boron*, 6(3), 326-331.
- [15] Nostadt, K., & Zyschka, R. (1997). Softeners in the textile finishing industry. *Colourage*, 44, 53-58.
- [16] Başığit, Z. Ö. (2017). Researches on Science and Art in 21st Century Turkey. *Functional Finishing For Textiles* (pp. 2297-2309). Gece Publishing. ISBN 978-605-288-062-3.
- [17] Zervent, B. (2002). *Towel production and investigation of the parameters that affect the product quality* [M. Sc. thesis, Çukurova University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 119839).
- [18] Zervent, B., & Koç, E. (2006). An experimental approach on the performance of towels-Part II. Degree of hydrophilicity and dimensional variation. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 14(2), 64-70.
- [19] Frontczak-Wasiak, I., & Snyderski, M. (2004). Use properties of terry woven fabrics. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 12(1), 40-44.
- [20] Yıldırım, F. F., Gelgeç, E., Deniz, A. C., Çörekçiöğlü, M. & Palamutçu, S. (2018). The comparison of quick drying characteristics of light-weight warp knitted towels. *Soma Vocational School Technical Sciences Journal*, 2(26), 45-54.
- [21] Ala, D. M. (2021). An experimental study on selected performance properties of 100% cotton terry fabrics. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 31(1), 43-52.
- [22] Koç, E., & Zervent, B. (2006). An experimental approach on the performance of towels-Part I. Bending resistance or softness analysis. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 14(1), 39-46.
- [23] Ünal, B. Z., & Yılönü, S. (2018). Investigate the effect of repeated washing on softness properties of towel produced with core yarn. *World Journal of Multidisciplinary Research*, 2, 7-24.
- [24] Yuriko, K., Sachiko, S., & Hiroko, Y. (2019). Tactile feel of washed towels and their compression and surface properties. *Journal of Textile Engineering*, 65(6), 97-103.
- [25] Ala, D. M., & İkiz, Y. (2017). Subjective and objective evaluations of terry fabrics: Effects of structural parameters and repeated laundering. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 27(4), 361-365.
- [26] Krishnakumar, V., & Gokarneshan, N. (2019). Functional properties of terry towels. *Current Trends in Fashion Technology & Textile Engineering*, 5(1), 1-4.
- [27] Öner, E. (2008). *A research about comfort properties of woven fabrics* [M. Sc. thesis, Pamukkale University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 245800).



BOR DERGİSİ

JOURNAL OF BORON

<https://dergipark.org.tr/boron>



Genipin ile çapraz bağlı bor katkılı polisakkarit kompleks sentezi ve karakterizasyonu

Elif Ant Bursali ^{1,*}

¹Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, İzmir, 35390 Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

İlk gönderi 28 Mayıs 2021

Kabul 8 Ekim 2021

Online 31 Aralık 2021

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.944413

Anahtar kelimeler:

Bor

Çapraz bağlama

Genipin

Nişasta

ÖZET

Çevre dostu, yenilenebilir, biyobozunur, oldukça ucuz malzemeler olan doğal polisakkaritlerin performans özellikleri çapraz bağlanma ve hidrofobik süstitüsyon gibi bazı kimyasal modifikasyonlar ile iyileştirilebilir. Çapraz bağlanma ile ardışık polisakkarit zincirlerinde rastgele bölgelerde molekül içi ve moleküller arası eter ve ester bağları oluşur. Böylece elde edilen malzemelerin asidik ortama ve ısıya karşı dirençleri artarken, viskozite ve çözünürlükleri azalır. Gardenya meyve özünde bulunan ve doğal bir bileşik olan genipin toksik özellik göstermediği için çapraz bağlayıcı olarak tercih edilmektedir. Bu çalışmanın amacı, genipin ile çapraz bağlanarak modifiye edilmiş nişasta ve modifiye edilmemiş nişastanın bor katkılı komplekslerinin hazırlanması ve karakterizasyonlarının yapılmasıdır. Bu amaçla taramalı elektron mikroskopu, X-ışınları kırınımı, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, termogravimetrik analiz yöntemleri kullanılmış ve elde edilen toz halindeki kompleksler için çözünürlük testleri de gerçekleştirilmiştir.

Synthesis and characterization of boron doped polysaccharide complex cross-linked by genipin

ARTICLE INFO

Article History:

Received May 28, 2021

Accepted October 8, 2021

Available online December 31, 2021

Research Article

DOI: 10.30728/boron.944413

Keywords:

Boron

Crosslinking

Genipin

Starch

ABSTRACT

Performance properties of natural polysaccharides which are environmentally friendly, renewable, biodegradable, fairly inexpensive, can be altered by some chemical modifications such as crosslinking and hydrophobic substitution. Intramolecular and intermolecular ether and ester bonds at random sites in sequential polysaccharide chains are formed with crosslinking. Thus, while the resistance of obtained materials against acidic environment and heat increase, their viscosity and solubility decrease. Genipin, a natural compound found in the Gardenia fruit extract, is preferred as a cross linker because it is non-toxic. Aim of this study is preparation and characterization of boron-doped complexes of unmodified starch and starch modified by crosslinking with genipin. For this purpose, scanning electron microscope, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis methods have been used and solubility tests have been also performed for the obtained powder complexes.

1. Giriş (Introduction)

Polisakkaritler, biyolojik olarak parçalanabilir yani doğada birikimi güç olan bileşiklerdir ve çeşitli alanlardaki kullanımları çevrenin korunmasında önemli bir rol oynayabilir [1]. Yenilenebilir, biyobozunur, bol miktarda bulunan, nispeten ucuz bir malzeme olan nişasta suda çözünür bir polisakkarittir ve nişastanın performans özellikleri çapraz bağlanma, hidrofobik yer değiştirme gibi bazı kimyasal modifikasyonlarla düzeltilebilir [2, 3].

Çapraz bağlanmış nişasta, bitişik nişasta zincirlerinin glikoz kalıntıları arasında rastgele yerleşmelerle moleküller arası eter veya ester bağı oluşturma yeteneğindeki bir veya daha fazla çok fonksiyonlu reaktif ile iyileştirilmiş nişastadır [4, 5]. Çapraz bağlı nişastanın özellikleri kullanılan reaktifin kimyasal doğasına, nişasta kaynağına, reaktif derişimine, pH değerine, tepkime zamanı ve sıcaklığa bağlıdır [6, 7]. Çapraz bağlanma, nişasta moleküllerinin rastgele konumlarına molekül-içi ve moleküller-arası bağlanmalar yaparak nişastanın

*Corresponding author: elif.ant@deu.edu.tr

özelliklerini modifiye eden, asidik ortam ve ısıya karşı daha dirençli yapan önemli bir tekniktir [8, 9]. Çapraz bağlanma, su ile nişastanın etkileşimini sınırlama eğilimindedir ve nem ile basınca maruz kalma sırasında nişasta bazlı biyolojik olarak parçalanabilen malzemelerin yapısal bütünlüğünü sağlar [10, 11]. Fosfor oksiklorür (POCl_3) [12], sodyum trimetafosfat (STMP) [13], sodyum tripolifosfat (STPP) [14], epiklorohidrin (EPI) [5], glutaraldehit (GA) [15] gibi çok işlevli kimyasallar, çapraz bağlayıcı olarak yaygın biçimde kullanılır [16-18].

Anti-depresan, antidiyabetik, antikanser, anti-enflamatuar, antibakteriyel bir madde olan genipin, *Genipa americana* ve *Gardenia jasminoides ellis* meyvelerinden geniposide ekstraksiyonu sonrasında *Penicillium nigricans* tarafından β -D-glukozidaz enzimiyle hidrolize edilmesi ile elde edilir. Genipin, çapraz bağlayıcı olarak kullanılabilen doğal bir bileşiktir [19-21]. Genipinin, yaygın kullanılan çapraz bağlayıcılar ile kıyaslandığı birçok çalışma vardır ki bu çalışmalarda genipinin daha düşük sitotoksikite ve daha yüksek biyo uyumluluk gösterdiği ortaya koyulmuştur [22-27].

Bitkiler, hayvanlar ve insanlar için önemli bir mikrobeyin maddesi olan bor, kolay elde edilebilir, ucuz ve düşük toksisiteye sahip bir elementtir. Önerilen bor derişimi, içme ve sulama suları için sırasıyla 0,3 ve 0,75 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ olarak ifade edilebilir [28]. Bor, yaygın kullanım alanının yanı sıra birçok polimere katkı malzemesi olma potansiyeline sahiptir [29-32]. Bor, hidroksil grupları içeren nişasta gibi polisakkaritler ile ester bağı oluşturabilir. Bor-ester bağlarını kullanarak nişasta nanopartikülleri oluşturmak son yıllarda karbonhidrat nanoparçacık araştırmalarına katkı sağlayan bir stratejidir [33, 34]. Bor katkısı nişastanın, mekanik, elektriksel, antibakteriyel, antifungal özellikleri ile termal kararlılık ve esnekliğini iyileştirici rol oynar [29, 35, 36].

Bu çalışmada biyoyoumluluğu yüksek doğal bir bileşik olan genipin ile çapraz bağlanarak modifiye edilmiş nişasta ve bor katkılı çapraz bağlı nişasta komplekslerinin sentezi hedeflenmiştir. Elde edilen kompleksler taramalı elektron mikroskopu (SEM), X-ışınları kırınımı (XRD), fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), termogravimetrik (TG/DTG) analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca, çapraz bağ-

lanma ile birlikte nişastanın çözünürlüğünde bir azalma beklediği için tüm komplekslere çözünürlük testleri uygulanmıştır.

2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

2.1. Malzemeler (Materials)

Patates nişastası (S) (Fluka 85643), borik asit (BA) (Merck 1.00160) ve diğer bütün kimyasal maddeler analitik saflıkta olup ayrıca saflaştırma yapılmamıştır. Tüm deneylerde, nişasta kullanılmadan önce etüvde 2 saat 105°C sıcaklıkta kurutulmuştur.

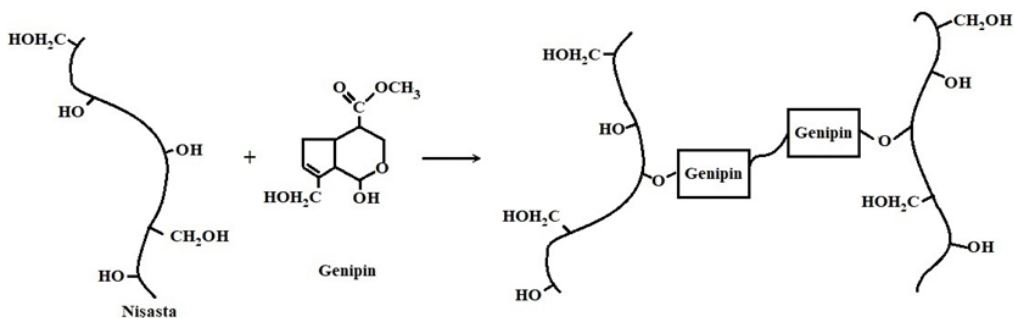
Deneyle sırasında Denver 215 model pH metre, Hildolp MR 3001 model manyetik karıştırıcı, Retsch PM 200 model öğütücü ve Polyscience 9006 model soğutma-ısıtma sirkülasyonlu su banyosu kullanılmıştır.

2.2. Çapraz bağlı polisakkaritin hazırlanması (Preparation of cross-linked polysaccharide)

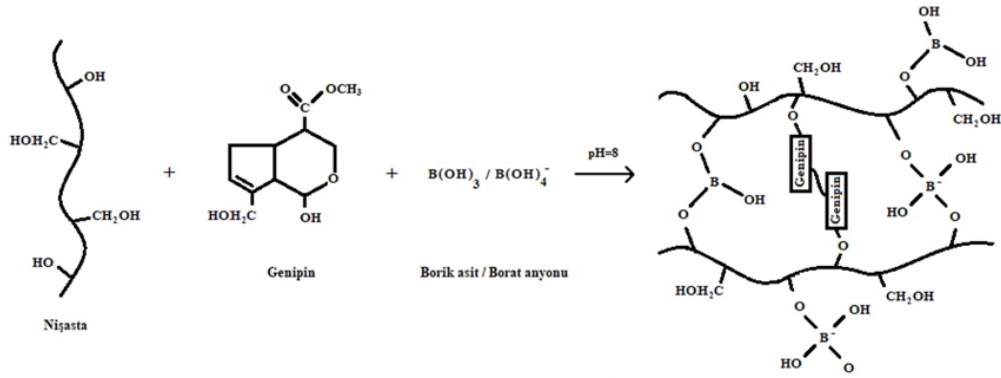
10 g nişasta 20 cm^3 saf su ile karıştırılarak viskoz bir çözelti elde edildi (%50 w/v). Çözelti, 2 mol dm^{-3} NaOH ile $\text{pH}=8$ 'e ayarlandı. Daha sonra 0,25 g genipinin 5 cm^3 alkolde çözünmesiyle hazırlanan çözeltiden $1,334\text{ cm}^3$ genipin çözeltisi, çapraz bağlayıcı olarak viskoz çözeltiye eklendi (Şekil 1). Son karışım 45°C sıcaklıkta, 350 rpm'de 2 saat boyunca karıştırıldı. Ardından karışım diyaliz membran kullanılarak saf su ile yıkandı ve pH kontrolü yapıldıktan sonra diyaliz membrandan üst faz dekante edildi. Elde edilen kompleks (S-GNP) 24 saat vakum etüvde 45°C 'ta kurutuldu ve daha sonra öğütüldü.

2.3. Bor katkılı çapraz bağlı polisakkaritin hazırlanması (Preparation of cross-linked boron doped polysaccharide)

Borik asitteki bor atomu elektron eksikliği olan bir atom olduğu için elektron verebilen herhangi bir gruba karşı çok reaktiftir ve elektron alıcısı işlevi gösterip tetrahedral borat anyonunu oluşturur. $\text{pH}=8$ civarında ortamda $\text{B}(\text{OH})_3$ ve $\text{B}(\text{OH})_4^-$ bulunmaktadır. Bir polialkol olan nişastanın bu gruplar ile ester oluşturma tepkimesi [37] için önerilen mekanizma Şekil 2'de verilmiştir. Yapıya bor katkısı nişastanın hem mekanik



Şekil 1. Nişastanın genipin ile çapraz bağlanması için önerilen tepkime mekanizması (Proposed reaction mechanism for cross linking of starch by genipin).



Şekil 2. Genipin ile çapraz bağlı bor katkılı nişasta sentezi için önerilen tepkime mekanizması (Proposed reaction mechanism for synthesis of boron-doped starch cross-linked by genipin).

hem de termal kararlılığını artırıcı rol oynamaktadır. Bu amaçla, 20 cm³ saf suda 0,075 g BA çözüldü ve bu çözeltiliye 10 g nişasta eklendi. Çözelti, 2 mol dm⁻³ NaOH ile pH=8'e ayarlandı. Daha sonra karışıma %5'lik 1,334 cm³ genipin çözeltisi eklendi ve 45°C sıcaklıkta 750 rpm'de 2 saat karıştırma işlemine devam edildi. Karışım diyaliz membranda saf su ile yıkandı ve pH kontrolü yapıldı. Üst faz dekante edildikten sonra kompleks (S-GNP-BA) 24 saat boyunca vakum etüvde 45°C'ta kurutuldu ve daha sonra öğütüldü.

2.4. Komplekslerin yapı analizi (Structure analysis of complexes)

Komplekslerin karakterize edilmesinde XRD, FTIR, SEM ve TG/DTG yöntemleri kullanıldı. XRD analizleri Rigaku - Rint 2200/PC (Ultima 3) kırınım metresi ile Cu K_α radyasyonu (λ-K_{α1}=1,54 Å) kullanılarak 0,4 derece/dakika tarama hızında 10-40° aralıkta gerçekleştirildi. FTIR analizi için, Perkin-Elmer Spectrum BX-II Model FTIR spektrofotometresi kullanıldı. KBr ile hazırlanan pelletler FTIR spektroskopisi ile 4000-400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında 4 cm⁻¹ çözünürlükte ve 25 tarama yapılarak analiz edildi. SEM analizleri, FEI Quanta FEG 250 SEM Taramalı Elektron Mikroskobu ile yapıldı ve komplekslerin yüzeyleri analiz öncesi altın ile kaplandı. Komplekslerin TG/DTG analizleri, Perkin Elmer Diamond TG/DTG cihazı ile azot atmosferi altında gerçekleştirildi.

2.5. Sentezlenen kompleksler için çözünürlük testleri (Solubility tests for synthesized complexes)

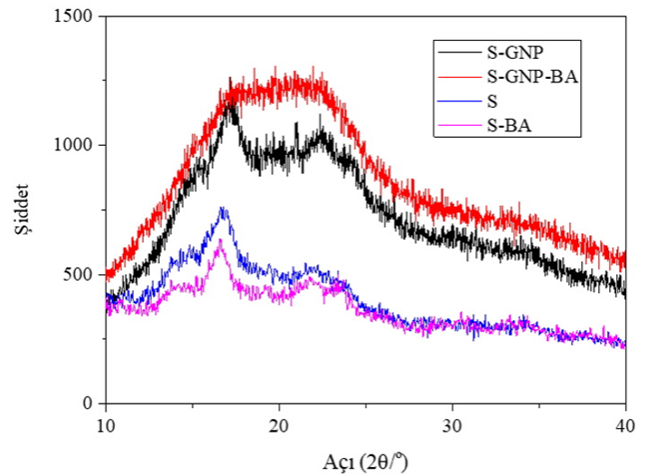
Çapraz bağlanmanın nişastanın çözünürlüğüne etkisini incelemek amacıyla çözünürlük testleri gerçekleştirildi. Sentezlenmiş tüm kompleksler ayrı ayrı yaklaşık 0,1 g tartıldı ve 10 cm³ ultra saf su içeren beherlerde oda sıcaklığında 3 saat, 450 rpm'de karıştırıldı. Daha sonra çözeltiler süzüldü ve katı ürün sabit bir ağırlığa kadar 50°C sıcaklıkta vakum etüvde kurutuldu. Çözünürlük hesabı, Eş. 1'e göre yapıldı. Burada W_i ürünün başlangıç ağırlığı, W_d ise son ağırlığıdır.

$$\% \text{Çözünürlük} = \left[\frac{(W_i - W_d)}{W_i} \right] \cdot 100 \quad (1)$$

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

3.1. XRD analizi (XRD analysis)

Komplekslerin X-ışını kırınım desenleri ve XRD sonuçları Şekil 3 ve Tablo 1'de gösterilmiştir. Hem kimyasal (amiloz ve amilopektin) hem de fiziksel (kristal ve kristal olmayan bölgeler) olarak heterojen olan nişasta granülleri ile bor içerikli ve çapraz bağlı nişasta komplekslerinin XRD kırınım desenleri incelendiğinde, nişastanın kristalliliği ile çapraz bağlı nişastaların kristalliliği arasında oldukça fark olduğu görülmektedir.



Şekil 3. Sentezlenen komplekslerin XRD desenleri (XRD patterns of synthesized complexes).

Tablo 1. Sentezlenen komplekslerin XRD sonuçları (XRD results of synthesized complexes).

Numune	2θ (°)
S	16,7
	22,0
S-BA	16,6
	21,9
	23,5
S-GNP	17,3
	20,9
	22,4
	23,9
S-GNP-BA	17,3-23,0 (yayvan pik)

Yapı temelde amorf hale dönmektedir. BA bağlanmadan önceki nişastanın kristal pik alanıyla BA bağlanmış nişastanın kristal pik alanı da büyük farklılık göstermektedir. BA bu durumda çapraz bağlanmayı artırıp kristallenme etkisini düşüren ve amorf yapıya giden bir çapraz bağlayıcı olarak düşünülebilir.

