

**BENTONİT, KAOLİN ve SEPIYOLİTİN
BAZI ORGANİK MOLEKÜLLERİ ABSORPLAMASININ
INFRARED İNCELEMELERİ**

RAHŞAN BALKAN

**Yüksek Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı**

Ağustos 2006

**Investigation of Infrared of Absorption
Some Organic Molecules of Bentonite, Kaolinite and Sepiolite**

RAHŞAN BALKAN

**Master of Science Thesis
Physics Department**

August 2006

BENTONİT, KAOLİN ve SEPIYOLİTİN BAZI ORGANİK MOLEKÜLLERİ
ABSORPLAMASININ INFRARED İNCELEMELERİ

RAHŞAN BALKAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Fizik Anabilim Dalı

Katıhal Fiziği Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Tefvik ÜNALDI

Ağustos-2006

Rahşan BALKAN'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı '**Bentonit, Kaolin ve Sepiyolit'in Bazı Organik Molekülleri Absorplamasının Infrared İncelemeleri**' başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye: Yrd. Doç. Dr. Tefik ÜNALDI

Üye: Yrd. Doç. Dr. S. Güneş KÜRKCÜOĞLU

Üye: Öğr. Gör. Dr. A. Şenol AYBEK

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nuntarih ve.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

Enstitü Müdürü

AILEME,

ÖZET

Kil, bir kayaç terimi olarak kullanıldığı gibi sedimanter (çökelti veya tortul) kayaçlar, topraklar vb. maddelerin mekanik analizinde parçacık boyutu terimi olarak kullanılır. Genel olarak kil terimi, sınırlı miktarda su ile karıştırıldığında plastiklik kazanan ve doğal halde topraksı çok ince taneli bir malzemeyi kapsamaktadır.

Nispeten düşük sıcaklıklarda feldispatları oluşturan silikatların asitli ortamlarda bozulmaları sonucu kaolin türü kil mineralleri oluşmaktadır. Bu tür kilin şişme özelliği yoktur. Ara tabaka suyu yoktur. Bunun için, seramik endüstrisinde kullanılır.

Volkanik küllerin sağladıkları bazal çözeltilerde, volkanik kayaçların bozulması ile bentonit türü kil mineralleri oluşmaktadır. Şişme özelliği gösteren killerdir. Ara tabaka suyu vardır. Bentonit türü killer daha çok filtrasyon işlemlerinde ve ağartma işlemlerinde de kullanılır.

Sedimanter tabakalar halinde çökelen sepiyolitler, genellikle toprağımsı, ince taneli ve kaygan görünümlüdür. Lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir.

Infrared spektroskopisi katı yüzeylerindeki gaz ve sıvı adsorpsiyonu incelemesinde yaygın olarak kullanılır. Bu çalışmada, kaolin, bentonit ve sepiyolit, bazı organik molekülleri absorplamasının FT-IR spektroskopisi yardımıyla yapılan çalışmalar incelenmiştir.

SUMMARY

Clay, which was both used a rock bottom term and used for particular size term in mechanic analysis of rock bottoms,(precipitate or sedimentary) soils etc. materials. Generally clay term, which wins plastic when mixed with the water and contain same soil, very fine grainy a material in natural state.

Relatively kaolinite type clay materials formed with feldspates to form of silicates to break up in acidic environment low temperature. There this type clay isn't property to swell. There isn't distance layer water. Therefore it uses ceramic industry.

Bentonite type clay minerals formed with volcanic rock bottoms to break up in base solutions to form of volcanic ashes. There this type clay is property to swell. There is distance layer water. Bentonite type clays used usually in filtration process and gray process.

Sepiolites collapse as layer sediment, which usually resemble same soil, slim grainy and slick. It has fibers structure and it has canal cavity across fiber.

Infrared spectroscopy usually uses to study gas and liquid adsorption in solid surface. In this study, was studied kaolinite, bentonite and sepiolite of some organic molecules absorption made works to help FT-IR spectroscopy.

TEŐEKKÖR

Çalıőmalarım sırasında bilgi ve tecrűbesini benden esirgemeyen hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Tefvik Őnalđı'ya teőekkűr ederim.

Tez sűresince maddi ve manevi desteęini benden esirgemeyen aileme teőekkűrlerimi sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
TABLolar DİZİNİ.....	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	IX
BÖLÜM 1	
1.1. Killer.....	1
1.2. Kullanım Alanları.....	2
BÖLÜM 2	
2.1. Kil Türleri.....	5
2.1.1. Kaolin.....	5
2.1.1.1. Kullanım Alanları.....	7
2.1.1.2. Dünyada Mevcut Durum.....	8
2.1.1.2.1. Dünya Kaolin Rezervi.....	8
2.1.1.3. Türkiye’de Durum.....	9
2.1.2. Bentonit.....	11
2.1.2.1. Kullanım Alanları.....	13
2.1.2.2. Dünyada Mevcut Durum.....	15
2.1.2.3. Türkiye’de Mevcut Durum.....	16
2.1.2.4. Montmorillonit.....	17
2.1.3. Sepiyolit.....	18
2.1.3.1. Kullanım Alanları.....	23
2.1.3.2. Dünyada Mevcut Durum.....	26
2.1.3.3. Türkiye’de Durum.....	27

İÇİNDEKİLER (Devam)

Sayfa

BÖLÜM 3

3.1. Spektroskopiye Giriş.....	29
3.1.1. Infrared Spektroskopisi.....	29
3.1.2. FT-IR Spektroskopisi.....	33
3.1.2.1. FT-IR'ın Tarihçesi.....	33
3.1.2.2. FT-IR Spektrometresi.....	34
3.1.2.3 FT-IR'ın Avantajları.....	35
3.1.3. Moleküler Titreşim Hareketleri.....	36
3.1.3.1. Temel Titreşim Modları.....	37
3.1.4. IR Işınlarnın Absorpsiyonu.....	40
3.1.5. IR Spektrumunda Absorpsiyon Bölgeleri.....	42
3.1.5.1. Spektrumun Yorumlanması.....	42
3.1.5.1.1. Grup Frekansları.....	42
3.1.6. IR Spektroskopisinin Uygulama Alanları.....	43
3.1.6.1. Orta-Infrared Absorpsiyon Spektroskopisi.....	44
3.1.6.2. Orta-Infrared Yansıma Spektroskopisi.....	44
3.1.6.2.1. Yansıma Tipleri.....	44
3.1.6.3. Yakın-Infrared Spektroskopisi.....	45
3.1.6.4. Yakın-Infrared Absorpsiyon Spektroskopisi.....	46
3.1.6.5. Uzak-Infrared Spektroskopisi.....	46
3.1.6.6. Infrared Emisyon Spektroskopisi.....	47
3.1.6.7. Yapı Aydınlatma Analizi.....	47
3.1.6.8. Kantitatif Analiz.....	47
3.1.7. IR Spektroskopisinde Numune Hazırlama Teknikleri.....	48
3.1.7.1. Sıvılar ve Çözeltiler.....	49
3.1.7.2. Gazlar.....	50
3.1.7.3. Katılar.....	50
3.1.7.3.1. Alkali Halojenür Diskler.....	50
3.1.7.3.2. Mull (Bulamaç Tekniği).....	51
3.1.7.3.3. Filmler.....	51

İÇİNDEKİLER (Devam)

	Sayfa
BÖLÜM 4	
4.1. Bazı Deneysel Çalışmaların İncelenmesi.....	52
4.1.1. Bentonit (Montmorillonit)'in Infrared Çalışmalarının İncelenmesi.....	52
4.1.1.1. Pirimidin Molekülünün Bentonit Tarafından Adsorpsiyonu ve FT-IR Spektroskopisinin İncelenmesi.....	52
4.1.1.2. Montmorillonit Üzerinde PZA ve 4-APM Adsorpsiyonunun FT-IR Spektroskopisi.....	53
4.1.1.3. Doğal ve İyon Değiştirmiş Bentonit Üzerinde 2-Aminopridin (2AP) Adsorpsiyonunun FT-IR Spektroskopisi.....	56
4.1.2. Kaolinin Bazı Infrared Çalışmalarının İncelenmesi.....	58
4.1.2.1. IR Spektroskopisi Tarafından Karakterize Edilmiş Kaolin Üzerinde Asfaltın Adsorpsiyonu.....	58
4.1.3. Sepiyolit'in Bazı Infrared Çalışmalarının İncelenmesi.....	60
4.1.3.1. Pirazinamid (PZA) ve 4-Aminopirimidinin (4-APM) Sepiyolit Üzerinde Adsorpsiyonunun FT-IR Spektroskopisi.....	60
4.1.3.2. Sepiyolit Üzerinde Pirimidin (PM) Adsorpsiyonunun FT-IR Spektroskopisi.....	63
4.1.3.3. Sepiyolit'in Yakın-Infrared ve Orta-Infrared Spektroskopik Çalışması.....	65
BÖLÜM 5	
TARTIŞMA ve SONUÇ.....	70
KAYNAKLAR.....	73

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
2.1. Kaolinin toz durumundaki görünüşü.....	5
2.2. Kaolin yapısının şematik görünüşü.....	6
2.3. Bentonitin toz durumundaki görünüşü.....	11
2.4. Montmorillonitin yapısı.....	17
2.5. (a) Yeşil, (b) pembe, (c) kırmızı montmorillonit.....	18
2.6. Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü.....	19
2.7. Kahverengi sepiyolit (Polatlı-Türktaciri) lif demetlerinin SEM’de görünümü...20	
3.1. FT-IR spektrometresinin şeması.....	35
3.2. Bükülme titreşimleri.....	39
3.3. Gerilme titreşimleri.....	40
4.1. Çankırı bentonitinin doğal halde (noktalı çizgi) ve pirimidin ile muamele edildikten sonra (düz çizgi) FT-IR soğurma spektrumları.....	53
4.2. PZA (C ₄ H ₅ N ₃ O) ve 4APM (C ₄ H ₅ N ₃)’nin yapısal formülü.....	54
4.3. PZA ile muamele edilmiş (sürekli çizgi) ve edilmemiş (noktalı çizgi) Co-montmorillonitin FT-IR spektrumları.....	55
4.4. Doğal (noktalı çizgi) ve 2AP ile muamele edilmiş (düz çizgi) bentonitlerin FT-IR spektrumları.....	56
4.5. Asfaltin ile kaolinin etkileşimi olamadan ve olduktan sonraki IR spektrumları (suyun varlığında).....	59
4.6. PZA (noktalı çizgi) ve PZA ile muamele edilmiş sepiyolit KBr diskinin (sürekli çizgi) 1250-1800 cm ⁻¹ bölgesinin FT-IR spektrumu.....	61
4.7. 4APM ile muamele edilmiş (sürekli çizgi) ve edilmemiş sepiyolit (noktalı çizgi) FT-IR spektrumları.....	62
4.8. PZA ile muamele edilmiş sepiyolit (sürekli çizgi) ve doğal sepiyolit (noktalı çizgi) 4000-2500 cm ⁻¹ bölgesindeki FT-IR spektrumları.....	62
4.9. Pirimidin ile muamele edilmiş sepiyolit FT-IR spektrumu.....	64
4.10. (a) Doğal sepiyolit (b) pirimidin ile muamele edilmiş sepiyolit FT-IR spektrumlarının 2000-4000 cm ⁻¹ bölgesi.....	64
4.11. Sepiyolit hidrosil-gerilme bölgesinin orta-IR adsorbe spektrumu.....	67
4.12. Sepiyolit hidrosil deformasyon modunun infrared spektrumu.....	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
1.1. Dünya kil rezervleri.....	3
2.1. Dünya kaolin rezervleri.....	9
2.2. Türkiye kaolin rezervleri.....	10
2.3. Türkiye kaolinlerinin tüketim alanları.....	11
2.4. Dünya bentonit rezervleri.....	15
2.5. Türkiye bentonit yatakları.....	16
2.6. Yumrulu ve sanayi sepiyolitinin bileşimi.....	21
2.7. Eskişehir civarındaki bazı üretim alanlarının lületaşı rezervleri.....	27
2.8. Eskişehir civarındaki bazı bölgelerin tabakalı sepiyolit rezervleri (ton).....	28
3.1. Infrared bölgesinde kullanılan ışınların dalga boyları, dalga sayıları ve frekansları.....	30
3.2. Temel titreşim türleri.....	38
3.3. Infrared spektroskopisinin önemli uygulamaları.....	43
4.1. İnterşelatlanmış 2AP'nin titreşim dalga sayıları.....	57
4.2. Bant bileşen analizlerinden elde edilen sepiyolitlerin infrared absorpsiyon bantları.....	66

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

IR	: Infrared
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
DRIFTS	: Fourier-Dönüşümlü Spektroskopiyle Dağınık-Yansıtılmış IR
Å	: Angstrom
μ	: Elektrik dipol momentini
N	: Titreşim frekansı
py	: Piridin
pm	: Pirimidin
cm^{-1}	: Dalga sayısı
PZA	: Pirazinamid
2AP	: 2-Aminopiridin
ν	: Titreşim modu
4APM	: 4-Aminopirimidin
T	: Transmisyon
Abs	: Absorpsiyon
NIR	: Yakın-infrared
Mesh	: Kil parçacık boyutu
ν_a	: Asimetrik gerilme
ν_s	: Simetrik gerilme
δ	: Düzlem içi bükülme titreşimi
γ	: Düzlem dışı bükülme titreşimi
τ	: Kıvrılma titreşimi

BÖLÜM 1

1.1. Killer

Kil ısladığı zaman çeşitli şekiller alabilen, geçirimsiz, yumuşak, yağlı bir topraktır. Yeryüzünde ve yerkabuğunun az veya daha derin yerlerinde tabakalar halinde ve mineral yataklarında dağılmış kütleler halinde bulunur. Göl ve okyanus dibinde, çöllerin altında ve nehir deltalarında rastlanır.