B tipi kristal yapıya sahip nişastanın $2\theta=17,0^\circ$ ve $2\theta=22,0^\circ$ de gözlenen piklerinin şiddetleri, Şekil 3 ve Tablo 1 deki veriler, literatür ile uyum içerisindedir. Nişastanın kristallik dereceleri ile ilgili çalışmalar literatürlerde verilmektedir. (JCPDS Kart No 43-1858) [38-40]. Diğer taraftan S-BA'da bu piklerin şiddetleri azalırken genipin ile çapraz bağlandığında artmıştır. S-GNP-BA da ise yayvan bir pik haline gelmiştir. Tek kristal piki veren BA'in piklerinin bor içerikli komplekslerde görülmemesinin nedeni literatürde de görüldüğü üzere kompleksleşme sonucu ortamda çok az BA kalması veya hiç kalmaması şeklinde değerlendirilmiştir [41].

3.2. FTIR analizi (FTIR analysis)

Kompleksler için elde edilen FTIR spektrumları Şekil 4'te verilmiştir. Hidrojen bağı yapan hidroksil grupları nedeniyle nişastada 3390 cm^{-1} olarak gözlenen geniş band, S-BA için 3409 cm^{-1} , S-GNP için 3401 cm^{-1} ve S-GNP-BA için 3411 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Nişasta ve diğer tüm bileşiklerde alifatik C-H gerilme titreşimleri 2927 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Nişastanın C-H eğilme titreşimine ait 1372 cm^{-1} görülen bandın şiddeti tüm komplekslerde artış göstermiştir. Nişastanın C-O-C gerilme titreşimleri olan karakteristik absorpsiyon bantları literatürde karşılaştığı gibi $1159-1016\text{ cm}^{-1}$ civarında görülmüştür [42]. S-BA ve S-GNP-BA'nın spektrumlarında gözlenen bandların benzer olduğu ve çapraz bağlanma ile bu bandların frekanslarında artmalar ve kaymalar olduğu gözlenmiştir. BA spektrumunda gözlenen $1500-1100\text{ cm}^{-1}$ 'deki B-O gerilme karakteristik bandları, $900-700\text{ cm}^{-1}$ civarındaki O-B-O bandları ve 650 cm^{-1} civarındaki B-O bozunma bandları sentezlenen S-BA ve S-GNP-BA komplekslerinde

görülmemiştir. Bu sonuç BA ile kompleksleşmenin tam olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

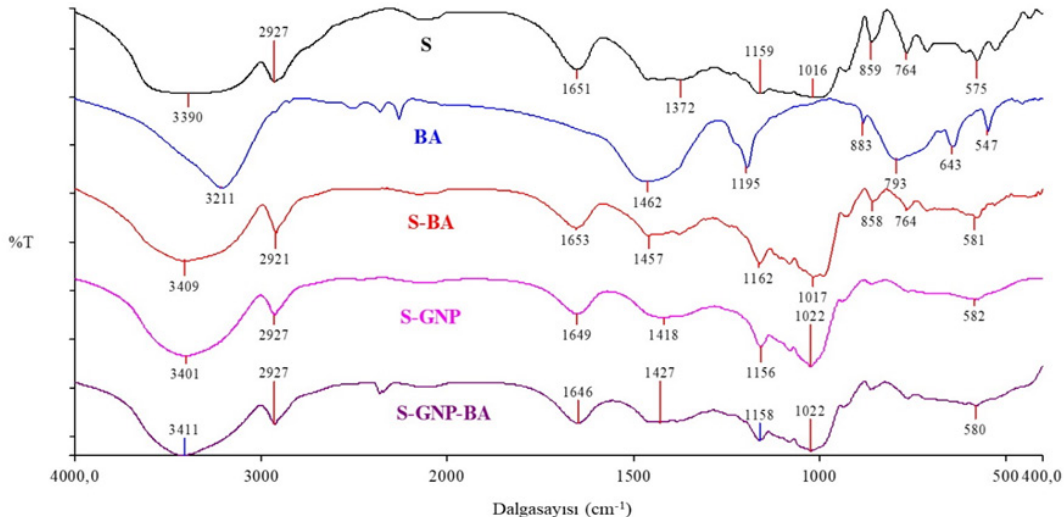
3.3. SEM analizi (SEM analysis)

Nişasta ve elde edilen komplekslere ait SEM görüntüleri Şekil 5'te gösterilmiştir. Nişasta parçacıklarının şekli ve büyüklüğü nişastanın kaynağına bağlıdır. Nişasta parçacıkları kullanılan kaynağa göre $5-100\text{ }\mu\text{m}$ arasında değişkenlik gösterebilir [43]. Komplekslerin SEM görüntülerine bakılarak nişastadaki düzgün, pürüzsüz oval şekilli ve irili-ufaklı kürelerin S-BA kompleksinde BA etkisiyle büyük bir kümeleşme gösterdiği söylenebilir. S-GNP kompleksinde kümeleşmeye rastlanmamakla birlikte kürelerin boyutunda nişastaya göre bir küçülme gözlenirken, S-GNP-BA kompleksinde ise küçük parçacıklar şeklinde ayrılmalar gösteren bir kümeleşme dikkat çekmektedir. Elde edilen sonuçlar, pürüzsüz, oval ya da yuvarlak şekle sahip doğal patates nişastasının granüllerinin çeşitli derişimlerdeki farklı çapraz bağlayıcılar ile etkileştirildiğinde hafif pürüzlü yüzeyler ve boşluklar sergilediğini gösteren literatürdeki çalışmalar ile uyumludur [42, 44, 45].

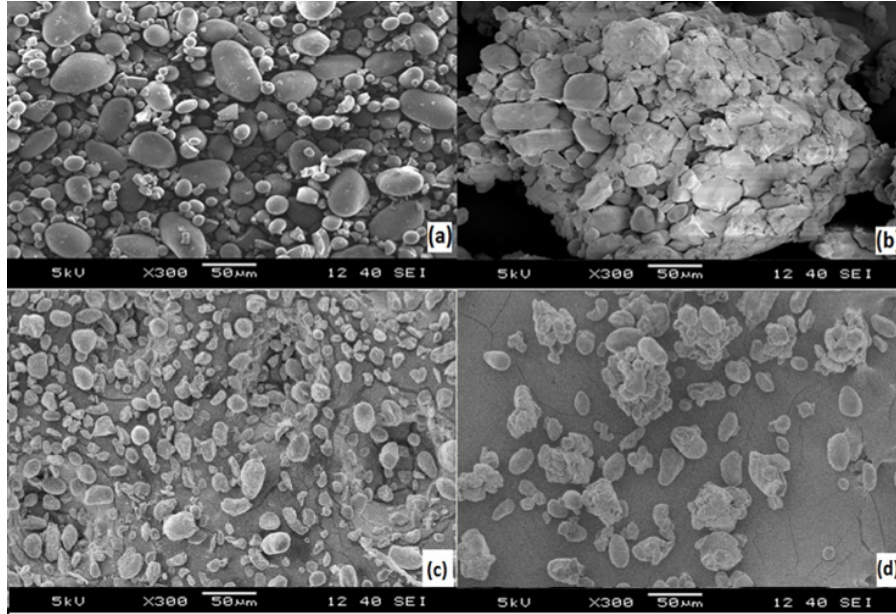
3.4. TG/DTG analizi (TG/DTG analysis)

Komplekslerin termal kararlılığının değerlendirilmesi açısından, elde edilen termogramlar (Şekil 6) ve termogravimetrik analiz verileri (Tablo 2) incelendiğinde nişasta ve diğer tüm toz bileşiklerin iki basamakta bozunma gösterdiği görülmektedir. Birinci basamak tüm nişasta komplekslerinde $55-85^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında adsorplanan suyun buharlaşmasını gösterir ve maksimum %12 kütle kaybını içermektedir. Diğer ayrışma basamakları ise $289-301^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında tüm nişasta, çapraz bağlı ve bor içerikli komplekslerin termal bozunmasına aittir ve maksimum %43-76 kütle kaybı görülmektedir.

Nişastanın 299°C 'ta gerçekleşen ikinci bozunma basamağının S-BA'da 289°C 'ta gerçekleştiği ve BA kat-



Şekil 4. Komplekslerin FTIR spektrumları (FTIR spectra of complexes).

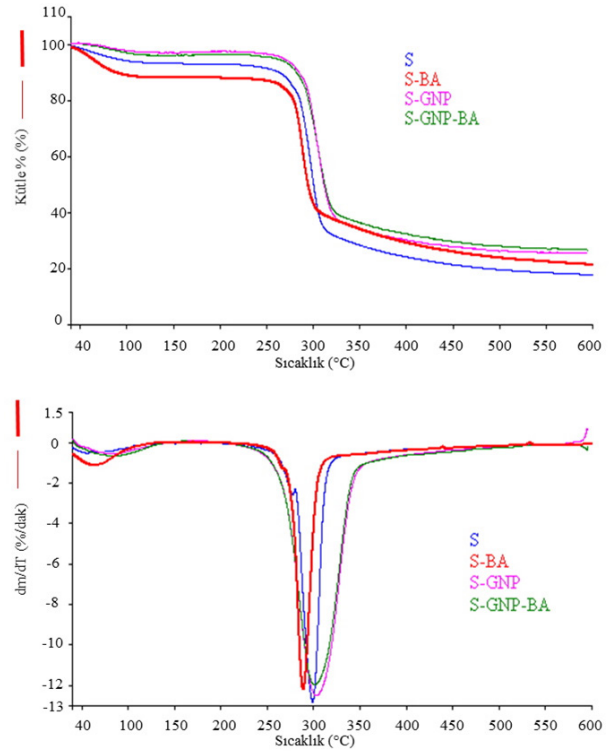


Şekil 5. Sentezlenen komplekslerin x300 büyütmedeki SEM görüntüleri. (a) S, (b) S-BA, (c) S-GNP, (d) S-GNP-BA (SEM images of synthesized complexes at x300 magnification (a) S, (b) S-BA, (c) S-GNP, (d) S-GNP-BA).

kısının nişastanın bozunma sıcaklığını azaltıcı yönde etki yaptığı, oysa GNP içeren komplekslerde nişastanın bozunma sıcaklığının yani termal kararlılığının çapraz bağlanma etkisiyle 1-2°C arttığı gözlenmektedir. Çapraz bağlanmada kullanılan çapraz bağlayıcının türü ve konsantrasyonunun termal özelliklerdeki değişimin derecesini önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir [46]. Literatürde nişastanın genipin ile çapraz bağlandığı bor katkılı bir çalışma bulunmamaktadır, ancak fosfor oksiklorür, sodyum trimetafosfat ve sodyum tripolifosfat gibi reaktifler ile çapraz bağlı nişastanın termal kararlılığının doğal nişastaya göre arttığını belirten çalışmalar mevcuttur [47, 48].

3.5. Çözünürlük testleri (Solubility tests)

Polisakkaritlerin çapraz bağlanması, polisakkarit zincirleri arasındaki moleküller arası köprülerin oluşumuyla polisakkaritin çözünürlüğünü azaltan en yaygın yollardan biridir. Kaur ve ark., epiklorhidrin ve fosforil klorür ile çapraz bağladıkları patates nişastasının doğal nişastadan daha düşük çözünürlük gösterdiğini belirtirken [45], Kim ve ark. sodyum trimetafosfat ve sodyum tripolifosfat ile çapraz bağladıkları nişastanın çözünürlüğünün uygulanan farklı sıcaklıklardan bağımsız olarak sabit kaldığını ve çözünürlüğün doğal nişastaya oranla önemli ölçüde düşük olduğunu



Şekil 6. Sentezlenen komplekslerin TG/DTG eğrileri (TG/DTG curves of synthesized complexes).

Tablo 2. Sentezlenen komplekslerin TG/DTG analiz verileri (TG/DTG analysis data of synthesized complexes).

Örnek	1. Basamak		2. Basamak	
	DTG Maksimum Sıcaklık (°C)	Kütle Kaybı (%)	DTG Maksimum Sıcaklık (°C)	Kütle Kaybı (%)
S	55	7	299	76
S-BA	63	12	289	67
S-GNP	72	3	301	43
S-GNP-BA	85	5	300	70

bildirmişlerdir [49]. Kim ve Yoo ise, doğal tatlı patates nişastanın %23,7 olan çözünürlük değerinin farklı derişimlerde fosfor oksiklorür ile çapraz bağlanma sonucu azalarak %5,5 ile %10,5 aralığında değer aldığı göstermişlerdir [50].

Gerçekleştirilen çözünürlük testleri sonucunda (Tablo 3), bor içerikli ve genipin ile çapraz bağlı nişasta komplekslerinin çözünürlüğünün nişastadan daha az olduğu görülmüştür ve çapraz bağlayıcı miktarının artmasıyla çözünürlüğün daha fazla azaldığı söylenebilir. Çözünürlükteki bu değişim, nişastanın tüm çapraz bağlı komplekslerinde açıkça görülmektedir. En düşük çözünürlük %1,58 olarak daha kuvvetli çapraz bağlanma etkisiyle S-GNP-BA kompleksinde gözlenmiştir.

Tablo 3. Komplekslerin çözünürlük değerleri. (Solubility values of complexes).

Örnek	Çözünürlük (%)
S	26,8
S-BA	25,7
S-GNP	4,67
S-GNP-BA	1,58

4. Sonuçlar (Conclusions)

Çalışmada çapraz bağlayıcı olarak genipin içeren bor katkılı nişasta kompleksleri sentezlenerek bu komplekslerin yapıları çeşitli yöntemler ile aydınlatılmaya çalışılmış ve ayrıca tüm komplekslere çözünürlük testleri uygulanmıştır. Yarı kristal yapıya sahip nişastanın XRD deseninde yaklaşık olarak $2\theta=17,0^\circ$ de görülen kuvvetli kırınım pikinin, çapraz bağlı nişasta komplekslerinde giderek yayvanlaştığı ve çapraz bağlanma arttıkça, piklerin şiddetinde azalma ve amorf yapıya giden bir genişleme olduğu gözlenmiştir ($2\theta=17,0^\circ-23,0^\circ$). TG/DTG sonuçlarına göre termal bozunma sıcaklıklarında gözlenen $1-2^\circ\text{C}$ artış nişastanın termal kararlılığının çapraz bağlanma etkisiyle arttığını gösterirken, SEM görüntüleri çapraz bağlanma ile meydana gelen morfolojik değişimleri ortaya koymuştur. Ayrıca sentezlenen tüm kompleksler nişastadan daha düşük çözünürlük göstermiştir. Çapraz bağlayıcı miktarının artması çözünürlüğü azaltıcı yönde etki etmiş ve nişastanın çözünürlüğü %26,8'den %1,58'e kadar azalmıştır.

Teşekkür (Acknowledgement)

Çalışmam süresince değerli katkılarından dolayı Prof. Dr. Mürüvvet Yurdakoç ve ayrıca yardımları için Burcu Yertep'e teşekkür ederim.

Kaynaklar (References)

[1] Gonçalves, I., Hernández, D., Cruz, C., Lopes, J., Barra, A., Nunes, C., Silva, J. A. L., Ferreira, P. & Coimbra, M. A. (2021). Relevance of genipin networking on rheological, physical, and mechanical properties of starch-based formulations. *Carbohydrate Polymers*,

254, 117236.

- [2] Garcia, M. A. V. T., Garcia, C. F., & Faraco, A. A. G. (2020). Pharmaceutical and biomedical applications of native and modified starch: A review. *Starch-Stärke*, 72(7-8), 1900270.
- [3] Sagnelli, D., Hebelstrup, K. H., Leroy, E., Rolland-Sabaté, A., Guilois, S., Kirkensgaard, J. J., Mortensen, K., Lourdin, D. & Blennow, A. (2016). Plant-crafted starches for bioplastics production. *Carbohydrate Polymers*, 152, 398-408.
- [4] Durmus, Y., Anil, M., & Simsek, S. (2021). Effects of hazelnut skin, cross-linked starch, and oxidized starch on wheat flour and dough quality. *Journal of Food Processing and Preservation*, 45(2), e14919.
- [5] Mirmoghtadaie, L., Kadivar, M., & Shahedi, M. (2009). Effects of cross-linking and acetylation on oat starch properties. *Food Chemistry*, 116(3), 709-713.
- [6] Olayemi, B., Isimi, C. Y., Ekere, K., Isaac, A. J., Okoh, J. E., & Emeje, M. (2021). Green Preparation of citric acid crosslinked Starch for improvement of physicochemical properties of Cyperus Starch. *Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences*, 18(1), 34.
- [7] Lim, S., & Seib, P. A. (1993). Preparation and pasting properties of wheat and corn starch phosphates. *Cereal Chemistry*, 70, 137-137.
- [8] Akinterinwa, A., Oladele, E., Adebayo, A., & Ajayi, O. (2020). Synthesis of cross-linked carboxymethyl legume starch for adsorption of selected heavy metals from aqueous solutions. *Advanced Journal of Chemical Sector A*, 3, 594-611.
- [9] Acquarone, V. M., & Rao, M. A. (2003). Influence of sucrose on the rheology and granule size of cross-linked waxy maize starch dispersions heated at two temperatures. *Carbohydrate Polymers*, 51(4), 451-458.
- [10] El-Tahlawy, K., Venditti, R. A., & Pawlak, J. J. (2007). Aspects of the preparation of starch microcellular foam particles crosslinked with glutaraldehyde using a solvent exchange technique. *Carbohydrate Polymers*, 67(3), 319-331.
- [11] Mehboob, S., Ali, T. M., Sheikh, M., & Hasnain, A. (2020). Effects of cross linking and/or acetylation on sorghum starch and film characteristics. *International Journal of Biological Macromolecules*, 155, 786-794.
- [12] Hirsch, J. B., & Kokini, J. L. (2002). Understanding the mechanism of cross-linking agents (POCl₃, STMP, and EPI) through swelling behavior and pasting properties of cross-linked waxy maize starches. *Cereal Chemistry*, 79(1), 102-107.
- [13] Wattanachant, S., Muhammad, K. M. A. T., Hashim, D. M., & Rahman, R. A. (2003). Effect of crosslinking reagents and hydroxypropylation levels on dual-modified sago starch properties. *Food Chemistry*, 80(4), 463-471.
- [14] Omojola, M. O., Manu, N., & Thomas, S. A. (2012). Effect of cross linking on the physicochemical properties of cola starch. *African Journal of Food Science*, 6(4), 91-95.
- [15] Musa, B. H., & Hameed, N. J. (2021). Effect of cross-linking agent (glutaraldehyde) on the mechanical prop-

- erties of (PVA/Starch) blend and (PVA/PEG) binary blend films. *In Journal of Physics: Conference Series*, 1795(1), 012064.
- [16] Sharma, V., Kaur, M., Sandhu, K. S., & Godara, S. K. (2020). Effect of cross-linking on physico-chemical, thermal, pasting, in vitro digestibility and film forming properties of Faba bean (*Vicia faba* L.) starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, 159, 243-249.
- [17] Dong, H., & Vasanthan, T. (2020). Amylase resistance of corn, faba bean, and field pea starches as influenced by three different phosphorylation (cross-linking) techniques. *Food Hydrocolloids*, 101, 105506.
- [18] Hoover, R., Hughes, T., Chung, H. J., & Liu, Q. (2010). Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review. *Food Research International*, 43(2), 399-413.
- [19] Tavares, L., Flores, E. E. E., Rodrigues, R. C., Hertz, P. F., & Noreña, C. P. Z. (2020). Effect of deacetylation degree of chitosan on rheological properties and physical chemical characteristics of genipin-crosslinked chitosan beads. *Food Hydrocolloids*, 106, 105876.
- [20] Zanjani, M. A. K., Ehsani, M. R., Tarzi, B. G., & Sharifan, A. (2018). Promoting probiotics survival by micro-encapsulation with Hylon starch and genipin cross-linked coatings in simulated gastro-intestinal condition and heat treatment. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research: IJPR*, 17(2), 753.
- [21] Khan, A., Salmieri, S., Fraschini, C., Bouchard, J., Riedl, B., & Lacroix, M. (2014). Genipin cross-linked nanocomposite films for the immobilization of antimicrobial agent. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(17), 15232-15242.
- [22] Liu, Y., Cai, Z., Sheng, L., Ma, M., Xu, Q., & Jin, Y. (2019). Structure-property of crosslinked chitosan/silica composite films modified by genipin and glutaraldehyde under alkaline conditions. *Carbohydrate Polymers*, 215, 348-357.
- [23] Cui, L., Jia, J., Guo, Y., Liu, Y., & Zhu, P. (2014). Preparation and characterization of IPN hydrogels composed of chitosan and gelatin cross-linked by genipin. *Carbohydrate Polymers*, 99, 31-38.
- [24] Chiono, V., Pulieri, E., Vozzi, G., Ciardelli, G., Ahluwalia, A., & Giusti, P. (2008). Genipin-crosslinked chitosan/gelatin blends for biomedical applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19(2), 889-898.
- [25] Sung, H. W., Huang, R. N., Huang, L. L., & Tsai, C. C. (1999). In vitro evaluation of cytotoxicity of a naturally occurring cross-linking reagent for biological tissue fixation. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 10(1), 63-78.
- [26] Tsai, C. C., Huang, R. N., Sung, H. W., & Liang, H. C. (2000). In vitro evaluation of the genotoxicity of a naturally occurring crosslinking agent (genipin) for biologic tissue fixation. *Journal of Biomedical Materials Research*, 52(1), 58-65.
- [27] Adamiak, K., & Sionkowska, A. (2020). Current methods of collagen cross-linking. *International Journal of Biological Macromolecules*, 161, 550-560.
- [28] Dotsika, E., Poutoukis, D., Michelot, J. L., & Kloppmann, W. (2006). Stable isotope and chloride, boron study for tracing sources of boron contamination in groundwater: boron contents in fresh and thermal water in different areas in Greece. *Water, Air, and Soil Pollution*, 174(1), 19-32.
- [29] Wang, J., Guo, K., Fan, X., Feng, G., & Wei, C. (2018). Physicochemical properties of C-type starch from root tuber of *Apios fortunei* in comparison with maize, potato, and pea starches. *Molecules*, 23(9), 2132.
- [30] Shaaban, M. M. (2010). Role of boron in plant nutrition and human health. *American Journal of Plant Physiology*, 5(5), 224-240.
- [31] Angelova, L. V., Leskes, M., Berrie, B. H., & Weiss, R. G. (2015). Selective formation of organo, organo-aqueous, and hydro gel-like materials from partially hydrolysed poly (vinyl acetate) s based on different boron-containing crosslinkers. *Soft Matter*, 11(25), 5060-5066.
- [32] Tantiwatcharothai, S., & Prachayawarakorn, J. (2020). Property improvement of antibacterial wound dressing from basil seed (*O. basilicum* L.) mucilage-ZnO nanocomposite by borax crosslinking. *Carbohydrate Polymers*, 227, 115360.
- [33] Yin, Y., Li, J., Liu, Y., & Li, Z. (2005). Starch crosslinked with poly (vinyl alcohol) by boric acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 96(4), 1394-1397.
- [34] Lu, H., Ji, N., Li, M., Wang, Y., Xiong, L., Zhou, L., Qui, L., Bian, X., & Sun, Q. (2019). Preparation of borax cross-linked starch nanoparticles for improvement of mechanical properties of maize starch films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 67(10), 2916-2925.
- [35] Gao, J., Liu, Y., & Wang, F. (2001). Structure and properties of boron-containing bisphenol-A formaldehyde resin. *European Polymer Journal*, 37(1), 207-210.
- [36] Uslu, I., Daştan, H., Altaş, A., Yayli, A., Atakol, O., & Aksu, M. L. (2007). Preparation and characterization of PVA/boron polymer produced by an electrospinning technique. *e-Polymers*, 7(1).
- [37] Staroszczyk, H. (2009). Microwave-assisted boration of potato starch. *Polimery*, 54, 31-41.
- [38] Wang, J., Guo, K., Fan, X., Feng, G., & Wei, C. (2018). Physicochemical properties of C-type starch from root tuber of *Apios fortunei* in comparison with maize, potato, and pea starches. *Molecules*, 23(9), 2132.
- [39] Dome, K., Podgorbunskikh, E., Bychkov, A., & Lomovsky, O. (2020). Changes in the crystallinity degree of starch having different types of crystal structure after mechanical pretreatment. *Polymers*, 12(3), 641.
- [40] Zobel, H. F. (1988). Starch crystal transformations and their industrial importance. *Starch-Stärke*, 40(1), 1-7.
- [41] Huber, C., Setoodeh Jahromy, S., Jordan, C., Schreiner, M., Harasek, M., Werner, A., & Winter, F. (2019). Boric acid: a high potential candidate for thermochemical energy storage. *Energies*, 12(6), 1086.
- [42] Schmidt, B., Rokicka, J., Janik, J., & Wilpiszewska, K. (2020). Preparation and characterization of potato starch copolymers with a high natural polymer content for the removal of Cu (II) and Fe (III) from solutions.

Polymers, 12(11), 2562.

- [43] Ellis, R. P., Cochrane, M. P., Dale, M. F. B., Duffus, C. M., Lynn, A., Morrison, I. M., Prentice, R. D. M., Swannston, J. S. & Tiller, S. A. (1998). Starch production and industrial use. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 77(3), 289-311.
- [44] Heo, H., Lee, Y. K., & Chang, Y. H. (2017). Rheological, pasting, and structural properties of potato starch by cross-linking. *International journal of food properties*, 20(2), 2138-2150.
- [45] Kaur, L., Singh, J., & Singh, N. (2006). Effect of cross-linking on some properties of potato (*Solanum tuberosum* L.) starches. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(12), 1945-1954.
- [46] Singh, J., Kaur, L., & McCarthy, O. J. (2007). Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications-A review. *Food hydrocolloids*, 21(1), 1-22.
- [47] Singh, A. V., & Nath, L. K. (2012). Synthesis and evaluation of physicochemical properties of cross-linked sago starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, 50(1), 14-18.
- [48] Wongsagonsup, R., Pujchakarn, T., Jitrakbumrung, S., Chaiwat, W., Fuongfuchat, A., Varavinit, S., & Suphantharika, M. (2014). Effect of cross-linking on physicochemical properties of tapioca starch and its application in soup product. *Carbohydrate Polymers*, 101, 656-665.
- [49] Kim, H. Y., Oh, S. M., Bae, J. E., Yeom, J. H., Kim, B. Y., Kim, H. S., & Baik, M. Y. (2017). Preparation and characterization of amorphous granular potato starches (AGPS) and cross-linked amorphous granular potato starches (CLAGPS). *Carbohydrate Polymers*, 178, 41-47.
- [50] Kim, B. Y., & Yoo, B. (2010). Effects of cross-linking on the rheological and thermal properties of sweet potato starch. *Starch-Stärke*, 62(11), 577-583.



Influence of particle size, additive ratio and chemical structure of zinc borate on mechanical properties of poly(vinyl chloride)

Yeliz İpek ^{1,2,*}

¹Munzur University, Vocational School of Tunceli, Department of Chemistry and Chemical Process Technologies, Tunceli, 62000, Turkey

²Munzur University, Rare Earth Elements Research and Application Center, Tunceli, 62000, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:

Received July 3, 2021

Accepted October 29, 2021

Available online December 31, 2021

Research Article

DOI: 10.30728/boron.961843

Keywords:

Composite

Flame retardant

PVC

Smoke suppressant

Zinc borate

ABSTRACT

Zinc borate (ZB) is a flame retardant and smoke suppressant compound of boron. It is widely used to achieve flame resistant polymer composites. Poly(Vinyl Chloride) (PVC) is one of the commercially important polymers that is mostly used for cable insulating, windows, doors, pipes, floorings and toys etc.. On the other hand, PVC releases toxic gases during fire as decomposition products. Zinc borate addition is thought to be a solution for this problem. However, this solution leads a new problem. Zinc borate effects the mechanical properties of the PVC. In the present study, to optimize the contribution of zinc borate, with different formulations ($2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ and $4ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$), with different additive ratios (1% and 5% by weight) and different particle sizes (nano-sized and micro-sized) were added to the PVC structure and the mechanical and thermomechanical properties of each composite were investigated. Mechanical properties of composites were determined by tensile test, impact test, hardness test while thermomechanical behaviours were detected with dynamic mechanical analysis (DMA). In the perspective of mechanical strength of PVC-ZB composite, additive ratio of ZB was more effective than particle size and chemical formulation of ZB. The additive ratio more than 5% by weight can negatively affect the mechanical strength and quality of the PVC-ZB composite.

1. Introduction

Development of technology increased the use of energy cables. In electrical installations, cables made of PVC are widely used. The cables, that surround the world like a network, are suitable for fire progression. Toxic gases are released during burning of the PVC insulated cables as decomposition products [1, 2, 3]. In fire conditions, extinguishing and rescue operations are difficult because of the smoke. Many people die because of toxic gas emissions, not because of burning.

PVC polymer is not suitable for processing after it was produced. For this reason, PVC is shaped after addition of heat stabilizer, filler, flame retardant, colorant and plasticizers. Plasticizers constitute the most important group of additives in PVC. PVC composites containing plasticizers are defined as soft PVC (flexible PVC, plasticized PVC, pPVC) [4]. PVC, that do not consist plasticizers, is often referred as rigid PVC (unplasticized PVC or uPVC) [5]. PVC is one of the most used amorphous plastics. Rigid PVC has two usage areas as pipes and window profiles. Soft or flexible PVC is mostly used in cable industry, flooring, toys etc.. When the PVC is heated, especially PVC with

low heat stability, it adheres to metal surfaces. PVC is weatherproof, long lasting, easy to processing, and insulates electricity.

Zinc borate is a multi functional material for being both flame retardant and smoke suppressant [6, 7]. It is widely used for polymeric composites as non-halogenated flame retardant, smoke suppressant, antibacterial agent [8, 9] and char promoter [10, 11]. Zinc borate with a formulation of $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ is used as flame retardant, smoke suppressant for various polymers [12]. During combustion of a polymeric composite, boron oxide compound of zinc borate melts and physically wraps around polymeric chains like an isolating blanket [13]. Zinc borate releases its crystal water, cools down the polymer surface and reduces the concentration of flammable gases during combustion of PVC. Zinc borate reacts with hydrogen chloride during thermal degradation of PVC. Thus, toxic gas is transformed into a less harmful material as zinc chloride [14, 15].

Recently, researchers focused on halogen free flame retardants [16, 17, 18, 19]. Zinc borate is one of the most preferred halogen free flame retardants. Pi et al. [20], produced PVC composites using high-ener-

*Corresponding author: yelizipek@munzur.edu.tr

gy mechanical ball milling. They doped zinc borate to prepare PVC/ZB composite and doped aluminum trihydrate to achieve PVC/ZB-ATH composite. Zhang et al. [21] synthesized zinc borate ($4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) / reduced graphene oxide (RGO) material and doped it into poly(Vinyl Chloride) (PVC) as a flame retardant and smoke suppressant. They reported that the flame retardancy and smoke suppression properties of flexible PVC were improved. However zinc borate doping may affect the mechanical properties of PVC. The mechanical behaviors of polymers consisting of large molecules are highly depend on their molecular structures. The conditions under which the materials can be used define their usage areas and the life of the materials depend on their thermal and mechanical properties. Thus, investigation on the affect of the ZB dop on mechanical properties of PVC-ZB composite is important. Demirel et al. [22] reported a decrease in the mechanical properties of flame retardant doped polyester composite due to poor interfacial interaction between zinc borate and polyester. Erdoğan et al. [23], investigated the synergistic effect of zinc borate and zinc phosphate on thermal resistance of PVC. They exhibited that the synergistic effect was higher than when the materials were doped alone. The synergistic usage of zinc borate also improved the mechanical properties of composites. Jian et al. [24] stated that zinc borate@ZIF-8 (ZB@ZIF-8) hybrid nanorods enhanced the physical-mechanical property of epoxy thermosets.

The mechanical and thermomechanical properties of PVC-ZB composites in the aspect of doping with different formulations ($2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ and $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$), with different additive ratios (1% and 5% by weight) and different particle sizes (nano-sized and micro-sized) were investigated in this study. After mechanical tests had been applied, scanning electron microscopy (SEM) images of the composites were also taken to see the powder distribution in the polymer structure. Tensile test, impact test, hardness test and dynamic mechanical analysis (DMA) were applied to the prepared composites. The novelty of this study is particularly based on thermal and mechanical properties of the PVC-ZB composite that was exhibited with DMA studies.

2. Materials and Methods

2.1. Preparation of PVC-ZB composites

Zinc borate powder was synthesized with the procedures of Mergen et al. [25]. Chemical precipitation method with ammonia was employed to synthesize zinc borate powder with a formula of $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$. Zinc nitrate heptahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Merck, >99%) and borax pentahydrate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 5\text{H}_2\text{O}$; supplied from Eti Mine Works, 99.9%) were used as reagents. After stoichiometric amounts of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ had been dissolved in distilled water separately with a molar ratio of 1:8, respectively, they were mixed in batch reactor to synthesize micro-

sized zinc borate powder or in aqueous ammonia solution (NH_3 , Merck, 25%) to synthesize nano-sized zinc borate powder at 45°C . A white powder with a formula of $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ was precipitated, washed and filtered with distilled water for three times. The filtered cake was dried in an oven at 70°C . The nano-sized zinc borate with a formula of $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (fire brake) was crystallized with fast evaporation of ammonia after $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ powder had been dissolved in water-ammonia solvent. $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ solution was boiled to evaporate all of the ammonia solvent and precipitate the powder in $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ form. The resultant nano-sized zinc borate powder, which had a chemical formula of $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, was washed with distilled water and dried in an oven at 70°C .

The synthesized nano/micro-sized zinc borate particles were doped into PVC to obtain a flame retardant composite. The mean particle size of nano-sized zinc borate powder was 150 nm and the average particle size of micro-sized zinc borate powder was 10 μm . As reported in other studies on PVC-ZB composites, the concentration of flame retardant changed in the range of 1% to 5% [25, 26, 27]. Thus, in this study, 10 g and 50 g of $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ and $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ powder were added to 1 kg of PVC powder in order to obtain 1% and 5% by weight zinc borate containing composites, respectively. The mixtures were first subjected to a very intense mixing process. Prior to plastic injection process, the PVC-ZB composites were mixed using a mechanical mixer (Diosna W240) for 30 minutes. They were then loaded into a twin screw ($180\text{-}190^\circ\text{C}$) [27] plastic injection device and mixed at a stirring speed of 50 rpm [28]. The composite pressed into the mold was cooled and removed from the mold.

The appearances of the injection molds are given in Figure 1.



Figure 1. Injection molds which were used for PVC-ZB composite preparation.

The samples were produced in dimensions of $150\times 10\times 4\text{ mm}^3$ and $80\times 9\times 4\text{ mm}^3$ for tensile test, impact test and dynamic mechanical analysis, respectively (Figure 2).

Detailed sample contents of the produced composites were given in Table 1.

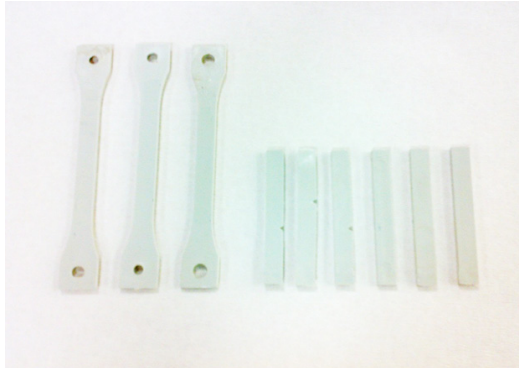


Figure 2. Produced PVC-ZB composites with injection molding technique.

2.2. Thermal and Mechanical Characterization of PVC-ZB composites

Tensile test (Zwick Universal Tensile Testing Machine Z010, according to ISO 37), impact test (Zwick Impact, ASTM D4495), hardness test (Zwick, Shore D) was performed for 5 pieces of samples, and dynamic mechanic analysis (Perkin Elmer, DMA 8000) between 30-180°C (in 1 Hz oscillation and 5°C/min heating rate conditions) were applied on PVC and PVC-ZB composites prepared with different zinc borate formulations ($2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ and $4\text{ZnO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$), different ratios (1% and 5% by weight), and different particle sizes (nano- sized and micro-sized particles). Stress-strain % values of polymers were determined with tensile test. Stress is defined as the force that applied to per unit area of a polymer which causes the polymer to elongate or change shape, while strain is defined as the change in shape with the effect of applied stress and is usually expressed as a change percentage of original form. Impact test defines the capability of a polymer or a composite to withstand an applied load with absorbing the energy and the results were expressed in unit of J/m^2 . The impact energy, which should be suddenly applied to a 1 m^2 surface to fracture the material, is called impact strength. Also the hardness test was applied for investigation of zinc borate doping effect on the resistance of PVC against plastic deformations. DMA works by applying a vibratory force to the material and records the temperature-dependent visco-elastic properties that occur in the sample. The applied oscillating force determines the modulus of elasticity and damping. $\tan \delta$ is the ratio of the lost component to the stored component. When $\tan \delta$ vs. temperature data are plotted according to temperature, the glass transition temperature is observed as a peak. All of these characterization techniques are useful and very important to know the behaviors of polymer or composite

material under special conditions and to control their processes.

3. Results and Discussion

3.1. Tensile Test

Tensile strength is the ability of a material to resist a force that tends to pull it apart [29]. Tensile strength test results of PVC-ZB composites are given in Figure 3. Tensile test yield points were measured as 35 MPa for PVC, 35 MPa for PVC/nZB2335-1, 33 MPa for PVC/mZB2335-1 and 36 MPa for PVC/nZB2335-5 sample. The tensile strengths of PVC and PVC-ZB composites with zinc borate additive are given in Table 2.

The tensile strength of the PVC slightly decreased after addition of zinc borate. The highest decrease ratio was achieved with 5% (w/w) addition of mZB2335. Fang et al. [14], inspected the effect of zinc borate doping (6% by weight) on the mechanical properties of wood flour-PVC composite (WF-PVC). They indicated that the tensile strength of the composite decreased after 19% (w/w) zinc borate addition and this result was attributed to the poor interface compatibility between ZB and WF-PVC composite.

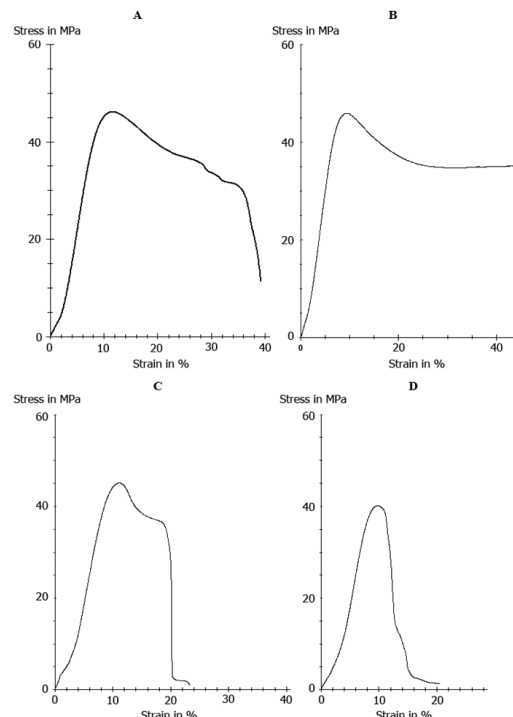


Figure 3. Stress-strain test results of PVC and PVC-ZB composites: A) PVC, B) PVC/nZB2335-1, C) PVC/mZB2335-1, D) PVC/nZB2335-5.

Table 1. Sample contents of prepared PVC-ZB composites.