Kil, taşların ve maden kütlelerinin fiziksel nedenlerle en ileri safhada parçalanmalarıyla küçük boyutlu taneciklerin yığılmasıyla oluşan çok ince taneli bir kayadır. Kilin esas maddesi sulu alüminyum silikat, türüne göre Mg ve Fe gibi diğer elementleri de içerirler. İnce taneler 2-5 mikron olduğundan gözle veya normal mikroskopla incelenmeleri hemen hemen mümkün değildir.

Parçalanmaya maruz kalmış ana maddelere ve birikme esnasındaki kimyasal şartlara bağlı olarak, farklı kil mineralleri meydana gelir. Kil mineralleri değişik gruplara ayrılırlar ve öyle incelenirler. Ama ne kadar sınıflandırılırsalar da, içerdikleri elemanlar ve dokuları itibariyle birbirlerine çok benzerler. Ayrılmaları için elektron mikroskopta X ışınlarıyla veya farklılaştırıcı sıcaklık yöntemleriyle incelenmeleri gerekir.

Çeşitli endüstri ve mühendislik işlerinde kullanılan killer yeryüzünde büyük alanlar kaplarlar. Genellikle belirli şartlar altında, feldispatların ayrışması veya volkanik küllerin oldukları yerde değişmesi veya mikamsı minerallerin değişmesi ile meydana geldikleri bilinmektedir.

Kil kütlelerinde herhangi bir kil mineralinin etkili olmaması halinde, Maden Kanunu kapsamı için ölçüt olarak içerilen alüminyum oksit (Al_2O_3) miktarına bakılır, bu oran belli bir sayının altında ise, o kil Maden Kanunu kapsamından çıkarılır.

Killer, ıslatılınca çok yumuşar ve parçalanmadan şekil değiştirebilir, yani plastik bir özellik kazanırlar. Bu yüzden, elle ve aletle istenen şekle sokulabilirler. Kurutulduklarında veya pişirildiklerinde çok sertleşirler; suyu veya elektriği

geçirmedikleri gibi, yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı hale gelirler. İşte bu özellikleri itibarıyla çok çeşitli sanayi alanlarında kullanılmaktadırlar. Killer, sanayi madenleri içinde en yaygın bulunan, endüstrilere en çok etki eden ve en geniş bir mineral grubudur. Kil minerallerinin az veya fazla oranda karışarak meydana getirdiği killer çok sayıdadır. Nedeni, kalabalık kil mineral ailesinin doğada beklenmedik şekillerde ve oranlarda bir araya gelebileceğidir (Önem, 2000).

1.2. Kullanım Alanları

Killer homojenlik, plastiklik, nem ve kuru mukavemet ile diğer teknolojik özelliklerinin farklılığından dolayı çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Kullanım alanları kilin kimyasal bileşimine bağlı olarak çeşitli sınırlamalar getirmektedir. Genellikle refrakter malzeme olarak kullanılacak killerde, kile refrakterlik özelliği veren alümina miktarının yüksek, silis ve demir içeriğinin düşük olması istenir. Killer fiziksel veya gerektiğinde kimyasal zenginleştirme işlemine tabi tutulurlar. Killerin zenginleştirilmesi yaş veya kuru işleme yapılabilir.

Killere refrakterlik özelliğini kazandıran en önemli unsur alüminyum oksittir. Eğer kilde bu birim mevcut değil veya azsa, bünyede mutlaka bulunan demir ve silis çeşitli usullerle azaltılarak, alüminyum oksit oranı yükseltilir. Zaten refrakter killerde en istenmeyen madde demirdir (Fe_2O_3); alüminyum yükseltme amacı olmasa bile, bu madde kilden büyük ölçüde veya tamamen çıkarılır. İdeal kaolinde Al_2O_3 %39.5, SiO_2 %46.54 ve su %13.96 iken, ortalama bir değer olarak refrakter killerde, Al_2O_3 %50'den fazla, SiO_2 %40 veya daha az, su ise ancak %0.1 oranındadır. Refrakter (ateşe dayanıklı) malzemeler, bünyelerinin tamamı metal veya alaşım olmayan ve fakat metalik bir bileşime sahip olabilen ve refrakterliği asgari 1500 °C olan malzeme ve mamüllerdir.

Dünya kil üretiminin yaklaşık %75'i pişirilen ve şekillendirilen seramik ürünlerinin imalatında kullanılmaktadır. Dünya kil üretiminin geriye kalan %25'i ise killerin özelliklerine göre refrakter sanayinde, çimento, sondaj çamuru, dolgu ve kaplama malzemesi olarak, temizlik, deterjan, gıda ve ilaç sanayinde kullanılmaktadır. Dünya kil rezervleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Dünya kil rezervleri (MTA, 2001).

Ülke	Rezerv (milyon ton)
ABD	15.900
Güney Amerika	5.000
İngiltere	15.800
Bağımsız Devletler- Rusya	15.000
Asya	5.150
Avustralya	5.020
Diğer	10.200
Toplam	81.870

A- Seramik Endüstrisinde Kil:

Seramik endüstrisinde birçok değişik dallar vardır ve her dalda kullanılan killerin özellikleri farklıdır. Burada çoğunlukla kaolin esaslı killer kullanılır. Plastikliği sağlamak için az miktarda bentonit kullanılır. Seramikte kullanılan killerde su emme, pişme rengi, kuruma ve pişmede büzülme miktarı, camlaşma sıcaklığı aralığı, basınç dayanımı gibi özellikler aranır. Bu özellikler kilin kimyasal bileşimine ve tane boyutuna bağlı olarak değişir.

B- Dökümcülükte Kil:

Burada kil, kum ile karıştırılarak metal kalıplarının yapılmasında kullanılırlar. Burada kil-kum karışımı yaş ve kuru dayanıklılığı, sıcaklıkla dayanıklılığının değişimi, geçirimsizliği, akıcılığı ve plastikliği devamlı kontrol edilir. Dökümcülükte kullanılan killer bentonitler ve ateş killeridir. Kil-kum karışımında kil miktarının artmasıyla döküm yapılan metal yüzeyinin pürüzlülüğü azaltılabilir. Artan kil miktarı kalıbın dayanıklılığını azaltır.

C- Renk Giderici ve Emici (Absorbe) Olarak Kil:

Renk giderici kil doğal olarak fiziksel veya kimyasal reaksiyonlarda yağlardaki rengi absorbe eder. Emici killer ise yağları, vitaminleri, alkol ve karbonhidratları emme özelliğinde olan killerdir.

D- Petrol Endüstrisinde Katalizör Olarak Kil:

Kilin kullanımı ham petrolün 425-500 °C 'de katalizör içinden 6-20 saniye temas zamanı bulacak şekilde geçirilmesidir. Uçucu olmayan hidrokarbonlar katalizör tarafından tutulur ve belirli aralıklarla (15-20 dk) katalizör ile birlikte yakılarak katalizörden ayrılır. Bir varil ham petrol için 0.5-1.5 ton kadar katalizör kullanılır.

E- Sondaj Çamurunda Kil:

Sondaj çamuru su, kil ve barit karışımıdır. Kil çamurun vizkositesini, dayanıklılığını artırır ayrıca çamurun tiksotropisini de artırır. Tiksotropi, sıvının karıştırıldığı zaman akışkan, durgun haldeyken jelatin olma özelliğidir.

F- Çeşitli Endüstri Dallarında Kil:

Killer dolgu maddesi olarak kağıt, boya, plastik, tarım ilaçları ve tekstil endüstrisinde, çeşitli şekillerde mürekkep, marley, yapıştırıcı, çimento endüstrisinde, madenlerde ve benzeri yerlerde su sızdırmalarını önlemek için dolgu olarak, sulu hayvan yemlerini katılaştırmada, deterjanlarda, gübre, ilaç, kozmetik, filtre elemanları gibi dallarda kullanılırlar (Sarız, Nuhoğlu, 1992).

BÖLÜM 2

2.1. Kil Türleri

2.1.1. Kaolin

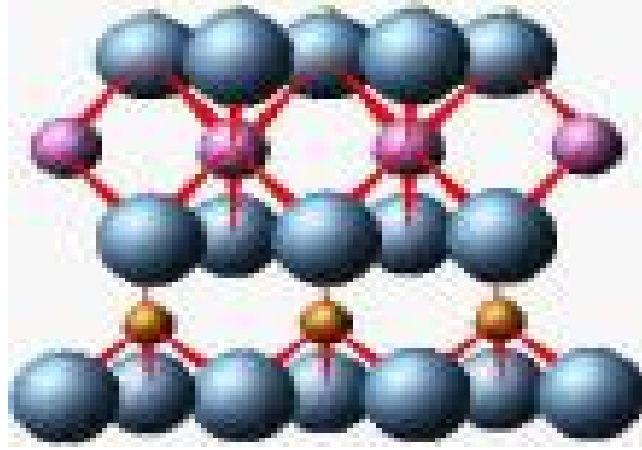
Kaolin; $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ formülüne sahip % 39.50 Al_2O_3 , %46.55 SiO_2 , %13.95 H_2O içeren bir mineraldir ve doğada Fe_2O_3 , $CaCO_3$, mika gibi safsızlıkları da yapısında bulundurabilir.

Mat ve gevşek toprağımsı görünümde nadiren kristal halde bulunan kaolinin sertliği 2-3 özgül ağırlığı 2.6'dır. Kaolinin toz durumundaki görünüşü Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Erime derecesi $1760^{\circ}C$ olup, refrakter malzeme olarak kullanılmaktadırlar. Saf olduğunda beyaz, safsızlıklara bağlı olarak yeşilimsi ve sarımsı renklere de olabilir.



Şekil 2.1. Kaolinin toz durumundaki görünüşü.

Kaolin tabakalı bir yapı göstermekte olup kristal yapısı bir dörtyüzlü ve bir de sekizyüzlülere oluşan birbirine bağlı iki tabakadan meydana gelmiştir. Kaolin yapısının şematik görünümü Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Fiziksel özellikleri ve bulunduğu ortam nedeniyle kaolinleşme, orijinal ana kayacın bozulma işleminin yerinde gerçekleşmesiyle oluşan cevherleşmedir. Yani, bir kaolin yatağını bir kil yatağından ayıran en önemli fiziksel faktör, cevherleşme ile orijinal kayacın aynı yerde olmasıdır. Kil yatakları ise taşınarak depolanmış yataklardır.



Şekil 2.2. Kaolin yapısının şematik görünüşü.

Kaolinin oluştuğu ana kayaç kompleks alümina silikatlardan meydana gelmektedir. Bu silikatlar ise alterasyon sırasında hidrolize olmaktadır. Alkali ve toprak alkali iyonlar çözünerek ve tuzları oluşturarak uzaklaşırlar. Geri kalan madde alüminyum silikat ve yapısal silisyum dioksittir. Feldispat, mika, kuvars gibi henüz ayrışmamış olan mineral artıkları da kaolinin bünyesinde kalırlar.

Temiz ve saf kaolinler karbondioksitli sıcak su kaynaklarının derinlerdeki granit ve pegmatitler üzerine etkileri sonucu meydana gelirler. Yüzeyde oluşan kaolinler ise az çok karışıktır. Magmatik kökenli kaolin yataklarının kalitesi ve jeolojik yapı özellikleri magmanın katılaştığı derinliğe ve onun kimyasal bileşimine bağlıdır.

Kaolinde aranılan en önemli teknolojik özellik; onun ateşe dayanıklılığıdır. İyi bir kaolinin ateşe dayanıklılığı $1750-1770^{\circ}C$ arasındadır.

Kaolinlerin önemli özelliklerinden biri de, soda ve bazı organik maddeler katılınca çok az su ile döküm kabiliyetini kazanabilmesidir (Seyhan, 1972).

2.1.1.1. Kullanım Alanları

Çeşitli endüstri alanlarında kullanılan kaolinlerin değişik düzen ve boyutta olmaları gerektiğinden, kullanılacak kaolinlerin aranan şartları taşınması gerekir.

Kaolin en fazla kağıt ve seramik endüstrilerinde kullanılmaktadır. Kağıt endüstrisinde kullanılan kaolinin beyaz, doğal parlaklığa sahip, yumuşak ve suda kolay dağılabilir özellikte olması istenir.

Kaolin kağıt endüstrisinde iki amaçla kullanılır:

- Dolgu maddesi olarak,
- Kağıt yüzeyinin kaplanması (kuşelenmesi) olarak.

Beyazlık dolgu kaolininde %83-84, kaplama kaolininde %87-88, tane boyut dağılımı homojen ve dolgu kaolininde tamamının 45 mikronun altında, kaplama kaolinin de 15 mikronun altında ve en az %70'inin 2 mikronun altında olması istenir. Özellikle kağıt dolguda Avrupa kaolinle birlikte kalsit de kullanılmaktadır. Kuşe-kaplama kağıtta da benzer durum söz konusu olup, özellikle kuşe kağıtta kaolinin kalite bakımından avantaj ve üstünlüğü vardır.

Tesis türü kaolinler, cam elyafı, kimya sanayi, ilaç sanayi gibi sektörlerde kullanılan hammaddedir. Ancak kullanım oranlarının düşüklüğüne karşın bu tüketimin parasal boyutu yüksektir.

Cam elyaf yapımında, ısı izolasyonu ve plastiklerin güçlendirilmesinde kullanılır. Cam elyafın ana hammaddesi silis, kaolin ve kireç taşı ile birlikte borik asit, soda ve sodyum sülfattır. Alüminyum camlarda erime ısını düşürür, kristalize olmasını önler ve suda diğer kimyasallarda çözünebilirliği azaltır. Cam elyaf üretimi için istenilen kaolinde %37 Al_2O_3 , %44 SiO_2 , en fazla %1 Fe_2O_3 , %2 Na_2O ve %1 H_2O olmalıdır.