Sample Number	Sample Content
PVC/nZB2335-1	Nano zinc borate ($2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$) doped PVC composite, 1% (w/w)
PVC/mZB2335-1	Micro-sized zinc borate ($2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$) doped PVC composite, 1% (w/w)
PVC/nZB2335-5	Nano zinc borate ($2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$) doped PVC composite, 5% (w/w)
PVC/mZB2335-5	Micro-sized zinc borate ($2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$) doped PVC composite, 5% (w/w)
PVC/nZB411-1	Nano zinc borate ($4\text{ZnO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$) doped PVC composite, 1% (w/w)
PVC/nZB411-5	Nano zinc borate ($4\text{ZnO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$) doped PVC composite, 5% (w/w)

Table 2. The tensile strength of PVC and zinc borate doped PVC composites.

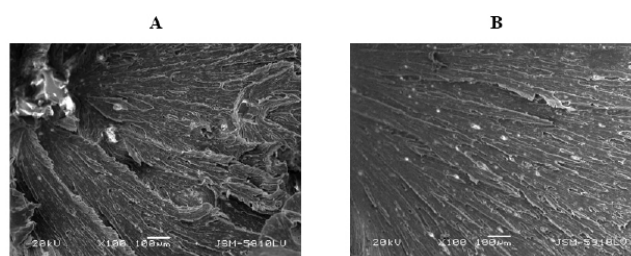
Sample	Tensile Strength (MPa)
PVC	47.016 ± 0.691
PVC/nZB2335-1	46.080 ± 0.180
PVC/mZB2335-1	45.630 ± 0.724
PVC/nZB2335-5	43.150 ± 0.790
PVC/mZB2335-5	40.268 ± 1.010
PVC/nZB411-1	46.446 ± 0.394
PVC/nZB411-5	43.522 ± 0.431

The tensile strengths of zinc borate doped PVC composites are lower than that of PVC sample. However, it may be said that the addition of nano zinc borate did not lead a significant decrease in the tensile strength of PVC. While the tensile strength of PVC without zinc borate additive was 47 MPa, the tensile strength of PVC doped with nano-sized $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ was 46.08 MPa and that of 1% nano-sized $4ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ doped PVC was 46.4 MPa. Thus, it was seen that 1% (w/w) nano zinc borate additive did not significantly affect the tensile strength of PVC. The addition of 1% micro-sized $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ reduced the tensile strength of PVC to 45.6 MPa. When zinc borate additive ratio was increased to 5%, the tensile strength decrease was more pronounced for both nano and micro-sized zinc borate. $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ and $4ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ additive decreased the tensile strength of PVC to 43.15 MPa and 43.5 MPa, respectively. The same additive ratio (5%) of micro-sized $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ affected the tensile strength of PVC and decreased it to 40.2 MPa. These results showed that micro-sized zinc borate additive affected the tensile strength of PVC composite in the negative way. However, while this decrease was slight with the addition of nano-sized zinc borate, the addition of micro-sized zinc borate resulted in more decrease of tensile strength. The tensile strength of PVC composite decreased as the zinc borate additive ratio was increased. The decrease in the tensile strength of PVC means a decrease in its resistance to mechanical effects and this is an undesirable situation. Increasing the zinc borate additive ratio may increase the flame resistance of PVC-based products while it decreases the mechanical strength quality.

Scanning electron microscopy images of PVC composites and PVC polymer after the tensile strength test are exhibited in Figure 4. The nano-zinc borate particles were observed to be agglomerated and dispersed homogeneously in the polymer. This provided a uniform composite structure. However, in Figure 4(B) it seems that the nano-sized particles were agglomerated and formation of ZB agglomerates lead formation of weak zones in composite structure [30, 31]. Since these zones caused a decrease in tensile strength of the composites, it can be inferred that additive ratio and tensile strength are inversely proportional.

3.2. Impact Test

The impact strength of PVC and PVC-ZB composites

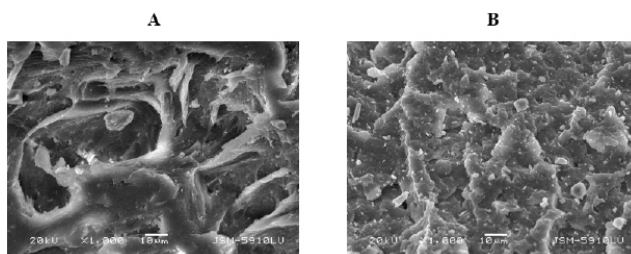
**Figure 4.** SEM images of A) PVC and B) PVC/nZB2335-1 composite.

are given in Table 3. The impact resistance of PVC was determined to be decreasing with zinc borate addition. While the effect of 1% by weight of nano-sized zinc borate additive on impact strength of PVC composite was negligible, there was significant decrease in impact strength when the ratio of the zinc borate doping was increased to 5% as expected. However, the effect of the addition of micro-sized zinc borate on impact resistance was more unfavorable. When micro-sized zinc borate was added at 5% weight ratio, the impact strength decreased from 13 kJ/m² to 6.8 kJ/m².

Table 3. The impact strength of PVC and PVC-ZB composites.

Sample	Impact Strength (kJ/m ²)
PVC	13.38 ± 2.38
PVC/nZB2335-1	12.4 ± 1.68
PVC/mZB2335-1	11.66 ± 1.36
PVC/nZB2335-5	7.9 ± 1.23
PVC/mZB2335-5	6.8 ± 1.19
PVC/nZB411-1	12.2 ± 1.04
PVC/nZB411-5	9.65 ± 2.27

Scanning electron microscope images of PVC and PVC-ZB composite after impact test are illustrated in Figure 5. Mixing process was applied for half an hour, before the PVC-ZB composite was loaded into the extruder. SEM photographs obtained after the impact strength test of the composite showed that the mixing process time was sufficient and the particles were homogeneously distributed in the polymer structure. However, it was observed that there was a significant decrease in the impact strength of composites containing 5% ZB additive which can be attributed to agglomeration of particles [30, 31].

**Figure 5.** SEM images of A) PVC and B) PVC/nZB2335-1 composite after impact test.

3.3. Hardness Test

Hardness test results of PVC and PVC-ZB composites were very close to each other. The hardness values of

the samples were not affected by zinc borate additive ratio and particle size. Hardness values for all samples ranged between 69-71 Shore D as listed in Table 4. The hardness value of composites prepared with micro-sized zinc borate particles were slightly lower than the composites containing nano-sized zinc borate. The increase of free volume formed by micro-sized particles were more than the free volume formed by nano-sized ZB powder. Thus, the increase in free volume lead a decrease in hardness of the composite. However, it can be said that both micro and nano-sized particles have the same effect on hardness of the PVC-ZB composite. Yerleşen and Taşdemir [32], studied on the effect of zinc oxide and zinc borate on mechanical properties of high density polyethylene (HDPE). They detected that zinc borate addition to HDPE did not change the hardness value of the polymer up to 5% doping ratio and the hardness value of the composite increased when the doping ratio was 10-15% by weight.

Table 4. Hardness of PVC and PVC-ZB composites.

Sample	Hardness (Shore D)
PVC	70 ± 1.0
PVC/nZB2335-1	70 ± 0.5
PVC/mZB2335-1	69 ± 1.0
PVC/nZB2335-5	71 ± 1.0
PVC/mZB2335-5	70 ± 2.0

3.4. Dynamic Mechanical Analysis

The viscoelastic properties of the polymeric materials is measured by using a dynamic mechanical analyzer (DMA). The mechanical properties of polymers vary greatly in the temperatures at glassy transition temperature region (T_g). Glassy transition can be assumed as the most important mechanical characteristic of a polymer. When the results of dynamic mechanical analysis of the PVC sample in the range of 30-180°C were examined, the detected modulus value was zero around 100°C (Figure 6). T_g value of PVC was detected as 102°C according to tan δ peak. On the other hand, this value was detected to be 82°C in terms of modulus.

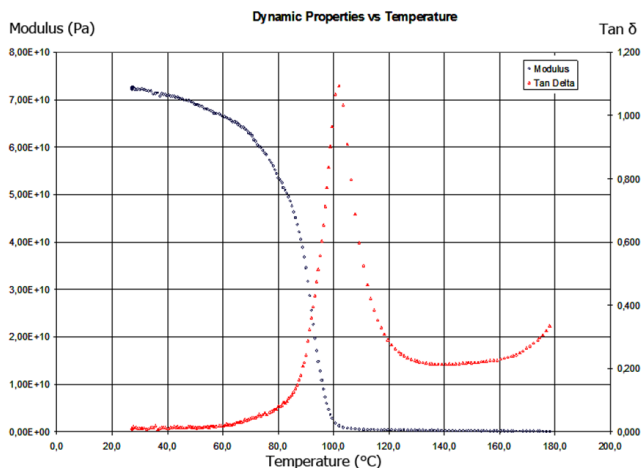


Figure 6. Modulus and dissipation factor (tan delta) graph of PVC between 30-180°C temperatures.

When the modulus curves and tan δ curves were examined, approximately similar behaviors were observed for each PVC-ZB composite sample. T_g values of the PVC/nZB2335-5 composite were detected as 80°C and 100°C according to modulus curve and tan δ curve, respectively. In this case, it can be concluded that the zinc borate additive with 5% ratio lead a slight decrease of glass transition temperature. The starting modulus value of the PVC/nZB2335-5 composite was 10×10^{10} Pa (Figure 7). This value was found to be higher than that of pure PVC which had a modulus value of 7×10^6 Pa at 30°C temperature.

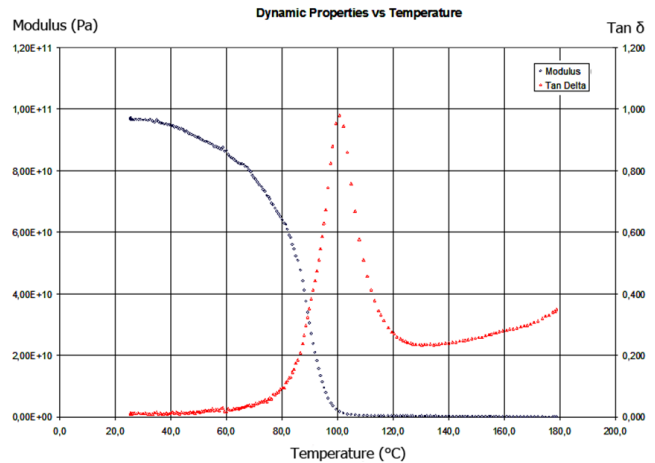


Figure 7. Modulus and dissipation factor (tan delta) graph of PVC/nZB2335-5 between 30-180°C.

T_g values of the PVC/nZB411-5 composite were detected as 75°C and 100°C according to modulus curve and tan δ curve, respectively. The T_g values obtained from the tan δ for PVC-ZB composites and PVC did not have a significant difference. PVC/nZB411-5 composite with 5% ratio caused a slight decrease in glassy transition temperature. The starting modulus value of the PVC/nZB411-5 composite was 10×10^{10} Pa (Figure 8). This value was found to be higher than the starting modulus of PVC which had a modulus value of 7×10^6 Pa at 30°C as starting temperature.

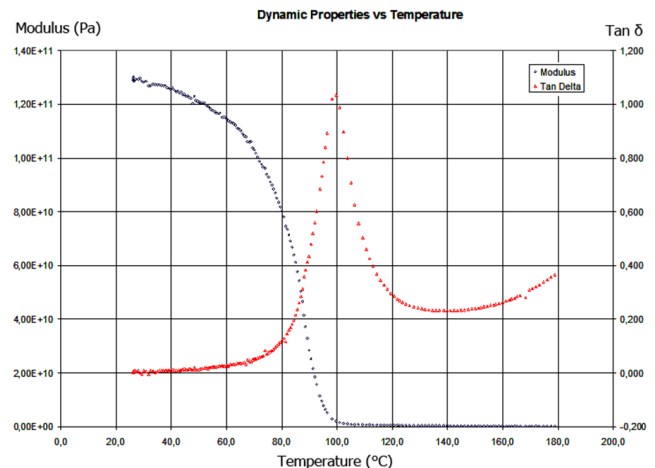


Figure 8. Three dimensional AFM view of 5µm x 5µm are of worn surfaces of balls after four ball tests. Surfaces of ball tested with a. Spindle oil, b. Spindle oil with Span 60 c. Spindle oil with Span 60 and zinc borate heated for 15 hours.

Tg and initial modulus values (E') of PVC and PVC-ZB composites are given in Table 5 as a summary. The initial modulus at 30°C increased significantly with the addition of zinc borate to the PVC structure and the Tg values were decreased. The presence of single peak in the $\tan \delta$ curves corresponded to the single type polymer composition [33, 34]. The higher difference between Tg values according to E' curve and $\tan \delta$ curve, signifies less molecular mobility [35]. Lower mobility means that the polymer has more flexible backbone polymer chains. According to the data in Table 5, PVC/nZB411 composites had lowest molecular or chain mobility. Agglomeration of nanoparticles caused an increase of free volume and Tg value of the composites decreased [36].

Table 5. Tg and initial modulus values (E') of PVC and PVC-ZB composites.

Sample	Tg (E' curve, °C)	Tg ($\tan \delta$ curve, °C)	Modulus at 30°C (Pa)
PVC	82	102	7.3×10^6
PVC/nZB411-1	75	100	8.2×10^{10}
PVC/nZB411-5	75	100	13×10^{10}
PVC/nZB2335-1	81	100	5.8×10^{10}
PVC/nZB2335-5	80	100	9.7×10^{10}
PVC/mZB2335-1	77	100	8.6×10^{10}
PVC/mZB2335-5	80	101	12.5×10^{10}

4. Conclusions

Although it has a high fire resistance, adding flame retardant and smoke suppressant zinc borate to PVC is an important process to reduce the loss of life in fires due to the toxicity of the gases released as a result of combustion. In the present study, the investigation of the effect of zinc borate additive on the mechanical properties of PVC has provided an idea on the limits of the use of zinc borate in PVC products. Tensile strength, impact resistance, hardness and dynamic mechanical properties were examined and scanning electron microscope images of the materials were obtained after mechanical tests. Although zinc borate additive did not lead any change in the physical appearance and hardness of PVC, it was observed that nano or micro-sized zinc borate particles agglomerated during composite preparation process. In the perspective of influencing mechanical properties, additive ratio of ZB was more effective than particle size and chemical formulation of ZB. In the aspect of flame retardancy, other researchers, who studied on PVC-ZB composites, applied the concentration of flame retardant in the range of 1% to 5% [25, 26, 27]. For a desired mechanical strength, the doping ratio more than 5% by weight can negatively affect the mechanical strength and quality of the PVC-ZB composite. Poor interface compatibility between ZB and PVC and agglomeration of nano-sized particles were determined as the main reasons for the weakening of mechanical strength. As a solution suggestion, surface active agents such as PEG 300 [37] or oleic acid [38, 39] can be utilized in the synthesis process of ZB to prevent the agglomeration and improve the interaction of PVC and ZB interfaces.

5. Symbols

w/w : Weight/weight ratio

Tg : Glass transition temperature

E' : Modulus value

Acknowledgement

Great thanks to TENMAK-Boron Research Institute (BOREN) (Project No: 2008-C0154) for financial support.

References

- Karama, J.P.B., Béré, A., Lemonon, J., Daho, T., Disa, A., Rogaume, Y. & Kouliadiati, J. (2013). Modeling the emission of hydrogen chloride and free chlorine from the thermal treatment of polyvinyl chloride (PVC) based plastic materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 209-214.
- Bockhorn, H., Hornung, A. & Hornung, U. (1998). Step-wise pyrolysis for raw material recovery from plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 46, 1-13.
- Zhang, M., Buekens, A., Jiang, X. & Li, X. (2015). Dioxins and polyvinylchloride in combustion and fires. *Waste Management & Research*, 33(7), 630-643.
- Calò, E., Greco, A., Maffezzoli, A. (2011). Effects of diffusion of a naturally-derived plasticizer from soft PVC. *Polymer Degradation and Stability*, 96(5) 784-789.
- Nakamura, S., Nakajima, K., Yoshizawa, Y., Matsubae-Yokoyama, K., Nagasak T. (2009). Analyzing polyvinyl chloride in japan with the waste input-output material flow analysis model. *Research and Analysis*, 13(5), 706-718.
- Polat, S., & Sayan, P. (2020). Box-behnken experimental design for zinc borate Zn2B6O11·7H2O. *Journal of Boron*, 5(3), 152-161.
- Cusack, P. A., & Killmeyer, A. J. (1990). Hazards Identification Prevention: Fire and Polymers, Nelson G.L. (Ed.), American Chemical Society, Washington, DC, p. 199.
- Schubert, D. M. (2019). Hydrated Zinc Borates and Their Industrial Use. *Molecules*, 24(13), 2419.
- İpek, Y., & Ertekin, Ö. (2021). Developing antibacterial cotton fabric with zinc borate impregnation process. *Fibers and Polymers*, 22(5), 2826-2833.
- Çakal, G. Ö., Baltacı, B., Bayram, G., Özkar, S., & Eroglu, I. (2020). Synthesis of zinc borate using water soluble additives: Kinetics and product characterization. *Journal of Crystal Growth*, 533, 125461.
- Ata, O. N., Şayan, E., & Engin, B. (2011). Optimization and modeling of zinc borate (2ZnO·3B2O3·3.5H2O) production with the reaction of boric acid and zinc oxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17(3), 493-497.
- Shen, K. K., Kochesfahani, S. & Jouffret, F. (2008).