Seramik endüstrisinde ise porselen ve fayans hamurunun esasını kaolin oluşturur. Bu endüstride plastiklik özelliği önemli olup, plastiklik suyunun %25-35 civarında

olması, 1150-1300 °C 'de pişmesi ve pişme renginin beyaz olması istenir. Kaolinde bulunması mümkün olan karbonatlar, sülfatlar, sülfürler ve metal oksitler (Fe_2O_3 , TiO_2) istenmezler. Pişmemiş seramiklerin kuruma ve nakliye sırasında kırılıp dağılmamaları için bir kuru mukavemete sahip olmaları gerekir. Plastik kaolinin kuru mukavemeti 40-55 kg/cm^2 olmalıdır. Üretilen mamul maddelerin istenilen boyutlarda olması için kaolinin kuruma küçülmesi %5-7 olmalıdır. Bunun yanında pişme küçülmesi ve basınç mukavemeti gibi özellikler önemlidir.

Petrol rafinelerinde petrol ürünlerinin katalitik dönüşümlerinde kataliz olarak kullanılır. Pek çok katalizler yüksek ısı ve basınç altında çalışırlar. Bu nedenle kaolinler yüksek ısı şartlarına uygundur.

Beyaz çimento üretiminde renk verici Fe, Mn, Ti oksitleri içermeyen, beyaz pişen kaolin kullanılmaktadır. Boya ve plastik endüstrisinde ise elektriksel direnç ve tane inceliği önem kazanmaktadır. Bazı ilaçlarda adsorpsiyon özelliğinden dolayı kaolin kullanılır. Kaolin dış macunlarında kullanılır. Ayrıca otomobil ve metal parlaticılarında, oksitlenmiş yüzeylerin temizlenmesinde kaolin kullanılır. Kaolinin diğer kullanım alanları ise lastik, refrakter, tıbbi ve zirai ilaçlar, kozmetik, tekstil, marley yer döşemeleri, mürekkep yapımı gibi endüstrilerdir (Önem, 2000).

2.1.1.2. Dünyada Mevcut Durum

2.1.1.2.1. Dünya Kaolin Rezervi

Dünyada en büyük kaolin yatakları A.B.D., İngiltere ve Rusya'da yer alır. 1985 yılında belirlenmiş değerlere göre, dünya toplam rezervi 13 milyar 700 milyon ton olup, bunun kıtalar itibariyle dağılımı şöyledir(Çizelge 2.1.).

Çizelge 2.1. Dünya kaolin rezervleri.

ÜLKE	x10⁶ ton
ABD	3.900
Güney Amerika	500
Toplam Amerika	4.000
İngiltere	2.500
Rusya	2.000
Avrupa Toplam	6.000
Afrika	800
Asya	1.500
Avusturya	500
Diğerleri	500
TOPLAM	14.000

2.1.1.3. Türkiye’de Durum

Türkiye’deki kaolin yataklarının hemen hepsi hidrotermal kökenli yataklardır. Nitekim Balıkesir/Sındırgı yatakları başlangıçta volkanik asıllı sedimanterler oldukları halde, sonra onlarda hidrotermal alterasyona uğramışlardır. MTA’nın belirlemelerine göre, Balıkesir/Sındırgı, Ayvalık, İvrindi, Gönen; Çanakkale/Çan; Giresun/Bulancak; Niğde/Aksaray; Eskişehir/Mihalıççık; Bursa/Kemalpaşa; Bilecik/Söğüt; Kütahya/Altıntaş, Gevresydi, Emet, Simav; Uşak/Karaçayır; Konya/Sağlık; Nevşehir/Avanos; Ordu/Ulubey; Trabzon/Araklı, Asrin; Rize/Ardeşen, Fındıklı; Kayseri/Felahiye; İstanbul/Arnavutköy’de bulunan toplam Görünür ve Muhtemel rezervimiz 100x10⁶ tondur.

Çizelge 2.2. Türkiye kaolin rezervleri.

Bulunduğu Yerler	Kullanım Alanı	Rezerv (Gör+Muh) (Ton)	İşletilebilir Rezerv (Ton)
Balıkesir-Sındırgı	İnce seramik, refrakter,kağıt	70.000.000	25.000.000
Balıkesir-Ayvalık	Seramik ve fayans	1.000.000	500.000
Balıkesir-İvrindi	İnce ser. ve fayans	970.000	500.000
Balıkesir-Gönen	Seramik	150.000	50.000
Çanakkale-Çan	Seramik ve refrakter	5.000.000	2.000.000
Bursa-Kemalpaşa	Kağıt	1.000.000	1.000.000
İstanbul-Arnavutköy	Refrakter	800.000	-
TOPLAM		78.920.000	29.050.000
Eskişehir-Mihalıççık	Seramik ve fayans	3.330.380	1.000.000
Bilecik-Söğüt	Seramik	1.000.000	500.000
Kütahya-Gevrekseydi	Kağıt	724.924	200.000
Kütahya-Altındaş	Ser., fayans, kağıt	1.206.000	500.000
Kütahya-Emet	Seramik ve fayans	1.070.286	100.000
Kütahya-Simav	Seramik ve fayans	370.000	50.000
Uşak-Karaçayır	Seramik ve fayans	800.000	500.000
TOPLAM		8.501.590	2.850.000
Kayseri-Felahiye	Seramik ve refrakter	450.000	20.000
Konya-Sağlık	Fayans ve seramik	607.000	100.000
Nevşehir-Avanos	Seramik	1.277.000	100.000
Niğde-Aksaray	Fayans ve kağıt	1.500.000	1.000.000
TOPLAM		3.834.000	1.220.000
Trabzon-Araklı, Arsin	Fayans	200.000	50.000
Rize-Ardeşen, Fındıklı	Fayans	275.000	50.000
Giresun-Bulancak	Fayans	7.785.000	2.000.000
Ordu-Ulubey	Kağıt	730.000	100.000
Diğerleri			700.000
TOPLAM		8.990.000	2.900.000
GENEL TOPLAM		100.245.590	36.020.000

Türkiye’de üretilen kaolinlerin %60’ı çimento sektöründe, %30’u seramik ve cam, %10’u ise diğer sektörlerde tüketilmektedir (Çizelge 2.3). Bu da Türkiye’de üretilen kaolinlerin ham olarak tüketildiğini göstermektedir. Avrupa ve Amerika’da üretilen kaolinlerin %80’i kağıt sektöründe tüketilmektedir. Avrupa ve Amerika’da kağıt ve kaolin endüstrisi çok gelişmiş olup, ham olarak üretilen kaolinlerin %75’i kağıt ve ince seramiğe hitap edilmek üzere tesislerde kullanılmaktadır (MTA, 2001).

Çizelge 2.3. Türkiye kaolinlerinin tüketim alanları.

Sektör	Oran %
Çimento	60
Seramik ve Cam	30
Dolgu, Lastik, Boya v.s.	10

2.1.2. Bentonit

Bentonit terimi, Amerika’da, 19.yüzyılda Wyoming eyaletinde Ford Benton’da işletilmeye başlanan killere verilen bir ad olarak kullanılmıştır. Aslında bentonit, simektit grubu kil minerallerinin oluşturduğu bir kildir. Bentonit volkanik külün yerinde ayrışmasıyla oluşan ve büyük ölçüde montmorillonit kil mineralinden ibaret, çokça su emip şişen toprağımsı bir madendir. Bentonitin toz durumundaki görünüşü Şekil 2.3’te gösterilmiştir.

**Şekil 2.3.** Bentonitin toz durumundaki görünüşü.

Formülü, $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4.nH_2O$ ’dur. Ancak oluşturucu mineral montmorillonitse ki büyük çoğunluğuyla böyledir, bu mineralin bünyesindeki kalsiyum, sodyum ve magnezyumu içerir.

Volkanik kil veya tuf gibi camsı volkanik gerecin kimyasal ayrışmasıyla ve başlıca montmorillonit (simektit) grubu minerallerden oluşan bentonit kısmen koloidal silisten ibaret, yumuşak şekillenebilir, açık renkli bir kil taşıdır. Ca, Na ve Na-Ca montmorillonitlerden oluşmasına göre bentonitin jeolojik özellikleri değişmektedir. Örneğin, Na ve Na-Ca bentonitler sondaj, demir tozu peletlemesi gibi işlemlerde kullanılırken Ca bentonitler ağartma vb. işlerde kullanılmaktadır.

Mühendislik ve sondaj çalışmalarında jeolojik özellikleri geliştirilmiş bentonite olan gereksinime Ca bentonitlerini soda vb. katkı maddeleri ile aktifleştirilmesini zorunlu kılmıştır. Ayrıca ağartma toprağı olarak kullanılan Ca bentonitlerin de ağartma gücünü istenen düzeye çıkarmak için asitle aktiflendirme yapılmaktadır. Ülkemizde de Ca bentonit çok daha yaygın bulunduğu bu tür aktiflendirme işlerinin geliştirilmesi kaçınılmazdır (Seyhan,1972).

Ham bentonit kaolin kıvamında, yumuşak ve parçaları kırılmaya elverişlidir. Ele sürülünce yağsı bir görünüşle yayılır ve yüzeye yapışır. Beyaz, gri-beyaz, açık sarı, yeşilimtrak sarı, pembemsi bej veya açık pembe renklidir. Çok ince tanelidir. Su ile temasa geçince en az beş misli şişebiliyorsa, ticari bentonit sayılır. İyi bentonitler 10-20 kat şişer. Çok ender olarak 25-30 kat şişebilen bentonitler vardır. Su ile şişme özelliğı 600 °C'den sonra kaybolan bentonitin kuru haldeki yoğunluğu 2.7-2.8 gr/cm³'tür. Aynı bentonit toz haline getirilirse, yoğunluk hissedilir şekilde düşerek 1.6-1.8 gr/cm³ kadar olur.

Bentonitler volkanik veya magmatiklerin belirli şartlarda alterasyonu sonucu oluşurlar. Bu nedenle bozularak yerlerinde kalmışlarsa, zaten volkanik/magmatik kökenli oldukları görülür.

Bentonitler bağlayıcı ve yapıştırıcıdır. Bu niteliklerini yüksek sıcaklıklarda korumaları ise değerlerini daha da arttırır.

Refrakter, seramik ve diğer killerde belirli oranlarda karıştırılınca, bunlardan üretilen malzemelere plastisite vermekte ve mukavemetlerini arttırmaktadırlar.

Su alınca şişen bentonit tanecikleri aynı zamanda jelimsi bir kütle oluşturur. Bu özellik onun sondaj çamurunda çok gerekli bir malzeme olarak kullanılmasına yol açar. Çünkü şişerek kaya gözeneklerini tıkaması ve suyun kaçmasını önlemesi dışında, jel hali ile kuyu çeperinde kalınca bir sıva meydana getirir. Böylece sondaj esnasında hareketli halde olan sondaj çamuru çevreden tamamen bağımsız hale geçerek, yapması gereken işlemi, yani sistemi soğutma ve kırılan taneleri taşıyıp yüzeye çıkarma görevini tamamıyla etkili şekilde yürütür.

Bileşimindeki su miktarı büyük değişiklikler gösteren montmorilonitin kristal yapısı mikanınki gibi yapraklıdır. Yaprakları 2 çeşit olup ortadaki oktaedrik alümina yaprağının her iki tarafında birer tetraedrik silis yaprağı bulunur. Bu yapraklar arasında devamlı bir bünye suyu vardır. Bu suyun içerdiği katyon başka katyonlarca kolayca yer değiştirebilirler. Bentonitin bütün özelliği bünye suyundaki bu katyondan kaynaklanmaktadır.

Bünye suyundaki katyon cinsine göre 2 tip bentonit ayrılmaktadır:

- Alkali Bentonitler
- Toprak Alkali Bentonitler

Alkali bentonitler (Na-bentonit) tipik suda şişen ve bir jel teşkil eden bentonitlerdir. Toprak alkali bentonitler ise suya karşı herhangi bir kil gibi davranırlar. Yani dağılırarak yayılırlar. Bundan dolayı, yarı bentonit ismini alırlar.

2.1.2.1. Kullanım Alanları

Bentonit, sanayi, tarım, madencilik ve mühendislik jeolojisinde kullanılan çok yönlü bir kildir. Düşük maliyeti ve ülkemizde bolca bulunuşu bu kile olan talep artışı, bentoniti ilginç kılmaktadır. Çok boyutlu ve değişik özelliklerinden dolayı, bentonitlet sayılamayacak kadar alanda kullanılmaktadır. Başlıcaları şunlardır:

- Döküm kumu bağlayıcısı olarak kalıpların hazırlanmasında (1600⁰C'ye kadar dayanmaktadır); demire veya başka metallere hazırlanan döküm kalıplarının yapımında, döküm kumunu birbirine bağlanmasını sağlamak için bunlardan yararlanıldığında,

ortaya çıkan kalıplar daha fazla dayanıklı, uygun derecede refrakter karakterli ve üretim esnasında kendi üstlerine yansıyacak çeşitli gazları geçirir özellikte olacaktır.

- İlaç, kağıt, lastik sanayisinde dolgu maddesi olarak; kağıt hamuruna katılırlarsa ince bünyeli, dayanıklı ve temiz yüzeyli kağıdın elde edilmesi sağlanır. Bunun için bentonitin topraksız, sabun kayganlığında ve beyaz renkte olması gerekir.
- Şarap ve meyve sularının berraklaştırılmasında;
- Evcil hayvanların altlarına yayılacak atıklarının kolayca temizlenmesinde;
- Atık suların temizlenmesinde;
- Boya sanayisinde ve yangın söndürücülerde;
- Gübre yapımı ve toprak ıslahında;
- Hayvan yemi yapımında;
- Yemeklik sıvı yağların ağartılmasında;
- İnşaat mühendisliğinde temel ve baraj yapılarında su ve sıvı sızdırmazlığı elde etmede kullanılır.
- Bentonit, ayrıca kurşun kalem, renkli kalem, pastel boya, cam macunu, macun, tutkal yapımında dolgu veya ara madde olarak kullanılır.
- Alçılarda donma süresini kısaltıcı madde olarak yararlanılır.
- Bentonit doğrudan temizleyici bir madde olup, saf haliyle sabunun %20-50'si kadar etkilidir. Bu bakımdan, sabun veya diğer temizleyicilerin yapımında da geniş şekilde yararlanılır.

Bir diğer önemli kullanım alanı ise petrol sanayiidir. Arıtma tesislerinde geniş şekilde yararlanılması dışında, asıl sondajcılık sektöründe çok önemli bir maddedir. Petrol sondajlarında kullanılan sondaj çamuru, sondaj operasyonunun devamını sağlayan temel bir materyaldir. Hem ısınan çelik sistemi soğutur, hem de matkap tarafından delinen kayalardan ibaret olan ufacık kaya parçalarının sirkülasyon yoluyla yüzeye taşınmasını sağlar. Sondaj esnasında, kazılmış kuyu boşluğu ile onu çevreleyen doğal kaya kütleleri arasındaki su hareketi çok önemlidir; ya kuyudaki su çevredeki formasyonların çatlaklarına kaçarak kuyuyu susuz bırakacak ve sondajı yapılamaz hale getirecek, ya da bu formasyonlardaki yeraltı doğal suyunun kuyuya girmesiyle, su dengesi bozulacaktır. İşte bentonitler çamur, jelsi bir kütle oluşturarak bu çatlak sistemini doldurur. Bu nedenle, su dengesi kurulmuş olacağından, sağlıklı şartlarla sondaja devam edilir (Sarız, Nuhoglu, 1992).

2.1.2.2. Dünyada Mevcut Durum

Dünyanın en önemli bentonit rezervleri, Amerika Birleşik Devletleri, Rusya, Yunanistan, Almanya, Japonya, İtalya, İspanya ve İngiltere’de bulunmaktadır. Dünya bentonit rezervleri Çizelge 2.4’te verilmiştir.

Çizelge 2.4. Dünya bentonit rezervleri.

ÜLKE	Rezerv (milyon ton)
Amerika	950
K. Amerika	900
A.B.D.	800
Diğer	100
G. Amerika	50
Avrupa	720
S.S.C.B.	250
Türkiye	370
Diğer	100
Afrika	Bilgi yok
Asya	Bilgi yok
Avustralya	50
Diğer	150
TOPLAM	1870

2.1.2.3 Türkiye’de Durum

Çizelge 2.5. Türkiye bentonit yatakları.

Bulunduğu Yer	Rezerv (ton)
Ankara-Kalecik, Haçılı	19.000.000 (1+2)
Ankara-Keskin, Besler	240.000 (1+2)
Artvin-Derinköy	800.000 (k)
Çankırı-Çerkes, Bayındır	43.000 (1+2)
Çankırı-Eldivan, Küçük Hacıbey Köyü	300.000 (1+2)
Çankırı-Eldivan, Büyük Hacıbey Köyü	100.000 (1+2)
Çankırı-Ilgaz, Kızılibrik	200.000 (1+2)
Çankırı-Eskipazar, Başpınar	800.000 (T)
Çorum-Sungurlu, Mecitözü	400.000 (1+2)
Edirne-Enez	50.000.000 (1+2)
Giresun-Tirebolu	4.000.000 (1+2)
İstanbul-Sile, Kızıcaköy, Çamaşırdere	180.000 (3)
Konya-Sağlık	2.400.000 (1+2)
Konya-Sille	24.000 (1+2)
Ordu-Fatsa, Ünye	2.564.000 (3)
Tokat-Reşadiye, Akdoğmuş, Kaşpınar	200.000.000 (k)
Trabzon-Araklı, Arsin, Yolüstü	60.000 (2)
TOPLAM	79.000.000

1: Görünür Rezerv, 2: Muhtemel Rezerv, 3: Mümkün Rezerv

Son yıllarda rezervleri ve önemi gittikçe artan beyaz bentonitler, Ünye, Fatsa, Giresun-Tirebolu, Harşit Vadisi, Tekkiraz Yaylası ve Kütahya- Başören’de bulunmaktadır.

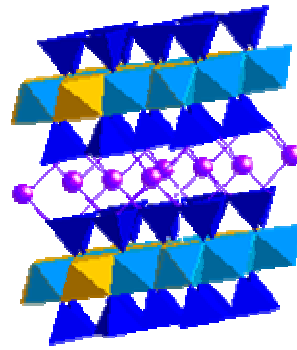
Türkiye’deki bentonit yataklarının çoğu volkanik kökenlidir. Bir kısmı ise, bu volkanik yatakların aşınarak başka alanlara taşınması suretiyle, volkano-klastik (tortul) bentonit yatakları şeklindedir (MTA, 2001).

2.1.2.4. Montmorillonit

Formülü $Mg_2Al_10Si_{24}(OH)_{12} \cdot (Na, Ca)_{0,3}$ 'dur. Hidrotermal ayrışmayla oluşurlar.

Çok küçük sulu alüminyum silikat tanecikleri kütleli meydana getirir.

Montmorillonitin ana ögesi bentonittir. Montmorillonit 2:1 tabaka yapısına sahiptir. Su ile temas ettiğinde, su tabakalar arası boşluğa girer ve şişer; hacimde değişme gösterir.



Şekil 2.4. Montmorillonitin yapısı.

Mikroskobik boyutta ya da çok küçük kristal tipindedir. Karakteristik özelliklerinden biri de, su ve iyon adsorpsiyonu için büyük yüzey alanına sahip olmasıdır. Bu nedenle montmorillonitler çok yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Montmorillonitlerin farklı renklerine de rastlanır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. (a) Yeşil, (b) pembe, (c) kırmızı montmorillonit.

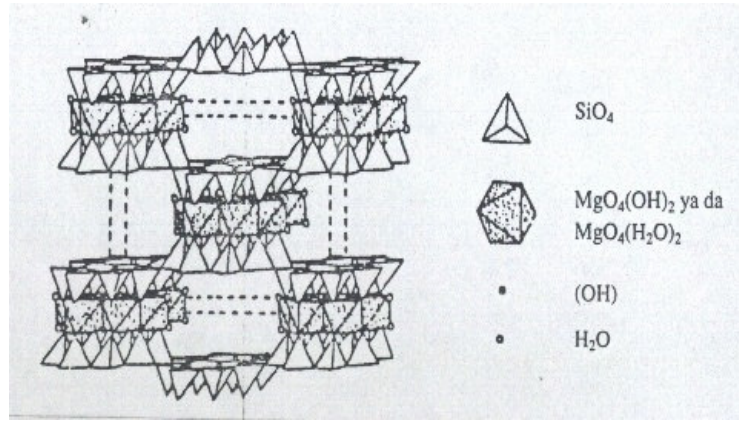
Suyu alarak şişen montmorillonit tanecikleri bu nedenle bitişindeki diğer elemanları bünyelerine hapsedtiklerinden, suların temizlenmesinde, bitkisel yağların renklerinin ağartılmasında, petrolün arıtılmasında, katalizör olarak kullanılır. Bu kil minerali, bentonitin esas yapıcısı, lekeci kilinin veya çamaşırcı toprağının temel bileşenlerinin taşıyıcısıdır (Önem, 2000).

2.1.3. Sepiyolit

Sepiyolit, fillosilikat grubuna ait, magnezyum hidrosilikat ($\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)'den ibaret doğal bir kil mineralidir. Sedimenter tabakalar halde çökelen sepiyolitler, genellikle toprağımsı, ince taneli ve kaygan görünümündedir. Bu tip sepiyolitlerde, sepiyolit minerali, bileşimde %90'ı aşan oranlarda bulunur ve buna eşlik eden minerallerde; genelde dolomit ve smektit grubu killer ile manyezit, paligorskit ve detritik minerallerdir. Sepiyolit genellikle beyaz, krem, gri veya pembe renkli olabilmektedir; organik madde içeriğine bağlı olarak, Sivrihisar güneyi Neojen Havzasındaki bazı türlerde olduğu gibi, koyu kahverengi ve siyahımsı da olabilir.

Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir. Ayrıca taban oksijen düzlemlerinden aşağı veya yukarı doğru yönelik şekilde düzenlenmiş Si-O tetrahedronları ile oktahedral (sekiz yüzlü) tabakalardan oluşan bir kristal yapısına sahiptir (Şekil 2.6). Burada, tepe oksijenleri aynı yönde olan tetrahedronlar, X-eksenine paralel olarak uzanan şeritleri oluştururken, zıt yönde olanları da oktahedral katyonlara

bağlanarak lif doğrultusunda (X-ekseni boyunca) sürekli, dik doğrultuda (Y-ekseni boyunca) sınırlı boyutta 2:1 katmanlı yapı oluştururlar. Şeritler arasındaki dikdörtgen kanallarda, Ca ve Mg iyonları ile değişen miktarlarda zeolitik su bulunur. Yapı formülünde $(OH)_2$ olarak gösterilen su molekülleri ise şerit kenarlarındaki oktahedral Mg'a koordine olurlar.



Şekil 2.6. Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü.

Değişik kimyasal konumlarda olmak üzere, sepiyolitinin yapısında mevcut 4 çeşit su molekülü tanımlanmıştır. Bunlar:

- **Higroskopik su:** Sepiyolit yüzeyine adsorplanmış su molekülü.
- **Zeolitik su:** Kendi aralarında ve bağlı su molekülleri ile hidrojen bağı yaparak kanal içlerinde veya yüzeyde yerleşmiş su molekülü.
- **Bağlı su (kristal suyu):** talk benzeri zincirlerin kenarlarında bulunan ve yapıdaki oktahedral tabakanın uç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülü.
- **Hidroksil suyu (bünye suyu):** Yapıdaki oktahedral tabakanın ortasında magnezyum koordinasyonunda yer alan hidroksil gruplarının bozunması sonucu oluşan su molekülü.

Sepiyolit tabiatta iki değişik poliformik yapıda çökelmektedir. Bunların birincisi; amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklinde olan ve dış görünüşü deniz köpüğünü andırdığı için almanca Meerschaum ve günümüzde lületaşı adı ile bilinen α -sepiyolit,

ikincisi ise; küçük, yassı ve yuvarlak partiküller halinde oluşan β -sepiyolit'tir. β -sepiyolit (tabakalı sepiyolit) lif uzunluğu $100 \text{ \AA} - 3 \text{ ile } 5 \mu\text{m}$, genişliği $100-300 \text{ \AA}$ ve kalınlığı $50-100 \text{ \AA}$ arasında değişmektedir. Bununla birlikte bu liflerin uzunlukları standart olmayıp, dünyanın pek çok yerinde farklı uzunluklara sahip sepiyolitler bulunmaktadır. Örneğin; Çin ve Madagaskar sepiyolitlerinin lif uzunluğu birkaç milimetre hatta santimetreye varmaktadır. Vallecas (İspanya) sepiyolitinin lif boyutları ise $8000 \times 250 \times 40 \text{ \AA}$ 'dur.



Şekil 2.7. Kahverengi sepiyolit (Polatlı-Türktaciri) lif demetlerinin SEM’de görünümü.

Şekil 2.7’de, tarama elektron mikroskop (SEM) fotoğrafı görülen, Polatlı (Ankara) güneyindeki Türktaciri bölgesinden alınan orijinal kahverengi sepiyolit lif uzunluğu da $5-10 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir.

Sepiyolit gözenekli (poroz) bir yapıya sahiptir ve ortalama mikropor çapı 15 \AA , mezopor yarıçapı ise $15-45 \text{ \AA}$ arasında değişmektedir. Yoğunluğu $2-2.5 \text{ g/cm}^3$ arasında olup, çok gözenekli olan türlerin yoğunluğu zaman zaman birin altına düşebilmektedir; kuruduğu zaman yoğunluğu düşeceğinden suda yüzme özelliği gösterir. Sepiyolit Mohs’a göre sertliği 2-2.5 civarında ve ortalama kırılma indisi 1.50’dir. Sepiyolit kuruma sıcaklığı $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ’dir; erime sıcaklığı ise $1400-1450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında değişmektedir.

Günümüzde sanayi sepiyoliti olarak bilinen ve süs eşyası yapımına uygun olmayan β -sepiyolit, tabakalı bir sepiyolit türü olarak, oluşumu, bileşimi, özellikleri ve kullanım alanları itibarıyla α -sepiyolitten ayrılır. Bu tip sepiyolit türüne, daha çok Eskişehir-Sivrihisar ve Yunussemre, Çanakkale, Bursa, Kütahya ve Isparta yörelerinde rastlanmaktadır.

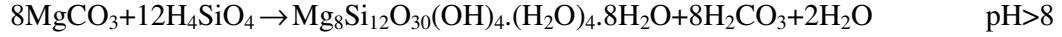
Ülkemizde özellikle Eskişehir yöresine has bir sepiyolit türü olan ve Konya-Yunak civarında da bulunan lületaşı, α -sepiyolit kullanımına ilişkin bir adlandırma şeklidir. Diğer bir ifadeyle, pratik ve ticari anlamda işlenmeye elverişli, yumru biçimli α -sepiyolit türüne lületaşı adı verilmektedir. Lületaşı suda yüzdüğü halde, sanayi sepiyoliti kolayca dağılır; lületaşı ile esas element ve fiziksel özellikleri bakımından da farklılık gösterir (Çizelge 2.6).

Çizelge 2.6. Yumrulu ve sanayi sepiyolitinin bileşimi.

BİLEŞİM	ESKİŞEHİR	ESKİŞEHİR	ESKİŞEHİR	ESKİŞEHİR
	Sarısu	Kepeztepe	Yörükçayır	Tatarköy
(%)	(yumrulu)	(tabakalı)	(tabakalı)	(tabakalı)
SiO ₂	60.41	58.65	55.14	54.04
MgO	27.75	18.14	24.79	20.69
Al ₂ O ₃ +TiO ₂	0.75	4.14	2.15	2.85
Fe ₂ O ₃	0.02	2.86	1.05	1.08
CaO	0.16	2.93	2.44	0.19
K ₂ O	-	-	-	0.69
Na ₂ O	-	-	-	0.11
A.z	10.62	13.14	14.33	20.03
TOPLAM	100.71	99.86	100.00	99.68

Kil minerallerinin hemen hemen tamamı ayrışma ürünüdür. Bir kısmı hidro termal, bir kısmı da yüzey ayrışması ile ortaya çıkar. Sepiyolit de serpantinlerin ayrışması ile ortaya çıkan ikincil bir mineraldir ve oluşumu özel şartlar gerektirir.