- Zinc borates as multifunctional polymer additives. *Polymers for Advanced Technologies*, 19, 469-474.
13. Wang, X., Li, L., Tong, Y., Dai, Y., & Chen, W. (2021). Synthesis of core/shell structured zinc borate/silica and its surface charring for enhanced flame retardant properties. *Polymer Degradation and Stability*, 183, 109432.
 14. Fang, Y., Wang Q., Guo C., Song Y., & Cooper P. A. (2013). Effect of zinc borate and wood flour on thermal degradation and fire retardancy of polyvinyl chloride (PVC) composites. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 230-236.
 15. Giudice, C. A., & Benitez, J. C. (2001). Zinc borates as flame-retardant pigments in chlorine-containing coating. *Progress in Organic Coatings*, 42(1/2), 82-88.
 16. Meinier, R., Sonnier, R., Zavaleta, P., Suard, S., & Ferry L. (2018). Fire behavior of halogen-free flame retardant electrical cables with the cone calorimeter. *Journal of Hazardous Materials*, 342, 306-316.
 17. Dogan, M., Dilem Dogan, S., Atabek Savas, L., Ozcelik, G., & Tayfun, U. (2021). Flame retardant effect of boron compounds in polymeric materials. *Composites Part B: Engineering*, 222, 109088.
 18. Araby, S., Philips, B., Meng, Q., Ma, J., Laoui, T., & Wang, C. H. (2021). Recent advances in carbon-based nanomaterials for flame retardant polymers and composites. *Composites Part B: Engineering*, 212, 108675.
 19. Liu, P., Chen, W., Liu, Y., Bai, S., & Wang, Q. (2014). Thermal melt processing to prepare halogen-free flame retardant poly(vinyl alcohol). *Polymer Degradation and Stability*, 109, 261-269.
 20. Pi, H., Guo, S., & Ning Y. (2003). Mechanochemical improvement of the flame-retardant and mechanical properties of zinc borate and zinc borate-aluminum trihydrate-filled poly(vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 753-762.
 21. Zhang, Z., Wu, W., Zhang, M., Qu, J., Shi, L., Qu, H., & Xu, J. (2017). Hydrothermal synthesis of $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{RGO}$ hybrid material and its flame retardant behavior in flexible PVC and magnesium hydroxide composites. *Applied Surface Science*, 425, 896-904.
 22. Demirel, M., Pamuk, V., & Dilsiz, N. (2009). Investigation of flame retardancy and physical-mechanical properties of zinc borate/boric acid polyester composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 115(5), 2550-2555.
 23. Erdoğdu, C. A., Atakul, S., Balköse D., & Ülkü S. (2008). Development of synergistic heat stabilizers for PVC from zinc borate-zinc phosphate. *Chemical Engineering Communications*, 196(1-2), 148-160.
 24. Jian, R. K., Lin, X. B., Liu, Z. Q., Zhang, W., Zhang, J., Zhang, L., Li, Z., & Wang, D. Y. (2020). Rationally designed zinc borate@ZIF-8 core-shell nanorods for curing epoxy resins along with low flammability and high mechanical property. *Composites Part B: Engineering*, 200, 108349.
 25. Mergen, A., İpek, Y., Bölek, H., & Öksüz, M. (2012). Production of nano zinc borate ($4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) and its effect on PVC. *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 2001-2005.
 26. Thomas, N. L. (2003). Zinc compounds as flame retardants and smoke suppressants for rigid PVC. *Plastics, Rubber and Composites*, 32(8-9), 413-419.
 27. Ning, Y., & Guo, S. (2000). Flame-retardant and smoke-suppressant properties of zinc borate and aluminum trihydrate-filled rigid PVC. *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 3119-3127.
 28. Borukaev, T. A., Shaov, A. K., Kharaev, A. M., & Borodulin, A. S. (2020). Investigation of the effect of zinc borate on the physic mechanical properties of PVC plastic. *Materials Science and Engineering*, 934, 012001.
 29. Ismail, A. F., Khulbe, K. C., & Matsuura, T. (2019). Chapter 3 - RO Membrane Characterization, Editor(s): Ahmad Fauzi Ismail, Kailash Chandra Khulbe, Takeshi Matsuura, Reverse Osmosis, Elsevier, 57-90, ISBN 9780128114681.
 30. Çetin, A., Erzençin, S. G., & Alp, F. B. (2019). Various combinations of flame retardants for poly(vinyl chloride). *Open Chemistry*, 17, 980-987.
 31. Kilinc, M., Cakal, G. O., Bayram, G., Eroglu, I., & Özkarak, S. (2015). Flame retardancy and mechanical properties of pet-based composites containing phosphorus and boron-based additives. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(22), 42016.
 32. Yerleşen, U., & Taşdemir, M. (2015). Effect of zinc oxide and zinc borate on mechanical properties of high density polyethylene. *Romanian Journal of Materials*, 45(3), 240-243.
 33. George, S., Neelakantan, N. R., Varughese, K. T., & Thomas, S. (1997). Dynamic mechanical properties of isotactic polypropylene/nitrile rubber blends: effects of blend ratio, reactive compatibilization, and dynamic vulcanization. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35(14), 2309-2327.
 34. Varughese, K. T., Nando, G. B., De, P. P., & De, S. K. (1988). Miscible blends from rigid poly (vinyl chloride) and epoxidized natural rubber. *Journal of Materials Science*, 23(11), 3894-3902.
 35. Perera, M. S., Ishiaku, U. S., & Ishak, Z. M. (2001). Characterisation of PVC/NBR and PVC/ENR50 binary blends and PVC/ENR50/NBR ternary blends by DMA and solid state NMR. *European Polymer Journal*, 37(1), 167-178.
 36. Goswami, S., Ghosh, R., Neog, A., & Das, B. (2021). Deep learning based approach for prediction of glass transition temperature in polymers, *Materials Today: Proceedings*, 46(12), 5838-5843.
 37. Shi, X., Yuan, L., Sun, X., Chang, C., & Sun, J. (2008). Controllable synthesis of $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ nano/microstructures with different morphologies: Influence of hydrothermal reaction parameters and formation mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(10), 3558-3567.

38. İpek, Y. (2020). Effect of surfactant types on particle size and morphology of flame-retardant zinc borate powder. *Turkish Journal of Chemistry*, 44, 214-223.
39. Li, S., Long, B., Wang, Z., Tian, Y., Zheng, Y., & Zhang, Q. (2010). Synthesis of hydrophobic zinc borate nano-flakes and its effect on flame retardant properties of polyethylene. *Journal of Solid State Chemistry*, 183(4), 957-962.



BOR DERGİSİ

JOURNAL OF BORON

<https://dergipark.org.tr/boron>



Sodyum bisülfat çözeltisinde kolemanitin çözünme kinetiğinin araştırılması

Havva Mumcu Şimşek^{1,*}, Murat Yeşilyurt²

¹Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Osmaniye, 80000, Türkiye,
²Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum, 25240, Türkiye,

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

İlk gönderi 30 Haziran 2021
Kabul 11 Kasım 2021
Online 31 Aralık 2021

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.959361

Anahtar kelimeler:

Bor
Çözünme kinetiği
Kolemanit
Sodyum bisülfat çözeltisi

ÖZET

Bu çalışmada kolemanitin sodyum bisülfat çözeltisi içerisindeki çözünme kinetiğine; katı/sıvı oranı, sodyum bisülfat (NaHSO₄) konsantrasyonu, tane boyutu, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığı parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlara göre, kolemanitin çözünürlüğünün sıcaklığın ve konsantrasyonun artması ile arttığı, tane boyutunun ve katı/sıvı oranının artması ile azaldığı tespit edilmiştir. Karıştırma hızının çözünme kinetiği üzerine etkisi, 350 devir.dakika⁻¹ değerine kadar olumlu, yaklaşık 350 devir.dakika⁻¹'den sonraki değerlerde ise olumsuz olduğu bulunmuştur. Deneysel veriler sabit boyutlu parçacıklar için reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre analiz edilmiştir. Çözünmenin kül filminden iki aşamalı difüzyon kontrollü olduğu bulunmuştur. Aktivasyon enerjileri bir ve ikinci aşamalarda sırasıyla 3,4 ve 6,1 kJ.mol⁻¹ olarak bulunmuştur.

Investigation of dissolution kinetics of colemanite in sodium bisulfate solution

ARTICLE INFO

Article History:

Received June 30, 2021
Accepted November 11, 2021
Available online December 31, 2021

Research Article

DOI: 10.30728/boron.959361

Keywords:

Boron
Dissolution kinetic
Colemanite
Sodium bisulfate solution

ABSTRACT

In this study, the effects of solid/liquid ratio, acid (NaHSO₄) concentration, particle size, mixing speed and reaction temperature parameters on dissolution kinetics of colemanite in sodium bisulfate solution were investigated. According to the experimental results, it was determined that the solubility of colemanite ascends with the enhancement of the temperature and decreases with the increment of the particle size and solid/liquid ratio. Additionally, it was found that the effect of mixing speed on dissolution kinetics was positive up to 350 rpm and was negative over 350 rpm. Experimental data were analyzed according to unreacted nucleus model for fixed size particles. It has been found that dissolution from the ash film is diffusion controlled in two stages. Activation energies in the first and second stages were found as 3.4 and 6.1 kJ.mol⁻¹, respectively.

1. Giriş (Introduction)

Bor cevheri Türkiye'nin en önemli yer altı zenginliklerinden biridir. Dolayısıyla, bu cevherin değerlendirilmesi, cevherden yeni ürünler elde edilmesi, çevreci ve ekonomik ileri teknolojilerin hayata geçirilmesi bakımından büyük önem taşımaktadır. Eti Maden'in verdiği bilgilere göre Türkiye'de tahmin edilen bor cevheri rezervleri 2000 milyon ton civarında bulunmaktadır. Bu ise, Türkiye'nin dünya bor rezervlerinin 2/3'üne sahip olduğunu göstermektedir [1]. 200'den fazla farklı bor minerali doğada bulunmasına rağmen çok az bir kısmı sanayide kullanılmaktadır [2]. Borat grubuna ait bu mineraller içinde tinkalkonit, kernit, propertit, szaybelit,

tinkal (boraks), üleksit, kolemanit gibi mineraller ticari ve endüstriyel değere sahiptir [3-5]. Bu minerallerden çeşitli yöntemler kullanılarak nükleer, endüstri, kozmetik, deterjan, tarım, deri gibi sanayi alanlarında kullanımı önem arz eden bor bileşikleri elde edilmektedir. Bor bileşiklerinin üretimi önemli ölçüde artan talepler nedeniyle son zamanlarda genişlemiştir. Bu bor bileşiklerinden sanayide en yaygın kullanım alanı olan borik asit (H₃BO₃) bileşiğidir [6-7]. Borik asit üleksit (sodyum ve kalsiyum borat), kernit, tinkal (sodyum boratlar), kolemanit (kalsiyum borat), gibi farklı bor minerallerinden üretilebilen önemli bir bor kimyasalıdır. Dünyanın en büyük ikinci üreticisi olan Eti Maden İşletmeleri (Türki-

*Corresponding author: havvamumcu@osmaniye.edu.tr

ye), hem kolemanit hem de tinkal rezervlerinden elde edilen tinkal ve kolemanit ile borik asit üretmektedir [8]. Türkiye'de diğer bor minerallerine göre, kolemanit rezervlerinin daha fazla olması nedeniyle borik asit daha çok kolemanit mineralinden üretilmektedir. Kolemanit bazik karakterli bir tuz olduğu için, kolemaniti çözmede kullanılacak en uygun reaktifler asitlerdir [9].

Mevcut teknolojide, kolemanitten borik asit eldesi için ekonomik açıdan uygun olan sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi kullanılmaktadır. Bu işlem $88-92^\circ C$ 'de atmosferik basınç altında gerçekleştirilir [8]. Ancak, mevcut teknolojide uygulanan bu yöntemde kullanılan sülfürik asit çok kuvvetli bir asit olduğundan, kolemanit minerali yanında cevherdeki gang minerallerini de çözmektedir. Öte yandan proseste konsantre sülfürik asit kullanıldığı için özellikle reaktörde kullanılan ekipmanlarda korozyon sorunları ortaya çıkmaktadır [10]. Bu sorunların bertaraf edilebilmesi için literatürde çeşitli çözümlerle yapılan birçok çalışma mevcuttur. Guliyev ve arkadaşları çözücü olarak amonyum hidrojen sülfat çözeltisi kullanmış ve aktivasyon enerjisini $32,66 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak belirlemişlerdir [11]. Çavuş ve Kuşlu tarafından yapılan çalışmada kolemanit sitrik asit çözeltisi ile çözülmüş, reaksiyon modelinin ürün film boyunca difüzyon modeline uyduğu tespit edilmiş ve aktivasyon enerjisi $28,66 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır [12]. Alkan ve Doğan ise kolemaniti oksalik asit ile çözmüş aktivasyon enerjisi $9,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır [13]. Kızılca ve Çopur bir başka alternatif çözücü olarak metanol kullanarak $51,40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ aktivasyon enerjisine sahip, ikinci dereceden yalancı homojen reaksiyon modeli ile çözünme hızını tanımlamışlardır [14]. Tunç ve arkadaşları amonyum sülfat çözeltisiyle çalışmış ve $40,46 \text{ kJ.mol}^{-1}$ aktivasyon enerjisine sahip, reaksiyonun kimyasal reaksiyon modeline uyduğunu belirlemişlerdir [15]. Bu çözücülerin yanı sıra fosforik asit (aktivasyon enerjisi $53,91 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [16], perklorik asit (aktivasyon enerjisi $46,47 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [17] gibi farklı çözücüler ile yapılan birçok çalışmaya da rastlanmıştır. Literatürde rastlanan ve örnekleri yukarıda sıralanan çözücüler, yan ürünlerin ana üründen ayrılmasında zorluk yaratması ve ekonomik olmaması nedeniyle endüstriyel üretimde sülfürik asit çözeltisinin yerini alamamıştır. Söz konusu zorlukları gidermek, safsızlıkların çözünmesini en aza indirmek ve borik asit üretimine farklı bir çözücü alternatifini sağlamak amacıyla bu çalışmada sülfürik asit çözeltisinden daha zayıf asit olan sodyum bisülfat ($NaHSO_4$) çözeltisi kullanılarak, kolemanitin çözünme kinetiği incelenmiştir. Elde edilen deneysel bulgular, borik asit üretimi sırasında bazı problemlerin olduğu endüstriyel uygulamalar için faydalı olacaktır. Eğer bu yöntemle gang minerallerinden ayrı bir borik asit üretilirse sülfürik asit yöntemine göre daha saf ürün üretilebilir. Çözücü asit olarak seçilen sodyum bisülfat çözeltisi ile yapılan kinetik bir çalışmaya rastlanmamıştır. Çalışmada reaksiyon hızı üze-

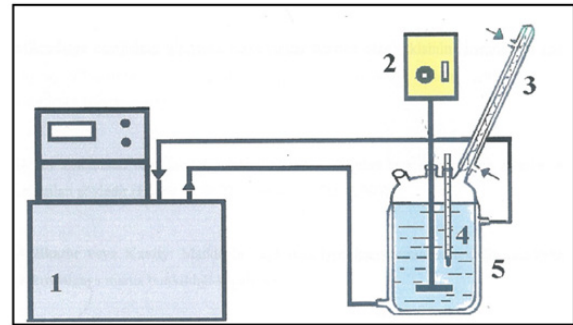
rine katı/sıvı oranı, asit konsantrasyonu, tane boyutu, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığı parametrelerinin etkilerinin belirlenmesi ve elde edilen deneysel verileri en iyi şekilde açıklayan kinetik modelin oluşturulması amaçlanmıştır. Deney şartlarında elde edilen sonuçlara göre dönüşüm-süre eğrileri mevcut bilgiler ışığında homojen ve heterojen reaksiyon modellerine göre incelenmiştir.

2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

Bu çalışmada kullanılan kolemanit Balıkesir'in Bandırma ilçesinde, Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. İçinde mevcut olan safsızlıklardan temizlenmek için yıkama ve kurutma işlemlerine tabi tutulmuştur. Daha sonra ASTM standartlarına uygun eleklerle $-12+14$, $-18+20$, $-30+35$, $-45+50$ mesh olan fraksiyonlara ayrılmıştır. Cevherin kimyasal bileşimi Tablo 1'de verilmiştir. $NaHSO_4$ çözeltisi (Molarite: $22,82 \text{ mol/L}$ moleküler ağırlığı: $120,05 \text{ g/mol}$ %99,0 saflıkta) Merck üretimidir.

2.1. Deneysel İşlem (Experimental Process)

Kolemanit mineralinin, $NaHSO_4$ çözeltisindeki çözünme hızı üzerine, katı/sıvı oranı, $NaHSO_4$ çözelti konsantrasyonu, tane boyutu, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Deneyler, buharlaşma ile çözelti kaybını önlemek için bir geri soğutucu, reaksiyon sıcaklığını kontrol etmek için sıcaklık sirkülatörü ve bir mekanik karıştırıcı ile teçhiz edilmiş 500 mL hacminde çift boyunlu bir cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği Şekil 1'de gösterilmiştir. Burada; 1- Sabit sıcaklık su sirkülatörü, 2- Mekanik karıştırıcı, 3- Geri soğutucu, 4- Termometre, 5- Su ceketli cam reaktördür.



Şekil 1. Deney düzeneği (Experimental setup).

Deneyler, reaktör içerisine 200 mL hacminde, belirlenen konsantrasyonlarda $NaHSO_4$ çözeltisi konulup ve istenen reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtıldıktan sonra reaktöre belirlenen katı/sıvı oranında cevher, bu çözeltiye ilave edilerek reaksiyon başlatılmıştır. Ön görülen reaksiyon süresi sonunda, reaktör muhtevası süzül-

Tablo 1. Kolemanit mineralinin kimyasal bileşimi (Chemical composition of colemanite mineral).

Bileşen	B_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	H_2O	Diğerleri
% Miktarı	39,38	3,98	0,77	24,85	0,36	23,65	2,34

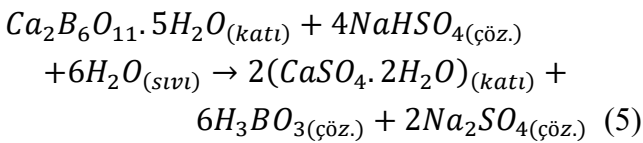
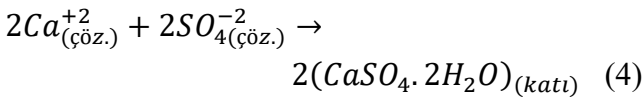
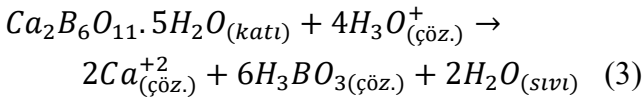
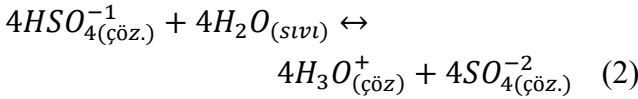
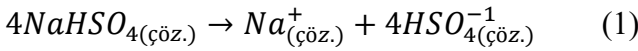
müş, potansiyometrik ve titrimetrik metotla bor tayini yapılmıştır [18,19].

Deneylede çalışılan parametreler ve aralıkları Tablo 2'de gösterilmiştir. Parametre aralıkları ve sabit değerler seçilirken, yapılan ön deneme sonuçları ve literatür bilgileri göz önünde bulundurulmuştur [20,21]. Deneylede bir parametrenin etkisi incelenirken tabloda yıldız işareti (*) ile gösterilen değerler sabit tutulmuştur. Kinetik değerlendirmeler için çözeltiye geçen dibor trioksit (B_2O_3) miktarı kimyasal analiz ile belirlenmiştir [18,19].

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

3.1. Çözünme Reaksiyonları (Dissolution Reactions)

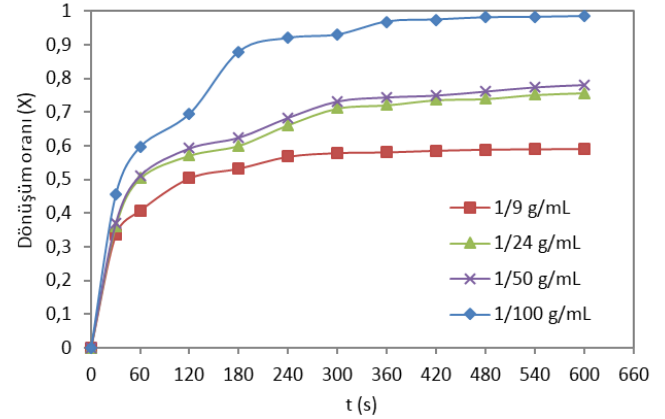
Çözücü seçimi yapılırken özellikle reaksiyon sonunda ürünün yan üründen kolay ayrılabilmesi dikkate alınmıştır. Eşitlik (5)'te verilen toplam reaksiyonda görüldüğü üzere borik asit yanında çözünmüş olarak sodyum sülfat (Na_2SO_4) oluşmaktadır. Borik asitin çözünürlüğü sıcaklık artışı ile düşerken yan ürün olan sodyum sülfatın çözünürlüğü sıcaklık artışı ile artmaktadır [20]. Dolayısıyla, reaksiyon sonunda çözelti soğutulularak yan ürünü çökelek halinde çözeltiden uzaklaştırmak daha kolaydır. Kolemanit ve sodyum bisülfat arasında gerçekleşen reaksiyonlar Eşitlik 1-4'de, toplam reaksiyon ise Eşitlik 5'de verilmiştir.