Sepiyolitin oluşumu konusunda bugüne kadar çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda ultrabazik kayaların hidrotermal çözeltilerden etkilenmesi veya tortullaşma havzasındaki çakıl ve bloklarla birlikte bulunan manyezit parçalarının, diyajenetik evrede yeraltı sularına bağlı gelişen silisce zengin alkalin ortam koşullarındaki ramplasmanı (ornatımı) sonucu oluştuğu görüşü kabul edilmektedir. Buna göre;



Manyezit

Sepiyolit

Diğer bir oluşum modeli ise, özellikle katmansı yataklanma gösteren sepiyolitler için geçerli olup, doğrudan göl suyundan çökelerek oluşmaktadır.



Sepiyolitle ilgili çalışmalar ve bu mineralin sentezini amaçlayan araştırmalar, sepiyolitin oluşması için gerekli olan pH değerinin 8-8.5 olduğunu göstermiştir. Ülkemizde ekonomik olarak değerlendirilebilen sepiyolit oluşumları, Eskişehir yöresinde yoğunlaşmaktadır. Lületaşı tipi sepiyolit yatakları, Eskişehir-Margı, Sarısu, Sepetçi, Gökçeoğlu, Başören, Türkmentokat ve Nemli yörelerinde 200 yıldan beri işletilmektedir. Konya-Yunak yöresinde bulunan lületaşı oluşumları ise henüz işletilmemektedir. Sedimanter (tabakalı) tip sepiyolit oluşumları ise, lületaşı tipi oluşumlarından oldukça farklıdır.

Sepiyolitin kimyasal yapısının belirlenmesi için yapılan çalışmaların kronolojisi, Wiegleb (1784)'in Türkiye'den gelen lületaşından yapılmış bir piponun kimyasal analizini yapmaya teşebbüs etmesiyle başlamış ve aynı yüzyılın sonlarına doğru Klapproth (1794), Eskişehir yöresi sepiyolitinin kimyasal analizini daha doğru bir şekilde yapmayı başarmıştır. Bu sonuçlar, günümüze kadar güncelliğini koruması nedeniyle, yayınlanan birçok çalışmada halen dikkate alınmaktadır. Türkiye'de şimdiye kadar tanımlanmış farklı türler; Eskişehir-Mihalıççık-Killik mevkiindeki laflinit ile Ankara-Bey pazarı-Karaşar ve Uşakgöl Yaylası mevkiindeki Al-Fe sepiyolit oluşumlarıdır.

2.1.3.1. Kullanım Alanları

Sepiyolitın teknolojik uygulamalarına yönelik akademik ve teknik düzeyde yürütülen çalışmalar, üniversitelerin ilgili bölümleri, araştırma enstitüleri ve sanayi kuruluşlarında halen yoğunlaşarak devam etmektedir.

Sepiyolit, yüksek yüzey alanı, lifsi ve gözenekli yapısı vs. gibi özelliklerinden dolayı adsorban killer arasında yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Kısaca bahsederek, yumrulu sepiyolitler genellikle pipo, sigara ağızlığı, kolye, bilezik, küpe, süs ve takı eşyaları, tespih, biblo gibi eşyaların yapımında, katmansı sepiyolitler ise, leke çıkarma işlerinde, katalizör imalinde, otomobil sanayisinde yakıt temizleme işlerinde, füze ve diğer uzay araçlarının başlık ve iç kaplamalarının yalıtılmasında, nebati ve madeni yağlar ile şurupların arıtılmasında emici etken madde, petrol arama sondajlarında, kağıt ve porselen sanayinde, hafif yapı ve evcil hayvanların altına yaygı malzemesi olarak kullanılır. Bu kullanım alanlarını daha açık bir şekilde açıklayalım:

- **Adsorbent olarak kullanımı:** Sepiyolitın adsorpsiyon kapasitesi, diğer killerden daha yüksektir. Bu özellik, su ve yağ adsorbanı olarak çok çeşitli alanlarda kullanımına imkan verir. Ayrıca, yüksek oranda rutubet ve organik buharı emme kapasitesine sahiptir. Hegzan, metil ve benzen alkol gibi organik sıvıları çok daha yüksek kapasitede absorbe edebilir.

- **Hayvan altlığı olarak kullanımı:** İstenmeyen kokuları absorbe etme konusunda büyük bir kapasiteye sahip olan sepiyolit en büyük tüketim alanı, evcil ve ahır hayvanlarının artıklarının emilmesinde hayvan altlığı (pet-litter) olarak kullanımıdır.
- **Renk giderici madde olarak kullanımı:** Yüksek renk giderme kapasitesine sahip olan sepiyolit, düşük yağ tutma ve çok yüksek filtrasyon özelliklerine de sahiptir. Bu nedenle, renk giderici madde olarak kullanılır.
- **Tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak kullanımı:** Birçok tarımsal mücadele ilacı (pestisid), yüksek aktiviteye sahip kimyasal maddeler olup geniş alanlara düşük miktarlarda uygulanır. Kompleks yapıda kimyasal bileşikler içermesi ve böylesine karmaşık problemlere sebebiyet vermesi dolayısıyla bunların atıklarının Zararsız hale getirilmesi veya yok edilmesi günümüz modern ziraat tekniğinin en önemli problemlerinden birini teşkil etmektedir. Böylece tarım ve böcek ilaçlarında taşıyıcı ve seyreltici katkı maddesi olarak sepiyolit kullanılmaktadır. Sepiyolit, kendisi de bazı böcek öldürücü (insektisit) özelliklere sahiptir. Söz konusu haşerelerin kabuklarının aşındırıcı etkisi sonucu, epitükelde bulunan lipoid ve su, sepiyolit tarafından adsorbe edilir ve bu da haşerenin ölümüne yol açar.
- **İlaç sanayinde kullanımı:** Geniş aktif yüzey alanından dolayı sepiyolit, ilaç üretim sanayinde dolgu maddesi olarak kullanılır. Buradaki fonksiyonu ilaç aktif maddesini tutma yönündedir. Benzer şekilde, yüksek adsorpsiyon özelliği nedeniyle gastrointestinal sistemle ilgili diyare tedavisinde toksin, bakteri ve sıvı emici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, jel yapıcı özelliği, mide ve bağırsak duvarlarındaki mukoz membranın korunmasına imkan sağlar.
- **Sigara filtrelerinde kullanımı:** Sepiyolit ve aktif karbon kullanılarak sigara dumanı üzerinde yürütülen araştırmalar, sepiyolit sigara dumanındaki gazları yoğun bir şekilde absorbe etmesini yanı sıra seçimli absorpsiyon özelliğine de sahip olduğunu göstermiştir. Nitriller, aseton, akrolein vs. gibi sağlığa zararlı polar gaz bileşenleri, sepiyolit tarafından seçimli olarak absorbe edilebilmektedir.
- **Karbonsuz boya kağıdı yapımında kullanımı:** Sepiyolit, üç değerlikli atomların tetrahedral tabakadaki Si atomlarının yerini almasıyla oluşan Lewis-asit merkezleri sayesinde film yıkayıcı olarak kullanılabilir. Sepiyolit geniş yüzey alanı, renk oluşumundan sonra, renk verici moleküllerin sepiyolit yüzeyine absorplanarak kalıcı olmasını sağlar.
- **Deterjan ve temizlik maddelerinde kullanımı:** Deterjan ve temizlik maddelerinde kullanımı son yıllarda incelemeye alınan yüksek iyon değişim kapasitesine sahip killer,

sert suların yumuşatılması işlemlerinde uygulama alanı bulmaktadır. Bugüne kadar yapılan çalışmalardan elde edilen veriler, sepiyolit montmorillonit ve kaolinden daha yüksek deterjan etkisine sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, sepiyolit temizleme kapasitesini artırmakla kalmayıp, beyazlığı da artırdığını da ortaya koymuştur.

- **Katalizör taşıyıcı olarak kullanımı:** Büyük yüzey alanı, mekanik dayanım ve termal duyarlılığından dolayı son zamanlarda sepiyolit, katalizör taşıyıcısı olarak kullanılmaktadır.
- **Polyesterlerde kullanımı:** Sepiyolit likit polyester reçinelerinde kalınlaştırıcı ve tiksotropi sağlayıcı katkı maddesi olarak kullanılır. Böylece pigmentlerin çökmesi ve uygulamadan sonra eğilmesi önlenmektedir.
- **Boyalarda kullanımı:** Boyalarda sepiyolit, süspansiyon elemanı gibi davranır ve depolama esnasında pigmentin çökmesini önler. Ayrıca, kalınlaştırıcı özelliği dolayısıyla uygun bir viskozite temin eder. Boyanın zemin örtme özelliğini geliştirir; parlaklık, pas giderme, sürtünme direnci gibi özellikler kazandırır. Organik katkılara kıyasla sağladığı bir diğer avantaj, mantar gelişimi için uygun bir ortam oluşturmamasıdır.
- **Asfalt kaplamalarında kullanımı:** Asfalt kaplamalarında kullanılan asbest, sağlığa zararlı olduğundan onun yerine kalınlaştırıcı ve tiksotropik özelliği olan sepiyolit kullanılmaktadır.
- **Kozmetiklerde kullanımı:** Sepiyolit, kozmetik ürünlerinde kalınlaştırıcı ve tiksotropik elemanı olarak kullanılır. Bu özellikleri ile krem ve merhemlere uygun viskozite sağlar. Sıvı fazın artan sıcaklığına bağlı olarak sepiyolit süspansiyonlarının viskozitesinde görülen artış kozmetik üretimi için son derece faydalıdır.
- **Tarımda kullanımı:** Son yıllarda yapılan araştırmalar, sepiyolit tarımsal alanda kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Tarım sektöründeki başlıca kullanım alanları şunlardır:
 - Toprak düzenleyicisi olarak,
 - Ekimden önce çimlendirilen tohumların taşınmasında akışkan taşıyıcısı olarak,
 - Tohum kaplama malzemesi olarak,
 - Gübre süspansiyonlarında.

- **Toprak düzenleyici olarak kullanımı:** Tarıma elverişli topraklar özellikle iyi havalandırılmış olmalıdır. Bu durum toprağın makro porozitesi ile ilgilidir. Sepiyolitın sahip olduğu yüksek makro gözeneklik, bitkiler için gerekli olan su ve besinlerin tutulmasını sağlar. Böylece, sepiyolit toprak düzenleyicisi olarak kullanılır.
- **Besicilikte kullanımı:** Soğurma özellikleri, serbest akış ve toksik olmama gibi özelliklerine bağlı olarak sepiyolit, çeşitli tane boyutlarında hazırlanarak besicilikte kullanılır. Başlıca uygulama alanları şunlardır:
 - Gelişimi hızlandırıcı olarak,
 - Kullanılan ilave katkıları taşıyıcı olarak,
 - Katı yemlerde bağlayıcı olarak,
 - Üretim artışı sağlayıcı olarak.
- **Gelişimi hızlandırıcı olarak kullanımı:** Büyük- küçük baş hayvancılık ve kümes hayvancılığında sepiyolit kullanımının gelişime etkisi konusunda yapılan çalışmalar, %0.5-3 arasında sepiyolit ilavesi ile domuzlarda %7, kümes hayvanları ve tavşanlarda %10'a kadar ulaşan bir gelişme hızı sağlanabileceğini ortaya koymuştur. Sepiyolit, sorptif özellikleri nedeniyle amonyum dengesini de kontrol eder ve amonyak nedeniyle oluşabilecek muhtemel zehirlenme ve kronik rahatsızlıkları önler. Aynı şekilde sepiyolit, toksinler veya belirli aminler tarafından oluşturulan ishali kontrol altına alarak dışkıların kötü kokularının önlenmesine yardımcı olur.
- **İlave katkıları taşıyıcı olarak kullanımı:** Yemlere mineral, vitamin, antibiyotik vs. eklenmesi, bu sektörde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Ancak üreticilerin karşılaştığı problem, mikro katkı maddelerinin dozajının doğru bir biçimde ayarlanmasıdır. – 0.25+0.125 mm tane boyutu aralığında kullanılan sepiyolit, mikro katkıların çok iyi bir biçimde homojenleştirilmesini sağlar (Sabah, 1998).

2.3.2. Dünyada Mevcut Durum

Dünyada lületaşı tipi sepiyolit yatakları, ülkemiz dışında başlıca Somali, Tanzanya, Kenya ve Meksika'da bulunmaktadır. Somali Cumhuriyeti'nde iyi kaliteli, düşük yoğunluklu ve yüksek poroziteli lületaşı ile birlikte sedimanter (tabakalı) sepiyolit oluşumları da mevcuttur. Yataklar Mogadişu'nun 350 km kuzeybatısında, El-

Bus civarında, Mudugha'dadır. Bunların toplam rezervleri, 2 milyon tonu görünür olmak üzere, 50-100 milyon ton civarında tahmin edilmektedir.

Tanzanya lületaşı hakkında ayrıntılı bilgi bulunmamakla birlikte, çeşitli kalitelere beyaz, açık yeşil ve açık kahverengi renklerde olduğu bilinmektedir. Kenya lületaşı yatakları, Kenya-Tanzanya sınırında Amboseli Gölü kenarında Sinya'da bulunmakta ve kuzeye doğru Kenya içinde devam etmektedir. Sinya yatakları, hem balmumu görünümlü bir sepiyolit türü hem de lületaşı içermektedir. Bu ülkede bulunan lületaşı rezervleri hakkındaki bilgi yetersizdir. Az miktarda üretilerek pipo ve süs eşyası imalatında kullanılmaktadır. Bunlar dışında Madagaskar, Fas, İran, Hindistan, Fransa, Yugoslavya, Çekoslovakya, Yunanistan, Kırım, İspanya, Avusturya ve ABD vs. gibi pek çok ülkede sepiyolit varlığı bilinmekle beraber, ticari değerleri ve rezervleri hakkında yeterli bilgi edinilememiştir. Bunlar, muhtemelen ekonomik rezerve sahip yataklar değildir. Dünya sedimanter sepiyolit üretiminin hemen hemen tamamı İspanya tarafından karşılanmaktadır. Pek çok sepiyolit yatağı bulunan bu ülkeye ait sepiyolit rezervleri 15-20 milyon ton civarındadır. İspanya dışında Çin Halk Cumhuriyeti'nde bazı ekonomik sepiyolit yataklarının varlığı bilinmektedir. Bu sepiyolit oluşumları son derece uzun lifli olup asbesti andırmaktadır. Rezervleri konusunda bilgi yoktur; ancak, bir miktar üretim yapılarak İspanya'ya gönderildiği bilinmektedir.

2.1.3.3. Türkiye'de Durum

Kalite olarak Dünyada rakipsiz olan Türkiye lületaşı oluşumları, Eskişehir ve Konya illerinde bulunmakta, en fazla ekonomik öneme sahip olan ve uzun yıllarda beri işletilenler Eskişehir ili civarında yer almaktadır. Eskişehir'in doğusunda Sepetçi, Margı, Sarısu, Gökçeoğlu ve Türkmentokat bölgesi ile batısında Nemli-Dutluca bölgeleri lületaşı açısından en önemli bölgelerdir ve bu yörelerde 2000 yıldan beri üretim faaliyetleri sürdürülmektedir. Buradaki bazı üretim alanlarının mümkün rezervleri Çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2.7. Eskişehir civarındaki bazı üretim alanlarının lületaşı rezervleri.

BÖLGE	REZERV Sandık*	Ton
Sarısu Bölgesi	460.000	5.520
Kayıköyü Bölgesi	853.000	10.236
Gökçeoğlu Bölgesi	50.670	608
TOPLAM	1.363.670	16.364

* 1 sandık = 12 kg

Türkiye'nin ekonomik olarak değerlendirilebilecek sanayi veya tabakalı tip sepiyolit yatakları, Eskişehir, Çanakkale, Bursa, Kütahya ve Isparta'da bulunmaktadır. Eskişehir civarında sedimanter olarak bulunan sepiyolit rezervleri Çizelge 2.8'de verilmiştir.

Çizelge 2.8. Eskişehir civarındaki bazı bölgelerin tabakalı sepiyolit rezervleri (ton).

BÖLGE	REZERV (mümkün)
Yörükçayır	4.680.000
Kepeztepe	3.200.000
Çerkezkireç	32.000.000
Söğütlük	16.800.000
TOPLAM	56.680.000

Bunların dışında, sepiyolit içeriği %50'nin altında olan ve dokusal özellikleri itibariyle hayvan yaygısı (pet-litter) olarak kullanılabilen saptanan oluşumlar belirlenmiştir. %50'nin üzerinde sepiyolitli cevher rezervi, görünür rezerv bazında 1.5 milyon ton civarındadır. Hayvan yaygısı (pet-litter) olarak kullanılmaya elverişli sepiyolit rezervlerinin ise, birkaç milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir.

Türkiye’de lületaşı üretimi geniş çapta, bazı ülkelerden gelen dış talebin artması ile 1850 yıllarında başlamış, 1890 yılına kadar lületaşı madenciliği ve üretimi en üst düzeye ulaşmıştır. Bu döneme ait üretim değerleri yoktur.

Ülkemizde tabakalı sepiyolit (sanayi sepiyoliti) üretimi, Eskişehir-Sivrihisar güneyi Neojen havzasında, İlyaspaşa ve Yenidoğan köyleri civarındaki ocaklarda zaman zaman yürütülmektedir. Buna ek olarak, Günyüzü-Kayakent civarında da sepiyolitli dolomit üretimi yapılmaktadır (MTA, 2001).

BÖLÜM 3

3.1. Spektroskopiye Giriş

Fiziksel bir tekniğin kimyasal analiz amaçlarıyla uygulanmasına dayalı aletli analiz yöntemleri içerisinde çok yaygın olan yöntem spektroskopidir.

Spektroskopi, çeşitli tipte ışınların madde ile etkileşimini inceleyen bilim dalı için genel bir terimdir. Eskiden sadece elektromanyetik ışınla madde arasındaki etkileşimlerle ilgilenirdi; ancak bugün için spektroskopinin kapsamı madde ve diğer enerji türleri arasındaki etkileşimleri de içerecek şekilde genişletilmiştir.

3.1.1. Infrared Spektroskopisi

Infrared spektroskopisine titreşim spektroskopisi de denir. Titreşim spektroskopisi denmesinin nedeni, infrared ışınların molekülün titreşim hareketleri tarafından absorplanmasıdır.

IR maddelerin, elektromanyetik spektrumun görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasındaki infrared ışınlarını soğurması esasına dayalı bir yöntemdir. Homonükleer moleküler (N_2, O_2, Cl_2 gibi) hariç bütün moleküller infrared ışınlarını soğururlar ve infrared spektrumu verirler. Infrared spektroskopisi ile bir bileşiğin moleküler yapısı hakkında bilgi edinmek mümkündür. Özellikle bir moleküldeki fonksiyonel grupları tanımlamak için kullanılır.

Spektrumun infrared bölgesi, ışının 12800 ile 10 cm^{-1} dalga sayılı veya 0.78 ile $1000\ \mu\text{m}$ dalga boylu kısmını kapsar.

Bu aralık çok geniş olduğundan, dört absorpsiyon bölgesine ayrılarak incelenir. Bunlar:

- (1) Yakın infrared absorpsiyon bölgesi,
- (2) Orta infrared absorpsiyon bölgesi,
- (3) Uzak infrared absorpsiyon bölgesi,
- (4) En çok kullanılan absorpsiyon bölgesi.

Bu bölgelerde kullanılan ışınların dalga boyları, dalga sayıları ve frekansları Çizelge 3.1’de verilmiştir (dalga sayısı 1 cm^{-1} ’deki dalga sayısıdır).

Çizelge 3.1. İnfrared bölgesinde kullanılan ışınların dalga boyları, dalga sayıları ve frekansları

Bölge	Dalga boyu (λ), nm	Dalga sayısı ($\bar{\nu}$), cm^{-1}	Frekans (ν), Hz
Yakın	780-2500	12800-4000	$3.8 \cdot 10^{14}$ - $1.2 \cdot 10^{14}$
Orta	2500-50000	4000-200	$1.2 \cdot 10^{14}$ - $6.0 \cdot 10^{12}$
Uzak	50000-1000000	200-10	$6.0 \cdot 10^{12}$ - $3.0 \cdot 10^{11}$
Çok kullanılan	2500-15000	4000-670	$1.2 \cdot 10^{14}$ - $2.0 \cdot 10^{13}$

Bu üç infrared bölgeye dayanan yöntemlerin teknik ve uygulamaları birbirinden biraz farklıdır.

Son on yılda nispeten ucuz Fourier –Transform spektrometrelerin ortaya çıkması orta-infrared ışınının uygulama tipi ve sayısında kayda değer bir artmaya neden olmuştur. Bu artış, ancak interferometrik cihazlarla gözlenebilen gözlenebilme sınırları ve sinyal/gürültü oranlarındaki iyileşmelerin bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Bu cihazların ortaya çıkmasından önce, orta-infrared spektral bölge kalitatif organik analiz ve absorpsiyon spektrumuna dayanan yapı tayinlerinde kullanılırdı. Buna karşılık şimdilerde orta-infrared spektrometre, hem absorpsiyon hem de emisyon spektrometre ile karmaşık numunelerin kantitatif analizlerinde kullanılmaya başlanmıştır.

Infrared (kırmızı ötesi) spektroskopisi maddenin IR ışınları absorplaması üzerine kurulmuş bir moleküler spektroskopisi dalı olarak da söylenebilir. Fizikçiler açısından IR bölge elektromanyetik radyasyonunun, görünür bölge sınırı olan $\lambda = 800\text{nm}$ ($0,8\mu$ veya dalga sayısı 12500 cm^{-1}) ile mikrodalgalar bölgesi ($\lambda = 0,2\text{mm}$ veya 200μ , dalga sayısı olarak 50 cm^{-1}) arasındaki kısmıdır. Kimyasal analizlerde bu bölgedeki radyasyonlardan, dalga boyları 10μ dolaylarında olanlar kullanılır. Analiz laboratuvarlarında sıklıkla kullanılan spektrofotometreler $\lambda = 2,5 - 25\mu$ ($\bar{\nu} = 4000 - 400\text{ cm}^{-1}$) arasındaki bölgede spektrum alırlar. Bu radyasyonlar moleküllerdeki vibrasyon enerji seviyelerini değiştirirler, bu arada rotasyon enerjisi seviyeleri de değiştiğinden elde edilen bant spektrumu vibrasyon-rotasyon spektrumudur. Bazı özel IR

spektrofotometrelerinde $\lambda = 100nm$ dalga boyu civarındaki radyasyonların absorpsiyonları incelenir ki elde edilen çizgi spektrumları sadece rotasyon enerji seviyelerinin değişimi nedeniyle ve özellikle moleküldeki atomlar arası uzaklıkların belirlenmesinde kullanılır.

Infrared spektroskopisi katı yüzeylerindeki gaz ve sıvı adsorpsiyonunun incelenmesinde yaygın olarak kullanılır. Infrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını adsorplaması esasına dayanır. Hemen bütün moleküller (N_2 , O_2 , Cl_2 , vb. hariç) infrared ışınlarını adsorpladıklarından infrared spektrumu verirler. Moleküllerin atomları arasındaki simetriklik ve bağın kuvveti bir bütün olarak o molekülün infrared spektrumunun hangi frekansta olduğunu belirler. Bu her molekül için karakteristiktir.

Bir katı ya da sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyonunun değişmesi olayına 'adsorpsiyon' denir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış olan maddeye 'adsorplanmış madde', adsorplayan maddeye 'adsorplayıcı madde' ya da 'adsorban' denir. Adsorpsiyonda adsorplayıcı yüzeyinde, adsorbe edilen maddenin çözeltiliye göre konsantrasyonunun artmasına 'pozitif adsorpsiyon', azalmasına ise 'negatif adsorpsiyon' denir.

İki çeşit adsorpsiyon vardır. Bunların birincisi fiziksel adsorpsiyondur, bu adsorpsiyonda adsorban ile adsorplanan madde arasındaki bağın Van der Waals tipi olduğu kabul edilir. Ancak Van der Waals kuvvetlerinden başka fiziksel adsorpsiyona elektrostatik çekim ve hidrofobik ilişkiden doğan kuvvetler de neden olabilirler.

Fiziksel adsorpsiyonun düşük ısıda olması karakteristiktir (2-5 kcal/mol). Adsorbe olan madde ile yüzey arasında herhangi bir elektron alışverişi yoktur ve adsorpsiyon tersinirdir. Fiziksel adsorpsiyonun hızı yüksektir ve adsorpsiyon tek veya çok tabakalı olabilir. Bunlara bağlı olarak fiziksel adsorpsiyonda infrared spektrum ya çok az veya hiç değişim göstermez.

İkinci tip adsorpsiyon ise kimyasal adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyonun tersine yüksek adsorpsiyon ısısı söz konusudur (15-20 kcal/mol). Kimyasal adsorpsiyon atomik kuvvetlerden dolayı oluşmaktadır. Adsorban ve adsorbe olan madde arasında

elektron alışverişi olduğundan yüzeyde yeni bir madde oluşur ve bu reaksiyon tersinir değildir. Kimyasal adsorpsiyon yüksek selektivite gösterir, sadece tek tabakalıdır ve adsorpsiyon hızı yavaştır.

Kimyasal adsorpsiyon olduğunda infrared spektrumu tamamen değişir bazı pikler kaybolurken, bazı yeni pikler oluşabilir. Elektriksel çift tabakanın çözelti tarafında kalan kısmını hareketsiz tabakasinda (Stern Tabakası) meydana gelen adsorpsiyon da kimyasal adsorpsiyon olarak nitelenir. Potansiyel belirleyen iyonların buradaki adsorpsiyonu spesifik adsorpsiyon olarak adlandırılır. Bu tür adsorpsiyon her ne kadar IHP (İç Helmholtz Tabakası) de olmaktadır ve mineral yüzeyinin potansiyelini değiştirmesine karşın her zaman infrared spektrumunda bir değişikliğe yol açmaz. Ancak adsorpsiyonun varlığı mineralin zeta potansiyelinin değişmesi nedeniyle sabittir.

Infrared spektroskopisi bugünün araştırmacıları açısından şimdiye kadar bulunan en önemli analitik tekniklerden birisidir. Infrared spektrometreleri 1940'lara kadar ticari olarak üretilmekteydi. Bu dönemlerde cihazlar dispersif (dağıtıcı) elemanlar olarak kullanılan prizmalarla desteklenmiş 1950'lerin ortasına kadar kırınım ağırları dağıtıcı makineler içerisinde tanıtılmıştı. Infrared spektroskopisinde en önemli ilerlemeler Fourier-Transform spektrometrelerinin başlangıcıyla olmuştur. Fourier-Transform infrared spektrometresi (FT-IR) spektroskopisi infrared spektroskopisi niteliğini etkileyici bir şekilde geliştirdi ve verilerin elde edilmesi için gerekli olan zamani azalttı. Aynı zamanda son yıllarda bilgisayarlardaki gelişmelerle infrared spektroskopisi oldukça önemli ilerlemeler kaydetti.