3.2. Kolemanitin Çözünme Hızı Üzerine Parametrelerin Etkisi (Effect of Parameters on the Dissolution Rate of Colemanite)

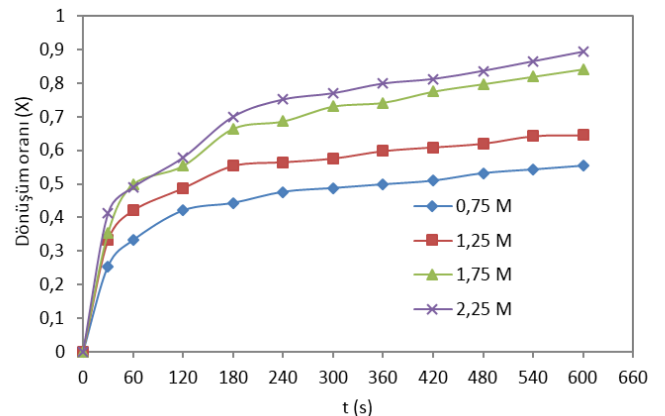
Kolemanitin çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi; 1/9, 1/24, 1/50 ve 1/100 g.mL⁻¹ lik değerler kullanı-

larak incelenmiştir. Şekil 2'den görülebileceği gibi, katı/sıvı oranının artırılması çözünme hızını azaltmaktadır. Bu durum, birim asit miktarı başına reaktan miktarının artmasıyla açıklanabilir. Çünkü aynı asit konsantrasyonunda, daha düşük miktarlardaki reaktantın çözünmesi daha hızlı gerçekleşmiştir. Kolemanitin sülfürik asit ile çözünme kinetiğini inceleyen çalışmada da çözünme hızında azalmalar görülmektedir [21].



Şekil 2. Kolemanitin çözünme oranına katı/sıvı oranının etkisi (Effect of solid to liquid ratio on the dissolution rate of colemanite).

Kolemanitin çözünme hızı üzerine $NaHSO_4$ konsantrasyonunun etkisi; 0,75; 1,25; 1,75 ve 2,5 M konsantrasyonları kullanılarak incelenmiştir. Şekil 3'de görüldüğü üzere, çalışılan aralıkta, sodyum bisülfat konsantrasyonu arttıkça çözünme hızı artmaktadır. Bu nedenle, sodyum bisülfat konsantrasyonunun artışıyla birlikte çözelti içerisinde bulunan hidronyum iyonunun arttığı ve böylece reaksiyon mekanizmasını hızlandırdığı düşünülmektedir [22-24].

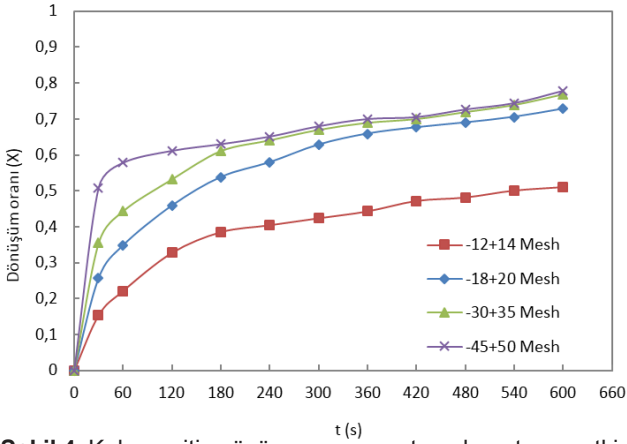


Şekil 3. Kolemanitin çözünme oranına $NaHSO_4$ konsantrasyonunun etkisi (Effect of $NaHSO_4$ concentration on dissolution rate of colemanite).

Tablo 2. Çözünme işleminde kullanılan parametre ve değerleri (Parameters and values used in the dissolution process).

Parametreler	Seçilen Parametre Değerleri
Katı/Sıvı Oranı (g.mL ⁻¹)	1/9, 1/24, 1/50*, 1/100
Asit Konsantrasyonu (M)	0.75, 1.25*, 1.75, 2.25
Tane Boyutu (mesh)	-12+14, -18+20, -30+35*, -45+50
Karıştırma Hızı (rpm)	50, 200, 350*, 500, 700
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	65, 70, 75*, 85

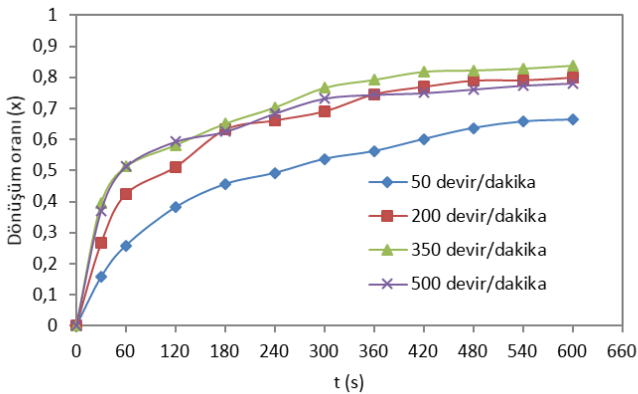
Tane boyutunun etkisini incelemek için, kolemanitin -12+14, -18+20, -30+35, -45+50, mesh'lik fraksiyonları kullanılmıştır. Şekil 4'den de görüleceği üzere, kolemanitin tane boyutu arttıkça hazırlanmış olduğumuz NaHSO_4 konsantrasyonundaki çözünme hızı giderek azalmaktadır. Bu durum, tane boyutunun küçülmesi ile doğrudan bağlantılı olup, birim ağırlık başına düşen tanecik sayısının artışı ile açıklanmaktadır. Dolayısıyla, tanelerin yüzey alanı artmakta ve çözünme hızı da buna bağlı olarak artmaktadır.



Şekil 4. Kolemanitin çözünme oranına tane boyutunun etkisi (Effect of particle size on the dissolution rate of colemanite).

Ayrıca, yüzey alanının artmasıyla katı tanecik ile akışkan reaktan arasında temas yüzeyi artışına bağlı olarak çözünme hızının yükselmesi de beklediğimiz olası sonuçlardan birisidir. Kolemanitin potasyum dihidrojen fosfat ve sülfürik asit çözeltileriyle yapılan çalışmalarında da benzer sonuçlar görülmüştür [25,26].

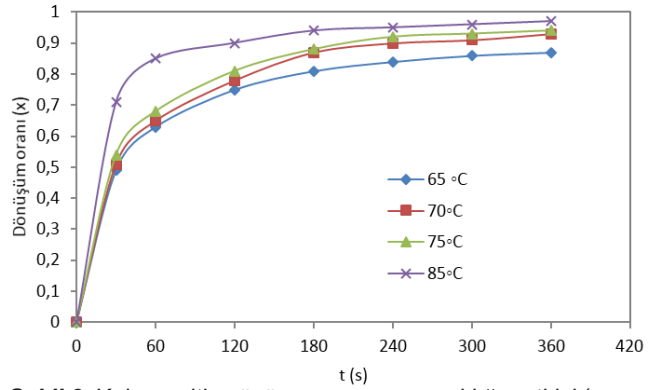
Karıştırma hızının kolemanitin çözünme üzerinde ki etkisini incelemek için 50, 200, 350, 500 devir.dakika⁻¹ hız değerleri kullanılmıştır. Deney sonuçları, Şekil 5'de grafik edilmiştir. Şekiller incelendiği zaman, 350 devir.dakika⁻¹'ya kadar çözünme hızının arttığı ve yaklaşık 350 devir.dakika⁻¹'den sonra ise, azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum vorteks oluşumuyla açıklanabilir. Belirli bir hızdan sonra meydana gelen vorteks oluşumunun hacim daralmasına neden olduğu, dolayısıyla tanecik ve akışkanın temas alanı ve süresini kısıtladığı düşünülmektedir. Bu durum 350 devir.dakika⁻¹ hızdan daha yüksek hızlardaki karıştırmanın çözünme hızını



Şekil 5. Kolemanitin çözünme oranına karıştırma hızının etkisi (Effect of stirring speed on the dissolution rate of colemanite).

olumsuz etkilediğini göstermektedir. Bayca ve arkadaşları yaptıkları çalışmada yüksek hızda vorteks oluşumuna benzer sonuç gözlemlenmiştir [27].

Kolemanitin çözünme hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi; 65, 70, 75 ve 85°C reaksiyon sıcaklıkları kullanılarak incelenmiştir. Deney sonuçları Şekil 6'da görüldüğü üzere reaksiyon sıcaklığı arttıkça çözünme hızı artmaktadır. Moleküllerin kinetik enerjilerinin arttığı bu durumda birim zamanda ki çarpışma hızını arttırarak reaksiyon hızı üzerine olumlu etki yaptığı düşünülmektedir [28-30].



Şekil 6. Kolemanitin çözünme oranına sıcaklığın etkisi (Effect of reaction temperature on the dissolution rate of colemanite).

3.3. Kinetik Analiz (Kinetic Analysis)

Akışkan ve katı arasındaki katalitik olmayan reaksiyon göz önüne alınırsa

A (sıvı) + bB (katı) \leftrightarrow ürün (sıvı ve/veya katı), aşağıdaki fiziksel ve kimyasal olayların tümü veya bir kısmı meydana gelir [31]:

1. Akışkan kütlede, akışkanın kül filmin yüzeyine gelene kadar akışkan filmi direnci.
2. Kül filmi üzerindeki akışkanın reaksiyon yüzeyine gelebilmesi için kül filmi direnci,
3. Reaksiyon yüzeyde katı ile reaksiyona girmesi.
4. Reaksiyon yüzeyinde gerçekleşen gaz veya sıvı ürünlerin kül filmi geçerek akışkan filme ulaşması için kül filmi direnci.
5. Akışkan filmine gelen reaksiyon ürününün akışkanın ara kütleline ulaşmak için geçmesi gereken akışkan filmi direnci.

Bu aşamaların tamamı incelenen her sistemde bulunmayabilir. Aşamaların her biri reaksiyonun gerçekleşme hızına bir direnç etkisi gösterir ve oluşan dirençler sistemden sisteme büyüklükçe fark eder. Bu aşamalar içerisinde en yüksek direnci gösteren aşama, hızı kontrol edici aşamadır. 1. 2. ve 3. adımın hızı kontrol eden adım olması durumunda dönüşüm eşitlikleri türetilir. Buna göre katalitik olmayan katı-sıvı reaksiyonları gaz filmi difüzyon kontrolü, kimyasal reaksiyon kont-

rolü ve ürün filmi difüzyon kontrolü olmak üzere bu üç kontrol basamağı ile kontrol edilir. Her bir kontrol basamağı için uygun reaksiyon hız eşitlikleri mevcuttur.

Kinetik değerlendirmelerde, heterojen reaksiyon modelleri kullanılmıştır. Yukarıdaki parametreler göz önüne alınarak gerçekleştirilen kinetik inceleme amaçlı deneyler esnasında, belli zaman aralıklarında reaksiyon karışımından alınan örneklerde yapılan B_2O_3 analiz sonuçları Eşitlik 6'ya göre çözünme kesrine dönüştürülerek, kinetik değerlendirmelerde kullanılmıştır.

$$\text{Çözünme kesri } (x) = \frac{\text{Çözültideki } B_2O_3 \text{ miktarı (g)}}{\text{Örnekteki } B_2O_3 \text{ miktarı (g)}} \quad (6)$$

Heterojen reaksiyon modellerine göre, türetilen $f(x)=kt$ şeklindeki integrale hız eşitlikleri göz önüne alınarak, t ye karşı $f(x)$ grafikleri çizilmiş ve elde edilen doğruların korelasyon katsayıları ile heterojen reaksiyonların hızlarını etkileyen parametrelerle birlikte kinetik değerlendirme yapılmıştır.

Kolemanitin sodyum bisülfat çözeltilerinde çözünme mekanizması ile elde edilen değerler, aşağıda verilen katı-sıvı heterojen reaksiyon modellerine uygulanmıştır.

Film difüzyon kontrol modeli;

$$\frac{t}{t^*} = x \quad t^* = \frac{\rho R}{3bkC} \quad (7)$$

Yüzey kimyasal kontrol modeli;

$$t = t^* [1 - (1-x)^{1/3}] \quad t^* = \frac{\rho R}{bkC} \quad (8)$$

Ürün veya kül tabakasından difüzyon kontrol modeli;

$$t = t^* [1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)] \quad t^* = \frac{\rho R^2}{6bk_d C} \quad (9)$$

Deneylerden elde edilen sonuçlar, katalitik olmayan katı-akışkan reaksiyon sistemleri için türetilmiş denklemlere uygulanmıştır.

Yapmış olduğumuz hesaplamalar neticesinde, ürün veya kül tabakasından difüzyon kontrol modeli en yüksek R^2 değeri ile çalışmamıza en uyumlu denklem olarak bulunmuştur.

Çalışmada kullandığımız parametrelerin $[1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)]$ denklemi (t/t^*) ile zaman arasındaki ilişkisi Şekil 7'de gösterilmiştir.

Arrhenius denklemi, kimyasal reaksiyonla sıcaklık arasındaki ilişkiyi açıklar:

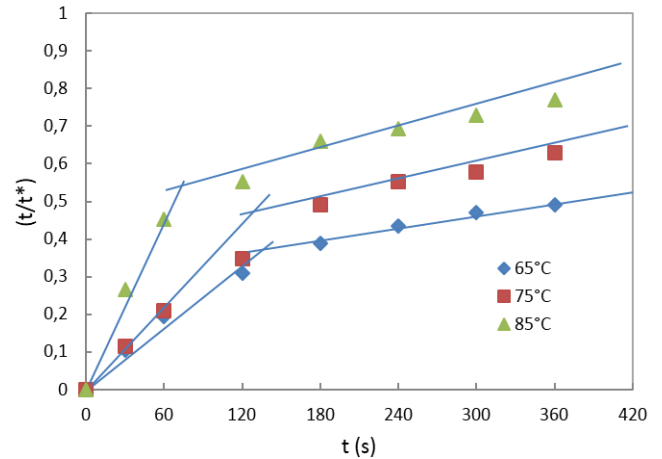
$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (10)$$

Ya da

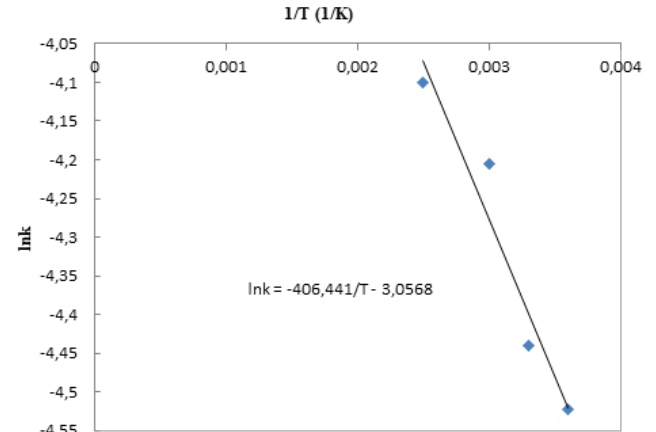
$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \quad (11)$$

$\ln k$ 'nin $1/T$ ye karşı çizilen grafiğinin eğimi ile aktivasyon enerjisini hesaplamak mümkündür. Elde edilen verilerin eğimleri kullanılarak her sıcaklık için hesaplanan hız sabitlerinin (k) $1/T$ 'ye karşı çizilen grafiği Şekil 8'de gösterilmiştir. Eğim farklılıkları dikkate

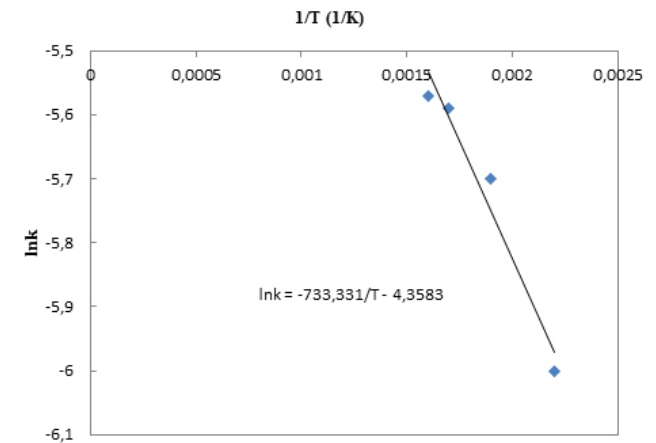
alınarak Şekil 7'de gösterildiği üzere grafik iki bölgeye ayrılarak aktivasyon enerjileri sırasıyla $3,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ve $6,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. İkinci bölgede yani yaklaşık 120 saniyeden sonra aktivasyon enerjisinin daha yüksek olması beklenen bir durumdur. Belirli bir zamandan sonra gerek asit konsantrasyonunun düşmesi gerekse kül filminin kalınlaşmasından dolayı, çözünmenin aktivasyon enerjisi yükselmiştir [31-33]. Ayrıca hesaplamalar neticesinde, ürün veya kül tabakasından difüzyon kontrol modelinin en yüksek R^2 değeri çıkması seçilen modelin doğruluğunun delilidir.



Şekil 7. Reaksiyon sıcaklığı için t ile t/t^* arasındaki ilişki (The relationship between t and t/t^* for the reaction temperature).



(a)



(b)

Şekil 8. $\ln k$ ile $1/T$ arasındaki ilişki (a.1.aşama, b.2.aşama) (Relationship between $\ln k$ and $1/T$ a.1.stage, b.2.stage).

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada kolemanitin çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranı, NaHSO₄ konsantrasyonu, tane boyutu, karıştırma hızı ve sıcaklık etkileri araştırılmıştır. Sonuç olarak:

- Kolemanitin çözünürlüğünün sıcaklığın ve konsantrasyonun artması ile arttığı, tane boyutunun ve katı/sıvı oranının artması ile azaldığı tespit edilmiştir. Benzer sonuçlar kolemanitin çözünmesi ile ilgili yapılan diğer araştırmalarda da görülmüştür.
- Sıcaklık artışı ile reaksiyon yan ürün olan Na₂SO₄'ün çözünürlüğü artarken H₃BO₃'ün çözünürlüğü düşmektedir. Çözünürlüklerin sıcaklığa bağlı değişimlerinin farklı olması H₃BO₃'ün çözeltilerden ayrılmasını kolaylaştırmaktadır. Bu üstünlüklerinden dolayı sodyum bisülfat çözücüsü literatürde çalışılan çözücülere iyi bir alternatif olabileceği düşünülmüştür.
- Karıştırma hızının çözünme kinetiği üzerine etkisi, 350 devir.dakika⁻¹ değerine kadar olumlu, yaklaşık 350 devir.dakika⁻¹'den sonraki değerlerde ise olumsuz olduğu bulunmuştur.
- Deneysel veriler sabit boyutlu parçacıklar için reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre analiz edilmiştir. Çözünmenin kül filminden iki aşamalı difüzyon kontrollü olduğu bulunmuştur. 1. aşama için aktivasyon enerjisi 3,4 kJ.mol⁻¹ iken 2. aşama için aktivasyon enerjisi 6,1 kJ.mol⁻¹ olarak belirlenmiştir.

5. Simgeler (Symbols)

- b : Stokiyometrik katsayı
 C : Sodyum bisülfat konsantrasyonu (M)
 k_d : Kütle aktarım katsayısı (m.min⁻¹)
 T : Reaksiyon sıcaklığı (K)
 t : Reaksiyon süresi (s)
 t* : Tam dönüşüm için reaksiyon süresi (s)
 x : B₂O₃'ün dönüşüm oranı
 R : Katı parçacığın başlangıç yarıçapı (m)
 k : Reaksiyon hız sabiti (mol.min⁻¹)
 k₀ : Frekans veya üstel faktör (min⁻¹)
 E : Aktivasyon enerjisi (kJ.kmol⁻¹)

Kaynaklar (References)

- [1] Eti Mine (2016). *Bor sektör raporu* [Boron sector report]. Head of Strategy Development Department, General Directorate of Eti Mine Enterprises. <https://www.etimaden.gov.tr/storage/uploads/2018/05/2016-Bor-Sektö%CC%88r-Raporu.pdf>.
- [2] Garrett, D. E. (1998). *Borates: Handbook of deposits, processing, properties, and use*. Elsevier. ISBN 9780080500218.
- [3] Tombal, T. D., Özkan, S. G., Ünver, I. K., & Osmanlıoğlu A.E. (2016). Properties, production uses of boron compounds and their importance in nuclear reactor technology. *Journal of Boron*, 1(2), 6-95.