Infrared spektroskopisinin en büyük yararlarından birisi geçekte, herhangi bir durumdaki herhangi bir numunenin doğru bir şekilde incelenebilmesidir. Sıvılar, çözeltiler, tutkallar, tozlar, filmler, fiberler, gazlar ve yüzeyler (kaplamalar) uygun bir numune çekim tekniği seçimi ile tamamen incelenebilir. Geliştirilmiş cihazın bir sonucu yeni hassas tekniklerin kullanılmasıyla eskiden analiz edilemeyen numuneleri incelemek için geliştirilmiştir. Polimerler, ilaçlar, organik bileşikler, inorganik numuneler, boyalar, yağlar, petroler, fiberler, katalizler, mineraller, kömür, killer, atmosferik maddeler ve yiyecek katkı maddeleri infrared spektroskopisi kullanılarak tamamen incelenebilmektedir.

Infrared spektroskopisi molekülün atomlarının titreşimlerine dayanan bir tekniktir. Bir infrared spektrumu numune içinden geçen ışınla ve gelen ışının ne kadarlık kısmını belirli bir enerjide absorplandığını tanımlanmasıyla elde edilir. Bir absorpsiyon spektrumu görüntüsündeki herhangi bir pikteki enerji, örnek bir molekülün bir kısım titreşim frekansına karşılık gelir (Sloog,et al., 2000).

3.1.2. FT-IR (Fourier Transform Infrared) Spektroskopisi

3.1.2.1. FT-IR'nin Tarihçesi

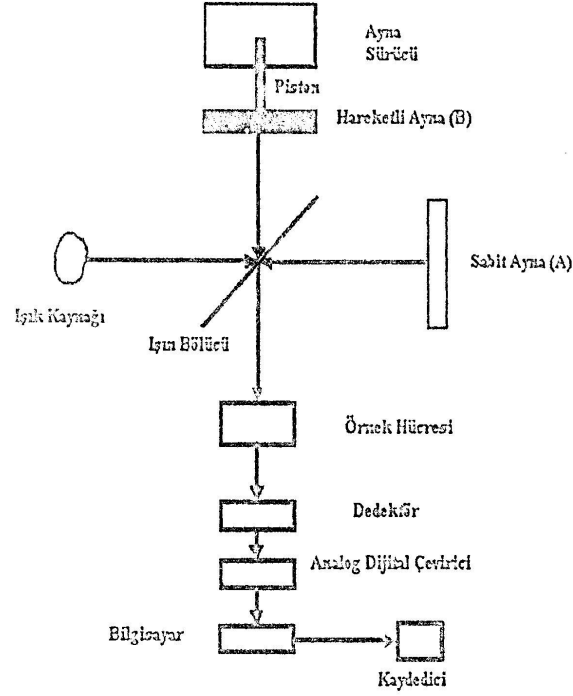
Kimyasal IR spektroskopisi; 1880'lerde bir bilim dalı olarak ortaya çıktı. 1890'da A. A. Michelson ışık hızıyla ilgili çalışmaların yanında interferometriyi de buldu. 1940'ların başında, kimyasal IR spektroskopi hala gelişmemiş bir bilim dalıydı. Fakat optik sıfır kırıcılı spektrometrelerdeki ticari gelişmelerle yıllar sonra kimyasal IR spektroskopisi geniş bir kullanım alanı içine girdi. Kırıcı araçlar IR analizinin olağanüstü değerini kanıtladı ve hemen ardından organik karakterizasyon laboratuvarlarının temel dayanağı oldu.

1949'da astrofizikçi Peter Fellgett gök cisimlerinin ışık ölçümleri için bir interferometre kullandı ve ilk FTIR spektrumunu üretti. FT-IR spektroskopisi ayırma aletlerinde karşılaşılan sınırlamaların üstesinden gelmek için geliştirildi. Ana sorun yavaş tarama işlemiydi. Bütün infrared frekanslarını teker teker değil aynı anda ölçen bir metot gerekiyordu. Bu sorun çok basit optik aletler tarafından çalıştırılan interferometrelerle çözüldü. FT-IR spektrometreleri 20 yılı aşkın bir süre sadece diğer tekniklerle çözülemeyen çalışmalar için kullanıldı. Fourier dönüşümünü gerçekleştirebilen mikro bilgisayarların ulaşılabilir olduğu 1960'ların sonlarında ticari FTIR spektrometreleri ortaya çıktı. Bir Fourier dönüşümünü kolayca yapan Cooley-Tukey algoritmasının 1966'daki gelişimi, FT-IR spektrometrelerinin ticaretinin temelini oluşturdu. Ama ilk spektrometreleri geniş, pahalı ve esas olarak sadece birkaç zengin bilgisayar laboratuvarında bulunuyordu.

Zamanla teknoloji maliyeti düşürdü, ulaşabilirliği arttırdı ve FT-IR spektroskopi sistemlerinin kapasitesini geliştirdi. Bugün FT-IR spektrometreleri tarafından sağlanan performans/maliyet oranı 10 yıl önce düşünülemez düzeydedir.

3.1.2.2. FT-IR Spektrometresi

Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrometresinde ışığın her dalga boyunun şiddetini değiştirmek için bir interferometre kullanılır. Fourier transformlu spektrometrelerde Michelson interferometresi yöntemi kullanılır. Bir FT-IR spektrometresinin şematik diyagramı Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Spektrometrenin dizaynında mevcut olan ışın bölücü, potasyum bromit alaşımıyla desteklenen çok ince germanyum film tabakasıdır. İdeal ışın bölücü mevcut ışığın %50'sini yansıtır ve geri kalan %50'sini geçirir. Böylece iki değişik optik yol oluşur. Birinci yolda ışın A ile gösterilen sabit aynaya kadar yol alır ve buradan yansyarak ışın bölücüye gelir. Işın bölücüye gelen ışının bir bölümü yansyarak kaynağa ulaşır, kalan kısmı da dedektör üzerine odaklanır. Diğer optik yolu izleyen yani interferometrenin diğer ayağındaki ışın ileri geri hareket edebilen fakat daima kendisine paralel durumda kalan hareketli B aynası yardımıyla yansıtılır. Yansyarak ışın bölücüye gelen ışığın bir kısmı kaynağa geri döner, bir kısmı da yansyarak dedektöre ulaşır. Dedektöre ulaşan enerji bu iki ışının enerjisinin toplamına eşittir.



Şekil 3.1. FT-IR spektrometresinin şeması.

Eğer ışın bölücünün merkezinden sabit konumdaki aynaya olan uzaklık, hareketli aynaya olan uzaklığa eşit ise her iki uzaklıkta yol almış demektir. İkinci aynanın yeri değiştirildiğinde bu uzaklık değişir.

3.1.2.3. FT-IR'ın Avantajları

FT-IR'ın üç önemli avantajı vardır. Bunlardan ilki üretim avantajıdır. Bu tip cihazların sadece birkaç optik kısmı vardır. Detektöre gelen ışın demetinin şiddeti dispersiyonlu veya dispersif cihazlarda olduğundan çok daha şiddetli olur. Bunun sonucu olarak da çok iyi sinyal/gürültü oranı elde edilir.

İkinci avantajlı yanı, kullanılan dalga boylarının doğruluk derecelerinin ve kesinliklerinin çok yüksek olmasıdır. Bu durum ise, sinyal ortalamasının alınmasına imkan verir. Bunun sonucu yine çok iyi bir sinyal/gürültü oranı elde edilir.

Üçüncü avantajı, mültipleks olmasıdır (Fellgett avantajı) . Mültipleksin anlamı kaynaktan çıkan ışınların hepsinin bir anda detektöre ulaşmasıdır. Bu özellik Fourier dönüşümlü spektrumun bir saniyeden çok daha kısa zamanda alınmasına imkan verir.

Bazen beklenenden veya hesaplanandan daha az absorpsiyon pikleri meydana gelir. Bunun çeşitli nedenleri vardır. Bunlar başlıca şöyledir:

- (i) Simetrik olması nedeniyle molekülün söz konusu titreşimde dipollüğünün değişmemesi (dipollük değişmeyince absorpsiyon olmaz ve pik meydana gelmez).
- (ii) Bir molekülde iki veya daha fazla titreşimin aynı veya birbirlerine çok yakın olması.
- (iii) Titreşim enerjisinin, kullanılan cihazın algılama sınırının dışında olması.

Bazen de beklenenden daha fazla pik meydana gelir. Overton ve kombinasyon bantları bunlara örnek verilebilir. Overton pikleri, titreşim frekanslarının yaklaşık iki veya üç katı titreşim frekanslarında görülen piklerdir. Ancak, bunların şiddeti genel olarak zayıf olduğundan, tespit edilmeleri her zaman mümkün olmaz. Kombinasyon bantları, bir ışının aynı zamanda iki titreşimi birden uyarması sonucu meydana gelir. Bunların titreşim frekansları iki titreşim frekansının (ν_1 ve ν_2) toplamı veya farkı kadar olur. Bunlarda şiddet bakımından overton bantları gibi genelde zayıf olduklarından her zaman absorpsiyon piki vermezler (Perkins, 1986).

3.1.3. Moleküler Titreşim Hareketleri

Bir normal titreşim genelde molekülün tek bir bağında yoğunlaşmaz ve birçok atomu kapsar. Basit iki veya üç atomlu bir molekül için, böyle titreşimlerin sayısını, özelliğini ve bu titreşimlerle absorplanan enerji arasındaki ilişkiyi açıklamak kolaydır. Böyle analiz birçok sayıda atomdan meydana gelen moleküller için imkansız değilse bile, zor olur. Büyük moleküllerde sadece çok sayıda titreşim merkezi bulunmaz, ayrıca bazı titreşim merkezleri arasında etkileşimde söz konusudur ve bu etkileşimlerin de göz önüne alınması gerekir.

Titreşimler gerilme ve bükülme denilen iki grupta toplanabilir. Gerilme titreşiminde, iki atom arasındaki bağ eksenini boyunca atomlar arasındaki uzaklığın devamlı değişmesi söz konusudur. Bükülme titreşimleri ise iki bağ arasındaki açının değişmesi ile karakterize edilir.

Bir moleküldeki fonksiyonlu grupların etkileşmeleriyle yani; titreşimler ortaya çıkar, bu tip titreşimlere 'Etkileşme' veya 'Kaplınđ' titreşimleri denir.

Bu söz edilenlerden başka bir molekülde katlıton (overtone) ve kombinasyon titreşimleri görülür. Katlıton titreşimleri normal bir titreşim frekansının 2,3 katı frekansta olan titreşimlerde, şiddetleri çok zayıf olduğundan her spektrumda gözlenmezler. Katlıton absorpsiyon pikleri dalga sayısı 4000 cm^{-1} 'den yukarı IR alanda görülür.

Kombinasyon titreşimleri, frekansları ν_1 ve ν_2 olan iki titreşimin frekanslarının toplanmalarına $(\nu_1 + \nu_2)$ veya çıkarılmalarına $(\nu_1 - \nu_2)$ eşit frekanslardaki titreşimlerdir. Bunlarında şiddetleri çok zayıf olduğundan her zaman gözlenemezler (Banwell, 1972).

3.1.3.1. Temel Titreşim Modları

Temel titreşim modları şu koşulları sağlamaları ile belirlenir. Molekülün tüm atomları genelde aynı fazlı ve aynı frekansla hareket eder. Diğer bir deyişle hepsi de denge noktasını aynı anda geçerler. Buna karşılık titreşimin genliği kütlelere bağlıdır. Titreşim hareketi molekülde öteleme ve dönmeye yol açmaz. Her bir normal mod titreşimi birbirinden bağımsız uyarabilir. Bir normal titreşim genelde molekülün tek bir bağında yoğunlaşmaz ve birçok atomu kapsar. Titreşim hareketi normal koordinat adı verilen ve söz konusu atomların bağlı hareketleri ve kütlelerinden türetilen bir koordinat sistemi ile tanımlanır. Temel titreşim türleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Temel titreşim türleri.

Tür	Gerilme	Bükülme Titreşimi		Kıvrılma
	Titreşimi	Düzlem içi	Düzlem dışı	Titreşimi
Simge	ν	δ	γ	τ
En az gerekli bağ sayısı	1	2	3	4

1) Tipine göre sınıflandırmada dört değişik tipte titreşim tanımlanabilir:

(a) Gerilme (valans) titreşimi (ν): Bu titreşim esnasında bir ya da daha fazla sayıda bağ uzunluğu değişir.

(b) Düzlemsel bükülme titreşimi (δ): Bu titreşim sırasında bir ya da daha fazla bağ açısı değişirken bağ uzunlukları aynı kalır.

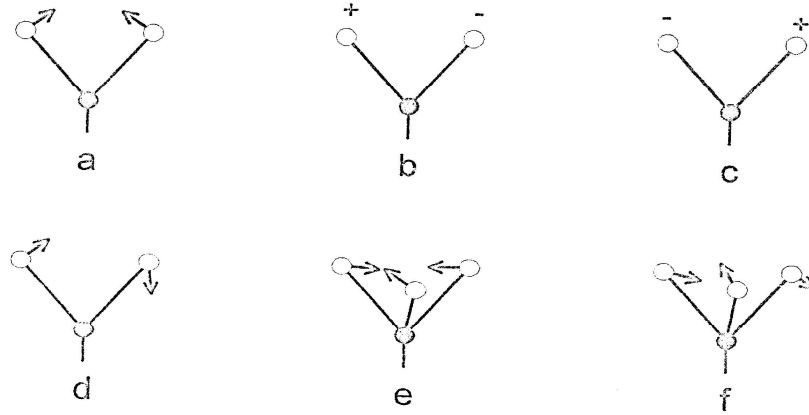
(c) Düzlem dışı bükülme titreşimi (γ): Tek bir atomun komşu en az 3 atomun belirlediği düzleme doğru yaptığı salınım.

(d) Kıvrılma titreşimi (τ): Dihedral açısı (bir bağları ortak iki komşu düzlem arasındaki açı) değişir.