- [4] Kılıçaslan, C. (2020). *"Bor"un stratejik ve ekonomik önemi* [Thesis, Kostarika Universidad Empresarial De Costa Rica (Unem)].
- [5] Sert, H., Yıldırım, H., & Toscalı, D. (2012). An investigation on the production of sodium metaborate dihydrate from ulexite by using trona and lime. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(7), 5833-5839.
- [6] Olufemi, A. S., Azeez, M. A., & Olayebi, O. O. (2016). Process intensification of colemanite leaching using sulfuric acid in a batch reactor. *International Journal of Engineering Research and General Science*, 4(4), 1-8.
- [7] Kuskay, B., & Bulutcu, A. N. (2011). Design parameters of boric acid production process from colemanite ore in the presence of propionic acid. *Chemical Engineering and Processing, Process intensification*, 50(4), 377-383.
- [8] Gönen, M., Nyankson, E., & Gupta, R. B. (2016). Boric acid production from colemanite together with ex situ CO₂ sequestration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(17), 5116-5124.
- [9] Yünlü, K. (2016). *Bor: Bileşikler sentez yöntemleri, özellikleri, uygulamaları* [Boron: Its compounds, synthesis methods, properties, applications]. BOREN. ISBN ISBN 978-605-5310-93-6
- [10] Karagöz, Ö., & Kuşlu, S. (2017). Dissolution kinetics of colemanite in potassium dihydrogen phosphate solution (KH₂PO₄). *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(36), 23250-23259.
- [11] Guliyev, R., Kuşlu, S., Çalban, T., & Çolak, S. (2012). Leaching kinetics of colemanite in ammonium hydrogen sulphate solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(4), 1202-1207.
- [12] Çavuş, F., & Kuşlu, S. (2005). Dissolution kinetics of colemanite in citric acid solutions assisted by mechanical agitation and microwaves. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(22), 8164-8170.
- [13] Alkan M., & Doğan M. (2004). Dissolution kinetics of colemanite in oxalic acid solutions, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43(7), 867-872.
- [14] Kizilca, M., & Copur, M. (2015). Kinetic investigation of reaction between colemanite ore and methanol. *Chemical Engineering Communications*, 202(11), 1528-1534.
- [15] Tunç, M., Kocakerim, M. M., Küçük, Ö., & Aluz, M. (2007). Dissolution of colemanite in (NH₄)₂SO₄ solutions. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24(1), 55-59.
- [16] Temur, H., Yartaşı, A., Copur, M., & Kocakerim, M. M. (2000). The kinetics of dissolution of colemanite in H₃PO₄ solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(11), 4114-4119.
- [17] Gür, A., & Alkan, M. E. (2008). Leaching kinetics of colemanite in perchloric acid solutions. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 41(5), 354-360.
- [18] Nemodruk A. A., Karalova Z. K., & Kondor R. (1969).

- Analytical chemistry of boron*. Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, London, UK. ISBN 9780250399192.
- [19] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (Eds.). (2013). *Fundamentals of analytical chemistry*. Cengage Learning ISBN 978-1-285-60719-1.
- [20] Haynes, H. (2005). ASTM C 88 Test on soundness of aggregate using sodium sulfate or magnesium sulfate: a study of the mechanisms of damage, *Journal of ASTM International*, 2(1), 1-17.
- [21] Cetin, E., Eroğlu İ., & Özkar, S. (2001). Kinetics of gypsum formation and growth during the dissolution of colemanite in sulfuric acid, *Journal of Crystal Growth*, 231(4), 559-56.
- [22] Çalimli, M. H., Tunç, M., & Kocakerim, M. M. (2020). Investigation dissolution behaviours and kinetics parameters of ulexite in boric acid solution. *International Journal of Chemistry and Technology*, 4(2), 121-129.
- [23] Gür, A. (2007). Dissolution mechanism of colemanite in sulphuric acid solutions. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24(4), 588-591.
- [24] Okur, H., Tekin, T., Özer, A. K., & Bayramoglu, M. (2002). Effect of ultrasound on the dissolution of colemanite in H₂SO₄, *Hydrometallurgy*, 67(1-3), 79-86.
- [25] Temur, H., Yartaşı, A., Copur, M., & Kocakerim, M. M. (2000). The kinetics of dissolution of colemanite in H₃PO₄ solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(11), 4114-4119.
- [26] Sis, H., Bentli, I., Demirkiran, N., & Ekmekyapar, A. (2019). Investigating dissolution of colemanite in sulfuric acid solutions by particle size measurements. *Separation Science and Technology*, 54(8), 1353-1362.
- [27] Bayca S. U., Kocan F., & Abali Y. (2014). Investigation of leaching kinetics of ulexite waste in oxalic acid solutions. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 28(3), 273-280.
- [28] Kuşlu, S., Dişli, F. Ç., & Çolak, S. (2010). Leaching kinetics of ulexite in borax pentahydrate solutions saturated with carbon dioxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(5), 673-678.
- [29] Sis, H., Bentli, I., Demirkiran, N., & Ekmekyapar, A. (2018). Dissolution kinetics of colemanite in HCl solutions by measuring particle size distributions. *Separation Science and Technology*, 53(1), 198-205.
- [30] Abalı, Y., Bayca, S. U., & Mistincik, E. (2011). Leaching kinetics of ulexite in oxalic acid. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 47, 193-148.
- [31] Levenspiel, O. (1998). *Chemical reaction engineering*. John Wiley & Sons. ISBN 978-0-471-25424-9.
- [32] Elçiçek, H., & Kocakerim, M. M. (2018). Leaching kinetics of ulexite ore in aqueous medium at different CO₂ partial pressures. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 35, 1, 111-122.
- [33] Guliyev, R., Kuşlu, S., Calban, T., & Colak, S. (2012). Leaching kinetics of colemanite in potassium hydrogen sulphate solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(1), 38-44.

YAZAR KILAVUZU

1. KAPSAM

Bor Dergisi, bor alanında aşağıda nitelikleri açıklanmış makaleleri Türkçe ve İngilizce olarak kabul etmektedir.

Araştırma Makalesi: Orijinal bir araştırmayı bulgu ve sonuçlarıyla yansıtan yazılardır. Çalışmanın özgün ve mutlaka uluslararası bilime katkısı olmalıdır.

Tarama Makalesi: Yeterli sayıda bilimsel makaleyi tarayıp, konuyu bugünkü bilgi ve teknoloji düzeyinde özetleyen, değerlendirme yapan ve bulguları karşılaştırarak yorumlayan yazılardır.

Her makale, konusu ile ilgili en az iki hakeme gönderilerek şekil, içerik, özgün değer, uluslararası literatüre ve bilime/teknolojiye katkı bakımından incelenir. Hakem görüşlerinde belirtilen eksikler tamamlandıktan sonra, dergide yayınlanabilecek nitelikteki yazılar, son baskı formatına getirilir ve yazarlardan makalenin son halinin onayı alınır. Dergide basıldığı haliyle makale içinde bulunabilecek hataların sorumluluğu yazarlara aittir.

Kabul edilen makaleler, ücretsiz olarak dergi internet sayfasında (online) ve basılı şekilde yayınlanmaktadır.

2. BAŞVURU FORMLARI

Makale; Kapak Sayfası, Makale Kontrol Listesi Formu, Makale Metni, Telif Hakkı Devir Formu ve Benzerlik Oran Dosyası olmak üzere beş ayrı formdan oluşmalıdır. Başvurular da iletişimde bulunulacak yazar ve diğer yazarların iletişim bilgileri (adres, e-posta, cep ve sabit telefon no) kapak sayfasında verilmelidir.

3. GÖNDERİ KONTROL LİSTESİ

Başvuru sürecinde yazarlar gönderilerinin aşağıdaki listede bulunan tüm maddelere uygunluğunu kontrol etmelidirler, bu rehber uymayan başvurular değerlendirmeye alınmayacaktır.

1. Gönderilecek makale daha önceden yayınlanmadı ve/veya yayımlanmak üzere herhangi bir dergiye sunulmadı.
2. Makale Microsoft Office Word 2010 ve üzeri bir kelime işlemci ile hazırlandı.
3. Makale A4 sayfasında, kenar boşlukları, üstbilgi ve altbilgi boşlukları ve satır aralığı dergi formatına uygun olarak ayarlandı.

4. Ana başlıklar ve alt başlıklar İngilizceyle birlikte dergi formatına uygun olarak düzenlendi.
5. Tablolar dergi formatına uygun olarak hazırlandı, metin içerisinde bahsedildi, makalenin metin bölümüne yerleştirildi.
6. Şekiller dergi formatına uygun olarak hazırlandı, metin içerisinde bahsedildi, makalenin metin bölümüne yerleştirildi.
7. Eşitlik ve Reaksiyon numaralandırmaları sıralı olarak dergi formatına uygun olarak verildi.
8. Orijinal şekiller bütünüyle yazım kurallarına uygun hazırlandı.
9. Şekil boyutları formata uygun olacak biçimde düzenlendi.
10. Metin içinde şekiller ardışık numaralandı.
11. Kaynaklar yazım kurallarına uygun yazıldı.
12. Kaynaklar metin içinde ardışık sıralandı.
13. Kaynaklar metin sonunda, metin içinde verildiği sırada listelendi.
14. Türkçe makale başlığı/Özet/Anahtar kelimeler/Bölüm başlıkları/Tablo ve Şekil adlandırmaları ile İngilizce makale başlığı/Özet/Anahtar kelimeler/Bölüm başlıkları/Tablo ve Şekil adlandırmalarının birbirleri aynı olduğu kontrol edildi.
15. "Kapak Sayfası" oluşturuldu.
16. Telif Hakkı Devir Formu imzalandı ve gönderildi.
17. Muhtemel yazım hataları kelime işlemcinin "Yazım ve Dilbilgisi" denetimi ile kontrol edildi.
18. "Editöre Not" alanına makalenin özgün yönü ve makalenin bilime somut katkısı yazıldı.

4. TELİF HAKLARI

Makalelerin telif hakkı devri, dergi internet sayfasında sunulan Telif Hakkı Devir Formu doldurularak imzalanmak suretiyle alınır. Form imzalandıktan sonra "ek dosyaları yükle" bölümünde PDF olarak yüklenmelidir. Bu formu göndermeyen yazarların makaleleri basılamaz.

5. GİZLİLİK BEYANI

Bu dergi sitesindeki isimler ve elektronik posta adresleri bu derginin belirtilen amaçları doğrultusunda kullanılacaktır ve diğer amaçlar veya başka bir bölüm için kullanılmayacaktır.

YAZIM KURALLARI

GENEL BİLGİ

Makale; Kapak Sayfası, Makale Kontrol Listesi Formu, Makale Metni, Telif Hakkı Devir Formu ve Benzerlik Oran Dosyası olmak üzere beş ayrı formdan oluşmalıdır. Başvurular da iletişimde bulunulacak yazar ve diğer yazarların iletişim bilgileri (adres, e-posta, cep ve sabit telefon no) kapak sayfasında verilmelidir.

KAPAK SAYFASI

Başvuru esnasında yazar isimleri ayrı bir dosya olarak yüklenen Kapak Sayfası hazırlanmalı ve online olarak dergimizin internet sayfasına ayrı bir dosya olarak yüklenmelidir. İlk başvuru esnasında yazarları sadece dergi editörlerimiz görebilecektir.

Makalenin başlığının ilk harfi büyük ve diğerleri küçük harflerle sayfaya ortalı olarak yazılmalıdır. Başlık metne uygun, kısa ve açık olmalıdır. Başlığın altına, makalenin yazar ya da yazarlarının adı, soyadı, e-posta adresleri, posta adresleri, posta kodu ve ORCID numaraları yazılmalıdır.

İngilizce makale başlığı: Makaleyi kapsayıcı ve anlaşılır bir başlık kullanılmalıdır. Başlık büyük harfle başlamalı ve diğer tüm harfleri küçük yazı karakterinde yazılmalıdır. Başlık, gerektiğinde standart kısaltmalarla birlikte en çok 15 kelimedenden oluşmalıdır.

Türkçe makale başlığı: İngilizce makale başlığıyla uyumlu olmalıdır.

Yazar adları ve adres bilgileri: Yazar adlarının ve soyadlarının ilk harfleri büyük diğer tüm harfleri küçük olacak şekilde yazılmalıdır. Çalışmanın yürütülmüş olduğu yer yazar isimlerinden sonra gelmelidir. Yazarı ve çalışmanın yürütüldüğü yeri ilişkilendirebilmek amacıyla yazarın soyadından sonra ve çalışmanın yürütülmüş olduğu yerden önce üstsimge (1, 2, 3 vb.) ile numaralandırılmalıdır. Sorumlu yazar, soyadından sonra " * " simgesi ile belirtilmelidir. Adres bilgileri içerisinde çalışmanın yürütüldüğü yer, şehir, posta kodu ve ülke adı yer almalıdır. Adres bilgilerinden sonraki satıra her bir yazarın e-posta adresi yazar isimlerinin sırasına uygun olarak verilmelidir.

Özet: Ana metne atıf yapmadan makalenin konusu anlaşılır bir şekilde özetlemelidir. Özet 220 kelimeyi geçmemelidir. Standart olmayan kısaltmalar ilk kullanıldığında tam olarak yazılmalıdır.

Anahtar Kelimeler: Özette hemen sonra gelmelidir. En fazla 5 anahtar kelime, harf sırasıyla verilmelidir. Anahtar Kelimeler konuyu açıklayıcı kelimelerden seçilmelidir. Her bir anahtar kelime "," ile ayrılmalıdır. Anahtar kelimeler cümle içermemelidir

Abstract: Özette verilen metnin İngilizceye çevrilmesiyle oluşturulmalıdır. Ondalıklı sayılar kullanılıyorsa bu sayıların Türkçe Özette " , " İngilizce özetinde " . " olmasına dikkat edilmelidir.

Key Words: İngilizce özette sonra verilmelidir. Türkçe anahtar kelimelerle uyumlu olmalıdır. Konu ile ilgili en çok 5 anahtar kelime alfabetik olarak yazılmalıdır.

MAKALE KONTROL LİSTESİ FORMU

Makalenin metin bölümünün dergi yazım kurallarına uygunluğunun kabul edildiğini gösteren formdur. Başvurular yapılmadan önce Makale Kontrol Formunun doldurulması gerekmektedir. Kontrol formu makalenin ilk sayfası olarak verilmelidir. Dergi formatına uygun olmayan veya kontrol listesi doldurulmamış olan başvuru değerlendirilmeye alınmayacaktır.

MAKALE METNİ

Makale Kontrol Listesi Formundan hemen sonra Makale Metni başlamalıdır. Makaleler aşağıda verilen detaylar göz önünü alınarak hazırlanmalıdır.

- Makalenin metin bölümü Times New Roman 12 punto Yazı Tipi karakterinde, Microsoft Office Word 2010 ve üzeri bir kelime işlemci ile hazırlanması ve Microsoft Office Word'un Yazım ve Dilbilgisi bölümünden yazım hatalarının kontrol edilmesi ve düzeltilmesi gerekmektedir.
- Makale tek sütun halinde mümkün olduğunca yalın olarak, 2,5 cm kenar boşlukları kullanılarak A4 sayfasında oluşturulmalıdır.
- Makale düzenlenirken sayfa düzeninin değiştirilmemesi gerekmektedir.
- Satır aralıkları 1,5 olarak ayarlanmalı ve paragraflar arasında bir satır boşluk bırakılmalıdır. Paragraflar öncesi veya sonrasında otomatik aralık bırakılmamalıdır.
- Sayfa geçişlerinde bölüm sonları eklenmemeli ve tüm Makale tek bir bölümden oluşmalıdır.
- Tüm başlıkların yanında İngilizce karşılıkları parantez içerisinde yazılmalıdır.
- Makale metni referanslar dahil araştırma makaleleri için 14.000 kelimeyi tarama makaleleri için ise 22.000 kelimeyi geçmemelidir.
- Tablolar ve Şekiller Dergimizin istemiş olduğu formata uygun olarak hazırlanmalıdır.
- Makale metni, ana başlıklarla bölümlere ayrılmalı ve her bölüm başlığı numaralandırılmalıdır. Numaralandırma işlemleri ana bölümler için 1.'den başlamalı ve tüm ana başlıklar (Özet, Teşekkür, Kaynaklar ve Ekler bölümleri hariç) için devam etmelidir. İkincil başlıklar ana bölüm numaralandırmasına uygun olarak 1.1., 1.2., 1.3., ... şeklinde devam etmelidir. Üçüncü başlıklar ikinci başlıklara uygun olarak 1.1.1., 1.1.2., 1.1.3., ... şeklinde devam etmelidir.

Örnek bir makale formatı aşağıda verilmiştir:

Kapak sayfası

1. Giriş (Introduction)
 2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)
 3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)
 4. Sonuçlar (Conclusions)
 5. Simgeler (Symbols)
- Teşekkür (Acknowledgment)
Kaynaklar (References)
Ekler (Appendices)

1. Giriş (Introduction)

Detaylı bir literatür özeti, çalışmanın amacını ve kurulmuş olan hipotezi içermelidir. Kaynaklar toplu olarak ve aralıklı verilmemeli (örnek [1-5] veya [1, 2, 3, 5, 8]), her kaynağın çalışmaya katkısı irdelenmeli ve metin içerisinde belirtilmelidir.

2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

Yürütülmüş olan çalışma deneysel bir çalışma ise deney prosedürü/metodu anlaşılır bir şekilde açıklanmalıdır. Teorik bir çalışma yürütülmüşse teorik metodu detaylı bir şekilde verilmelidir. Yapılan çalışmada kullanılan metot daha önce yayınlanmış bir metot ise diğer çalışmaya atıf yapılarak bu çalışmanın diğer çalışmadan farklı belirtilmelidir.

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

Elde edilen verilerin açık ve öz bir şekilde verilmelidir. Elde edilen tüm veriler literatür ile karşılaştırılmalıdır.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Elde edilen verilerin açık ve öz bir şekilde verilmelidir. Elde edilen tüm veriler literatür ile karşılaştırılmalıdır.

5. Simgeler (Symbols)

Makalede kullanılan simgeler açıklamalarıyla birlikte alfabetik sıraya uygun olarak düzenli bir şekilde verilmelidir. Kullanılan diğer simgeler alfabetik sıralamadan sonra gelebilir. Gerektiğinde "Yunan Harfleri", "Alt İndis" gibi alt başlıklar kullanılabilir.

Teşekkür (Acknowledgment)

Makalenin sonunda ve kaynaklar bölümünden önce verilir.

Kaynaklar (References)

- Basılmış kaynakların DOI ve ISBN numarası belirtilmelidir.
- İnternet sitesi adresleri (URL) kaynak olarak verilmelidir. Ancak metin içerisinde verinin geçtiği yerde veriden sonra belirtilebilir.
- Kaynaklar listesi metin içerisinde kullanıma sırasına uygun olarak numaralandırılmalıdır.
- Kaynaklar, "APA Publication Manual, Seventh Edition" kurallarına uygun olarak hazırlanmalıdır.
- Kaynaklar İngilizce olarak hazırlanmalıdır. Türkçe kaynakların İngilizce karşılıkları köşeli parantez içerisinde belirtilmelidir.

Kaynaklar için örneklere <https://apastyle.apa.org/style-grammar-guidelines/references/examples> adresinden ulaşılabilir.

Kaynaklar için örnekler aşağıda verilmiştir:

- Kaynak bir makale ise: Yazarın soyadı, Adının baş harfi. (Yıl). Makalenin tam başlığı. *Derginin Tam Adı*, Cilt no (Sayı no), makalenin başlangıç ve bitiş sayfa no.

Uysal, İ., Yılmaz, B., Evis, & Z. (2020). Boron doped hydroxyapatites in biomedical applications. *Journal of Boron*, 5(4), 192-201.

- Kaynak yazarı verilen bir kitap ise: Yazarın soyadı, Adının baş harfi. (Yıl). *Kitabın Adı*. (cilt no, varsa editörü). Yayınevinin adı. ISBN veya DOI numarası.

Yünlü, K. (2019). *Bor: Bileşikleri, Sentez Yöntemleri, Özellikleri, Uygulamaları*. [Boron: Its Compounds, Synthesis Methods, Properties and Applications] (2nd Ed.). Aydıli Advertising Agency. ISBN 978-605-5310-93-6.

- Kaynak editörü verilen bir kitap ise: Editörün soyadı, Adının baş harfi (Eds.). (Yıl). *Kitabın Adı*. (cilt no). Yayınevinin adı. ISBN veya DOI numarası.

Korkmaz, M. (Eds.). (2020). *Bor ve İnsan Sağlığı [Boron and Human Health]*. Kuban Printing and Publishing. ISBN 978-605-9516-69-3.

- Kaynak kitaptan bir bölüm ise: Bölüm yazarının soyadı, Adının baş harfi. (Yıl). Kitabın Adı. In bölüm editörünün Soyadı, Adının baş harfi (Eds.), *Bölümün Adı* (Varsa cilt no, alıntılanan sayfalar). Yayınevinin adı.

Hakkı, S., & Nielsen, F., N. (2020). Boron and Human Health., Anti-Inflammatory and Anti-Microbial Potentials of Boron in *Medicine and Dentistry* (pp. 67-82). Nobel Academical Publishing, Education, Consultancy Ltd.

- Kaynak basılmış tez ise: Yazarın soyadı, Adının baş harfi. (Yıl). *Tez Başlığı* [Tezin kategorisi, Üniversite]. Tezin kayıtlı olduğu arşiv. Varsa tezin bağlantısı.

Akbaba, S. (2018). *Biopolymer modified polypropylene mesh for hernia treatment* [M. Sc. thesis, Middle East Technical University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 527833).

- Kaynak kongreden alınmış bir tebliğ ise: Yazarın soyadı, Adının baş harfi. (Yıl). Tebliğin adı. *Kongrenin Adı*, Yapıldığı yer, Tebliğin başlangıç ve bitiş sayfa no.

Akbaba, S., Atila, D., Tezcaner, T., & Tezcaner A. (2018). BIOMED2018-TR 23. *Biyomedikal Bilim ve Teknoloji Sempozyumu [BIOMED2018-TR 23rd Biomedical Science and Technology Symposium]*, Turkey, p. 43.

Ekler (Appendices)

Makaledeki ekler EK A (Appendix A), EK B (Appendix B) ve EK C (Appendix C) vb. olarak adlandırılmalıdır. Ekler içerisindeki denklem numaralandırmaları A1, A2, A3 vb. olarak, Tablo ve Şekil numaralandırmaları Tablo A1, Tablo A2, Şekil A1, Şekil A2 vb. olarak adlandırılmalıdır.

Diğer Hususlar

Eşitlik Numaraları: Metin içerisinde eşitlikler Eş. 1, Eş. 2

şeklinde verilmelidir. Eşitlik numaralandırmaları parantez içerisinde (1), (2), (3) vb. olarak, reaksiyon numaralandırmaları (R1), (R2), (R3) vb. olarak numaralandırılmalıdır.

Birimler: Metin, şekil ve tablo içerisinde SI birim sistemi kullanılmalıdır.

Şekiller ve Tablolar:

- Tablo içermeyen bütün görüntüler (fotoğraf, çizim, diyagram, grafik, harita vs.) şekil olarak belirtilir.
- Tablo ve şekiller metin içinde geçişlerine göre numaralandırılmalı, bütün tablo ve şekiller ilgili paragraftan hemen sonra verilmelidir. Tablo ve şekillerin her birinin metin içerisinde bahsedildiğinden emin olunmalıdır.
- Tablo başlıkları tablonun üstüne ve şekil başlıkları şeklin altına konulmalıdır. Tabloların ve Şekillerin Türkçe başlıklarından sonra İngilizce başlıkları parantez içerisinde verilmelidir.
- Makaleye eklenecek şekiller (fotoğraf, çizim, diyagram, grafik, harita vs.) mutlaka yüksek çözünürlükte (300dpi veya üstü) olmalıdır. Kabul edilen görüntü formatları jpeg, png, tiff, bmp, eps, wmf, emf veya pdf'dir. Dosya boyutları 1 Mb'tı geçmemelidir.
- Boyutlandırma işlemi orijinal veri üzerinde yapılmalıdır. Eksen başlıkları, etiketlendirme ve açıklamaları (metin kutusu, oklar, üste resim vb. şekilde) Word içerisinde yapılmamalıdır. Grafik, Word belgesine tek bir öge halinde eklenmelidir.
- Tablolar resim olarak verilmemelidir. Büyük tabloların tek bir sayfaya sığması tercih edilir. Şekillerde el yazısı kullanılmamalıdır. Renkli fotoğraflar kabul edilebilir ancak baskı siyah-beyaz formata olacaktır. Grafiklerin siyah-beyaz baskıda belirgin olabilmesi için uygun simgelerin kullanılmasına özen gösterilmelidir.

Yapısal Diyagramlar ve Matematiksel Denklemler: Molekül yapılarının yanı sıra matematiksel denklemler metin içinde ait oldukları yerde çizilmiş veya yazılmış olmalı ve ayrı bir satırda gösterilmelidir. Bu molekül yapıları veya matematiksel denklemler sağ yanında ve parantez içinde numaralandırılarak daha sonraki kullanımlarda bu numaralara atıf yapılmalıdır.

Eşitlikler ve denklemler için MS Word Equation Editor fonksiyonu, simgeler için ise MS Word'de Insert/Symbol fonksiyonu kullanılmalıdır.

TELİF HAKKI DEVİR FORMU

Yazıların telif hakkı devri, dergi internet sayfasında sunulan form doldurulup imzalanmak suretiyle alınır. İmzalı Telif Hakkı Devir Formunu göndermeyen yazarların yayınları değerlendirilmeye alınmaz.

BENZERLİK ORAN DOSYASI

Makalenizin referanslar bölümü dahil Tam Metni "iThenticate" veya "Turnitin" programları ile taranmalıdır. İlgili programdan alacağınız benzerlik oranı sonucunun PDF formatında sistemimize yüklenilmesi gerekmektedir.

AUTHOR'S GUIDE

1. SCOPE

Journal of Boron; accepts articles in the field of boron, whose qualifications are explained below, in Turkish and English.

Research Article: These are articles that reflect an original research with its findings and results. The study must be original and must contribute to international science.

Scan Article: These are articles that scan a sufficient number of scientific articles, summarize the subject at the current knowledge and technology level, evaluate and compare the findings.

Each article is sent to at least two referees on its subject and has it examined in terms of form, content, original value, contribution to international literature and science / technology. After the deficiencies stated in the referee opinions are completed, the articles that can be published in the journal are brought to the final print format and the approval of the final version of the article is obtained from the authors. The responsibility of the errors that may be found in the article as it is printed in the journal belongs to the authors.

Accepted articles are published free of charge on the journal's website (online) and in print.

2. APPLICATION FORMS

It should consist of five separate forms: Cover Page of Article, Article Checklist Form, Article Text, Copyright Form and Similarity Ratio File. Contact information (address, e-mail, mobile and fixed phone number) of the author and other authors to be contacted during the applications must be given on the cover page.

3. SUBMISSION CHECKLIST

During the application process, authors must check the compliance of their submissions with all the items in the list below, applications that do not comply with this guideline will not be evaluated.

1. The article to be sent has not been published before and/or has not been submitted to any journal for publication.
2. The article was prepared using Microsoft Office Word 2010 or higher word processor.
3. Margins, header and footer spacing and line spacing on the A4 page of the article have been adjusted according to the journal format.

4. Main headings and sub-headings were arranged in accordance with the journal format, together with their English translations.
5. The tables were prepared in accordance with the journal format, they were mentioned in the text and placed in the text section of the work.
6. Figures were prepared in accordance with the journal format, they were mentioned in the text, and placed in the text section of the work.
7. Equation and Reaction numbers were given in order in accordance with the journal format.
8. Original figures were prepared entirely in accordance with the spelling rules.
9. Figure sizes are arranged to fit the format.
10. Figures in the text are numbered consecutively.
11. References are written according to the spelling rules.
12. References are listed consecutively in the text.
13. References are listed at the end of the text, in the order given in the text.
14. It was checked that Turkish Article Title / Abstract / Keywords / Section Titles / Table and Figure titles and English Article Title / Abstract / Keywords / Section Titles / Table and Figure titles are the same.
15. The "Cover Page" containing the title of the work, the names of the authors and contact information was created.
16. The Copyright Form was signed and sent.
17. Possible spelling errors were checked with the word processor's "Spelling and Grammar" check.
18. The original aspect of the article and its concrete contribution to science are written in the "Note to the Editor" field.

4. COPYRIGHTS

The copyright transfer of the articles is taken by filling and signing the Copyright Transfer Form presented on the journal website. After the form is signed, it should be uploaded as PDF in the "upload additional files" section. Works of authors who do not submit this form cannot be published.

5. PRIVACY NOTICE

Names and e-mail addresses on this journal site will be used in line with the stated purposes of this journal and will not be used for other purposes or any other section.

WRITING RULES

GENERAL INFORMATION

An article is composed of 5 individual forms which are cover page, article checklist form, article manuscript, copyright transfer form and plagiarism score file. Contact information (address, e-mail address and phone number) of the corresponding author must be given in cover letter.

COVER PAGE

A cover page must be prepared and submitted to journal's webpage as an individual file. Author information will be visible only to journal editors during initial application.

Title of the article must start with a capital letter and centered to the page. The title must be brief, clear and appropriate for the manuscript. Name, surname, e-mail, affiliation, postal code, city and ORCID number of author(s) must be given below the title.

Title of the article in English: An inclusive and understandable title must be used. The title must start with a capital letter and the rest must be lowercase. The title must be no longer than 15 words including required standard abbreviations.

Title of the article in Turkish: Must be in concordance with the Turkish title.

Author Names and Address Information: Authors' names and surnames must start with a capital letter. Author names are followed by the institution where the author is affiliated. Uppercase numbers must be used in order to relate the author to the institution. Corresponding author must be denoted with the asterisk sign " * ", after their surname. Address information must include institution, city, postal code and country name. E-mail address must be added after the address line for all authors, according to author order.

Abstract: Topic of the article must be summarized without citing the article. An abstract must not exceed 220 words. Non-standard abbreviations must be explained when used for the first time.

Keywords: Must be placed after abstract. Maximum 5 words must be given with alphabetical order. Keywords must be chosen from explanatory words about the topic. Every keyword must be separated from each other with " , ". Keywords must not include full sentences.

Abstract in English: Must be formed by translating the text in abstract. If decimal are used, " , " must be used for Turkish abstract and " . " must be used for English numbers.

Keywords in English: Must be placed after Abstract in English. Must be in concordance with Turkish keywords. Maximum of 5 words must be written with the alphabetical order, about the topic.

ARTICLE CHECKLIST FORM

It is the form that shows approval of the article manuscript to the journal's writing rules. Article Checklist Form must be filled before submission. Article Checklist Form must be given as the first page of the manuscript. Applications that are not in accordance with the journal's format or submitted without Article Checklist Form will not be evaluated.

ARTICLE MANUSCRIPT

Article Manuscript must be placed after Article Checklist Form. Article manuscript must be prepared by considering details given below.

- Article manuscript must be prepared with Times New Roman font and 12 font size by using Microsoft Office Word 2010 or later version word processor. Misspellings and grammatical errors must be checked and corrected by using Microsoft Office Word's proofing errors section.
- Article manuscript must be prepared in A4 size page with 2.5 cm margins from each side, as a single column.
- Page order must not be changed when article is reviewed.
- Line and paragraph spacing must be set to 1.5 and there must be 1 line space between paragraphs. There must be no automatic line spacing before and after paragraphs.
- There must be no page breaks between pages and whole manuscript must consist of a single section.
- In case the article is in Turkish, translation of all headings must be given in parentheses.
- The manuscript must not exceed 14,000 words for research articles and 22,000 for review articles including references.
- Tables and figures must be prepared according to the journal's requirements.
- The manuscript must be divided into main sections and each section must be numbered. Numbering must start from 1 and go on for all main sections (Except for Abstract, Acknowledgements, References and Appendices sections). Secondary headings must be numbered as 1.1., 1.2., 1.3., etc. in concordance with main headings. Tertiary headings must be numbered as 1.1.1., 1.1.2., 1.1.3., etc. in concordance with secondary headings.

Manuscript format sample is given below:

Cover page
1. Introduction
2. Materials and Methods
3. Results and Discussion
4. Conclusions
5. Symbols
Acknowledgments
References
Appendices

1. Introduction

Must include detailed literature review, purpose and hypothesis of the conducted study. Contribution of a reference must be examined and placed individually in the manuscript, must not be given collectively.

2. Materials and methods

If the manuscript is for a research article, experimental methods must be explained in an understandable and detailed manner. Theoretical approach must be explained in detail, if a theoretical study was conducted. If the method that was used is already published, related source must be cited and differences must be pointed.

3. Results and discussion

Obtained data must be presented clearly. Data interpretation and literature comparison must be done.

4. Conclusions

Main conclusions of the conducted study must be given briefly.

5. Symbols

Symbols that are used in the manuscript must be given with an alphabetical order. Other symbols can be given after the alphabetical order. Greek letters and subscripts can be used, if required.

Acknowledgment

Acknowledgements is given after the manuscript and before the references.

References

- DOI or ISBN numbers of published sources must be given.
- Webpages (URL) must not be used as a reference. They can be used only in manuscript after data.
- References must be numbered with the same order as mentioned in the manuscript.
- References must be prepared according to "APA Publication Manual, Seventh Edition" rules.
- References must be prepared in English. English translation of Turkish sources must be denoted with square brackets.

Sample references can be found from the URL address <https://apastyle.apa.org/style-grammar-guidelines/references/examples>

- If the source is an article: Author's Last Name, Initial of Author's First Name. (Year). Article's full title. *Journal's Full Title*, Volume number (Issue number), Page numbers.

Uysal, İ., Yılmaz, B., Evis, & Z. (2020). Boron doped hydroxyapatites in biomedical applications. *Journal of Boron*, 5(4), 192-201.

- If the source is a book with author: Author's Last Name, Initial of Author's First Name. (Year). *Book's Name*. (Volume number, Editor, if present). Publisher. ISBN or DOI number.

Yünlü, K. (2019). *Bor: Bileşikleri, Sentez Yöntemleri, Özellikleri, Uygulamaları. [Boron: Its Compounds, Synthesis Methods, Properties and Applications]* (2nd Ed.). Aydıllı Advertising Agency. ISBN 978-605-5310-93-6.

- If the source is a book with editor: Editor's Last Name, Initial of Editor's First Name (Eds.). (Year). *Book's Name*. (Volume number). Publisher. ISBN or DOI number.

Korkmaz, M. (Eds.). (2020). *Bor ve İnsan Sağlığı [Boron and Human Health]*. Kuban Printing and Publishing. ISBN 978-605-9516-69-3.

- If the source is a chapter from a book: Chapter Author's Last Name, Initial of Chapter Author's First Name. (Year). *Book's Name*. In Last Name of Chapter's Editor, First Name of Chapter's Editor (Eds.), *Chapter's Name* (Volume number if present, Pages). Publisher.

Hakkı, S., & Nielsen, F., N. (2020). Boron and Human Health., *Anti-Inflammatory and Anti-Microbial Potentials of Boron in Medicine and Dentistry* (pp. 67-82). Nobel Academical Publishing, Education, Consultancy Ltd.

- If the source is a published thesis: Author's Last Name, Initial of Author's First Name. (Year). *Thesis title* [Thesis category, University]. Archieve that the thesis is registered (Thesis Number). Link to the thesis, if present.

Akbaba, S. (2018). *Biopolymer modified polypropylene mesh for hernia treatment* [M. Sc. thesis, Middle East Technical University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 527833).

- If the source is from a conference proceeding: Author's Last Name, Initial of Author's First Name. (Year). Name of the proceeding. *Name of the Conference*, Place of the Conference, Proceeding page numbers.

Akbaba, S., Atilla, D., Tezcaner, T., & Tezcaner A. (2018). BIOMED2018-TR 23. *Biyomedikal Bilim ve Teknoloji Sempozyumu [BIOMED2018-TR 23rd Biomedical Science and Technology Symposium]*, Turkey, p. 43.

Appendices

Appendices in the manuscript must be named as AP A (Appendix A), AP B (Appendix B) and AP C (Appendix C) etc. Equation numbering within the appendix must be as A1, A2, A3 etc., whereas Table and Figure numbering must follow as Table A1, Table A2, Figure A1, Figure A2 etc.

Other Issues

Equality Numbers: Equations in the manuscript must be given as Eq. 1, Eq. 2. Equations must be numbered in brackets as (1), (2), (3), etc., and reaction numbers as (R1), (R2), (R3), etc.

Units: The SI unit system must be used in the text, figures and tables.

Figures and Tables:

- All images (photographs, drawings, diagrams, graphs, maps, etc.) that do not contain tables are considered as figures.
- Each table and figure must be numbered according to their transition in the text, and all tables and figures must be given right after mentioned paragraph in manuscript. It must be made sure that each table and figure was mentioned in the text.
- Table captions must be placed above the table and figure captions must be placed under the figure. Table and figure captions must also be noted in English and given in parentheses if the manuscript is in Turkish.
- Figures (photograph, drawing, diagram, graphic, map, etc.) to be added to the article must be at high resolution (300dpi or higher). Accepted image formats are jpeg, png, tiff, bmp, eps, wmf, emf or pdf. File sizes must not exceed 1 Mb.
- The sizing process must be done on the original data. Axis titles, labelling and explanations (such as text box, arrows, picture on top, etc.) must not be added with Word. The plot must be added to the Word document as a single element.
- Tables must not be added as pictures. Large tables are preferred to be fit in a single page. Handwriting must never be used in figures. Although colorized figures are acceptable, printing will be done in black-white for-

mat. Appropriate symbols must be used in order for figures to be prominent in black-white printing.

Structural Diagrams and Mathematical Equations: Mathematical equations as well as molecular structures must be drawn or written where they belong in the text and displayed on a separate line. These molecular structures or mathematical equations must be numbered on the right side and in parentheses for later referring.

MS Word Equation Editor function must be used for equations, and Insert/Symbol function in MS Word for symbols.

COPYRIGHT FORM

Copyright transfer of the articles is taken by filling and signing the form presented on the journal website. The publications of the authors who do not send the signed Copyright Form will not be evaluated.

SIMILARITY RATIO FILE

The manuscript, excluding the references section, must be scanned using the "iThenticate" or "Turnitin" programs. The similarity ratio result received from the relevant program must be uploaded to system in PDF format. It is expected that similarity ratio is not more than 10%.

İÇİNDEKİLER/CONTENTS

Bor içerikli atık killerin sondaj çamurlarında kullanımı	360
..... Hüseyin Vapur, Onur Eser Kök, Yasin Erdoğan	
Havlu ve peştamalların tekrarlı yıkamalarında bor içerikli deterjanın yumuşatıcılı ve yumuşatıcısız kullanımının etkilerinin araştırılması	370
..... Alperen Ahmet Cengiz, Buket Arık, Sema Palamutçu	
Genipin ile çapraz bağlı bor katkılı polisakkarit kompleks sentezi ve karakterizasyonu.....	379
..... Elif Ant Bursalı	
Influence of particle size, additive ratio and chemical structure of zinc borate on mechanical properties of poly(vinyl chloride).....	387
..... Yeliz İpek	
Sodyum bisülfat çözeltisinde kolemanitin çözünme kinetiğinin araştırılması.....	395
..... Havva Mumcu Şimşek, Murat Yeşilyurt	

TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü

Dumlupınar Bulvarı (Eskişehir Yolu 7. km), No:166, D Blok, 06530, Ankara

Tel: (0312) 201 36 00

Faks: (0312) 219 80 55

e-mail: boren.journal@tenmak.gov.tr

web:<https://dergipark.org.tr/boron>