Bu dört titreşim frekansı $\nu > \delta > \gamma > \tau$ sırasına göre azalır.

Daha büyük moleküllerde gözlenen özel tip titreşimler bu dört temel tipten türetilebilir. Örneğin, organik bileşiklerdeki metil grubunu bükülme titreşimlerine daha alt bileşenlerine ayrılacak şekilde sallanma, adım, dalgalanma, makaslama olmak üzere daha alt sınıflara ayırabiliriz. Şekil 3.2’de gösterilen titreşim tiplerinin hepsi ikiden fazla atom içeren bir molekülde mümkündür. Ayrıca, titreşimler tek bir merkez atomundaki bağlarla ilgili ise, titreşimlerin etkileşimi veya örtüşmesi meydana gelebilir. Etkileşme sonucu, mevcut titreşimlerin özelliklerinde bir değişme olur.

Bükülme titreşimleri iki atom arasındaki bağ açısının değişmesinden veya molekülü oluşturan atomların dışındaki atomların hareketinden meydana gelir. Bükülme titreşimleri düzlem içi bükülme titreşimleri ve düzlem dışı bükülme titreşimleri olmak üzere iki gruba ayrılır. Düzlem içi bükülme titreşimleri kendi aralarında simetrik ve asimetrik olarak ikiye ayrılır. Benzer şekilde düzlem dışı bükülme titreşimleri de iki gruba ayrılır. Düzlemdeki titreşimleri tanımlamak için makaslama (scissoring), sallanma (rocking) ve düzlem dışındaki titreşimleri tanımlamak için dalgalanma (wagging), adım (twisting) terimleri kullanılır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Bükülme titreşimleri (+ ve - işaretleri sırasıyla kağıt düzleminin üstüne doğru olan hareketleri gösterir).

- (a) XY_2 düzlemde makaslama (scissoring)
- (b) XY_2 düzlem dışı adım (twisting)
- (c) XY_2 düzlem dışı dalgalanma (wagging)
- (d) XY_2 düzlem içi sallanma (rocking)
- (e) XY_3 simetrik bükülme
- (f) XY_3 asimetrik bükülme

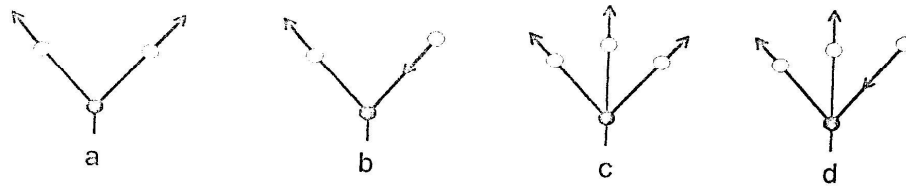
2) Simetrisine göre sınıflandırma: Genel olarak iki türdür.

- (a) Simetrik titreşimler (s): Molekülün simetrisi titreşim boyunca korunur.
- (b) Asimetrik titreşimler (as): Molekülde bir ya da daha fazla simetri elemanı titreşim sırasında yok olur.

Simetrisi yüksek moleküllerde bir üçüncü tür daha gözlenebilir.

- (c) Dejenere (eş enerjili) titreşimler: Bu türde dejenerasyon derecesine bağlı olarak iki yada daha fazla titreşimin koordinatları farklı ancak aynı enerjilidir. Bu nedenle spektrumda aynı yerde ortaya çıkarlar.

Gerilme, bağ eksenini boyunca ritmik bir harekettir. Gerilme simetrik veya asimetrik olabilir. Örneğin bir yayla birbirine bağlı iki top eş zamanlı olarak yay merkezinden dışarıya doğru hareket edebilir. Bu iki hareket simetrik gerilme titreşimleri olarak tanımlanır. Bu titreşimde iki bağda aynı anda uzar ya da kısalır. Yine bir yay ile birbirine bağlı iki top birlikte eş zamanlı olarak sağa veya sola doğru hareket edebilir. Bu hareketler de asimetrik gerilme titreşimleri olarak adlandırılır. Simetrik titreşimin tersine bir bağ uzarken diğeri kısalır. Kısaca gerilme titreşimleri simetrik veya asimetrik gerilme titreşimleri olmak üzere iki gruba ayrılır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Gerilme titreşimleri.

- (a) XY_2 simetrik gerilme
- (b) XY_2 asimetrik gerilme
- (c) XY_3 simetrik gerilme
- (d) XY_3 asimetrik gerilme

Bir molekülün yapabileceği titreşim sayısı yani molekülün titreşim serbestlik derecesi molekülü oluşturan atom sayısı ile ilgilidir. N atomlu bir molekülün serbestlik

derecesi $3N$ 'dir. Eğer molekül açılıysa molekül içindeki olası titreşimlerin sayısı $(3N-6)$ 'dır. Eğer molekül lineer ise yani açılı değilse olası titreşim sayısı $(3N-5)$ 'tir.

Örneğin üç atomlu lineer olmayan su (H_2O) molekülü için toplam serbestlik derecesi 9 olup bunlardan 3'ü dönme 3'ü de öteleme hareketine aittir. Dolayısıyla su molekülü için olası titreşim sayısı $3N-6=3$ 'tür. CO_2 molekülü ise üç atomlu lineer bir molekül olup toplam serbestlik derecesi 9'dur. Bu serbestlik derecelerinden 3'ü öteleme 2'si dönme hareketine ait olduğu için CO_2 molekülü için titreşim sayısı $3N-5=4$ 'tür. Buradaki $(3N-6)$ ve $(3N-5)$ titreşimlerinin her birine temel (normal) titreşim adı verilir (Rao, 1963).

3.1.4. IR Işınlarmın Absorpsiyonu

Bir molekül titreşim yaparken şu iki şart sağlanıyorsa aynı enerjideki (aynı frekanslı) elektromanyetik radyasyonu absorplar ve titreşim hareketinin genliği büyür.

- (i) Molekülün titreşim (vibrasyon) frekansı ışığın frekansı ile aynı ise,
- (ii) Titreşim hareketi molekülde bir dipol değişimi yapıyorsa yani sistem titreşirken dipol moment değişimine uğruyorsa.

Bir sistemde (+) ve (-) elektrik yüklerinin çekim merkezinin yerini dipol momenti tayin eder. Atomlar karakteristik titreşimler yaptıklarında yüklerin yeri değişir. Bunun sonucunda momentte bir değişme olur. Dipol moment değişince molekül etrafında periyodik olarak değişen elektrik alanı oluşur. Sonuçta, bu alan radyasyonun elektrik alanı ile etkileşerek titreşim frekansına uygun frekanslı radyasyonu absorplar. H_2 , O_2 gibi simetrik moleküller absorpsiyon yapmazlar, çünkü bunların titreşimlerinde bir dipol moment değişimi olmaz. Buna karşın HCl, CO gibi moleküller IR bölgede kuvvetli absorpsiyon yaparlar (Smith, 1990).

3.1.5. IR Spektrumunda Absorpsiyon Bölgeleri

3.1.5.1. Spektrumun Yorumlanması

IR spektrumları oldukça geniş bir aralığa yayıldığından ve çoğu kez pek çok pik içeren karmaşık spektrumlar olduklarından spektrumun belli bölgelere ayırarak incelemek kolaylık sağlar.

Spektrum yorumlanması moleküldeki belirli bandlarla kolaylıkla incelenebilir. Orta infrared bölgesi dört kısımda ele alınarak grup frekanslarıyla açıklanabilir.

3.1.5.1.1. Grup Frekansları

4000-2500 cm^{-1} X-H gerilme bölgesi: Bu bölgedeki temel titreşimler X-H yani H-bağı bölgesi olarak adlandırılır. Örneğin, O-H gerilmesi geniş bir pik olarak 3700-3600 cm^{-1} bölgesinde bulunur. N-H gerilmesi de genellikle 3400-3300 cm^{-1} arasında gözlenir ve O-H gerilmesinden farklı olarak daha keskin bir piktir. NH_2 grubunun yapısı genellikle ikili yapı şeklinde gösterilir. CH_3 grubunun sırasıyla 2965 ve 2880 cm^{-1} bölgesinde simetrik ve asimetric CH titreşimleri bulunur. CH_2 grubunun ise aynı absorpsiyon pikleri 2930 ve 2860 cm^{-1} bölgelerinde bulunur. Bu bölgede komşu grupların elektrolit etkileri band frekanslarını etkiler. H içeren bileşiklerin çoğunda C-H pikleri 3000 cm^{-1} bölgesi üzerinde güçlü omuz pikleri olarak görülür. Ancak bazı durumlarda belirlenmeleri zordur.

2500-2000 cm^{-1} üçlü bağ bölgesi: Bu bölgede bağın yüksek kuvvet sabitine sahip olmasından dolayı frekans 2500-2000 cm^{-1} bölgesindedir. $\text{C}\equiv\text{C}$ absorpsiyon bandı 2300-2050 cm^{-1} bölgesinde, $\text{C}\equiv\text{N}$ absorpsiyon bandı 2300-2200 cm^{-1} bölgesindedir. Ayırt edici özellik olarak $\text{C}\equiv\text{C}$ piki oldukça zayıf, $\text{C}\equiv\text{N}$ piki ise orta şiddettedir.

2000-1500 cm^{-1} çift bağ bölgesi: Bu bölgedeki başlıca pikler $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{O}$ titreşimlerinden dolayıdır. $\text{C}=\text{C}$ piki infrared spektrumunda en kolay bulunabilen piklerden biridir ve genellikle orta şiddetlidir. 1860-1650 cm^{-1} bölgesinde gözlenir. $\text{C}=\text{C}$ titreşim piki çok zayıf olup 1650 cm^{-1} civarında görülür. Ayrıca simetrisinde ve dipol momentinden dolayı genellikle görülmez.

1500-600 cm⁻¹ parmak izi bölgesi: Bu bölgede benzer moleküller farklı absorpsiyon frekans değerleri verebilirler (Sloog, et al., 2000).

3.1.6. IR Spektroskopisinin Uygulama Alanları

Modern infrared spektroskopisi her tip moleküler türün kalitatif ve kantitatif tayinlerinde kullanılır. Çizelge 3.3'de görüldüğü gibi, infrared spektroskopisinin uygulamaları, üç infrared spektral bölgeye dayanan başlıca üç gruba ayrılır. Şimdiye kadar en yaygın kullanılan bölge 670 cm⁻¹'den 4000 cm⁻¹ (2.5-14.9 μ m)'ye kadar olan orta-infrared bölgesidir. Burada absorpsiyon, yansıma ve emisyon spektrumları hem kalitatif hem de kantitatif analizlerde kullanılır.

Çizelge 3.3. Infrared spektroskopisinin önemli uygulamaları.

Spektral Bölge	Ölçüm Tipi	Analiz Tipi	Numune Tipi
Yakın-infrared	Difüze yansıma	Kantitatif	Katı veya sıvı ticari maddeler
	Absorpsiyon	Kantitatif	Gaz karışımları
Orta-infrared	Absorpsiyon	Kalitatif	Saf katı, sıvı ve gaz halindeki bileşikler
		Kantitatif	Gaz, sıvı veya katı karışımları
	Yansıma	Kalitatif	Saf katı veya sıvı bileşikler
	Emisyon	Kantitatif	Atmosferik numuneler
Uzak-infrared	Absorpsiyon	Kalitatif	Saf inorganik ve metal organik türler

Yakın-infrared bölge 4000 cm^{-1} 'den 1400 cm^{-1} ($0.75\text{-}2.5\ \mu\text{m}$)'ye kadardır ve bu bölgede su, karbondioksit, kükürt, düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlar, tarım ve endüstri ile ilgili birçok başka basit maddelerin rutin kantitatif tayini yapılır. Bu tayinler, genellikle katı veya sıvı numunelerin yansıtma ölçümlerine veya gazların geçirgenlik ölçümlerine dayanır.

Uzak-infrared bölgenin en önemli kullanım alanı, absorpsiyon ölçümlerine dayanan, inorganik ve metal-organik bileşiklerinin yapılarının tayinidir.

3.1.6.1. Orta-Infrared Absorpsiyon Spektroskopisi

Orta-infrared absorpsiyon ve yansıtma spektroskopisi organik ve biyokimyasal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında oldukça önemli bir yöntemdir.

3.1.6.2. Orta-Infrared Yansıtma Spektroskopisi

Bu spektroskopisi, polimer filmler ve fiberler, gıdalar, kauçuklar, tarım ürünleri ve birçok benzeri maddeler gibi katı numunelerle ilgili pek çok uygulama alanı bulmuştur. Absorpsiyon spektrumu ile özdeş olmadığı halde, genel görünüş olarak ona benzer ve bazı ek faydalar sağladığından onun tamamlayıcısıdır. Yansıtma spektrumlar hem kantitatif hem de kalitatif analizlerde kullanılır.

3.1.6.2.1. Yansıtma Tipleri

Işın yansıtması dört tiptedir: Spekular yansıtma, difüze yansıtma, iç ve azaltılmış toplam yansıtma (ATR).

Spekular yansıtma, yansıtma yüzeyi düz ve parlak ise meydana gelir. Bu yansıtma yansıtma açısı, ışın demetinin gelme açısına eşittir. Eğer yüzey infrared absorplayan madde ile kaplanmışsa, absorplanan dalga boylarındaki ışınların yansıtma şiddeti, absorplanmayan dalga boylarındaki ışınların yansıtma şiddetinden daha küçüktür.

Spekular yansıma spektrumu bazı düz yüzeyli katıların ve kaplanmış katı maddelerin özelliklerinin araştırılmasında kullanılır, fakat bunun difüze yansıma ve toplam yansıma spektrumları gibi geniş kullanım alanları yoktur.

Difüze yansımali Fourier-Transform spektroskopisi (DRIFTS), toz edilmiş numunelerin çok kısa zamanda ve zahmetsiz numune hazırlanarak doğrudan infrared spektrumunun alınmasına dayalı etkili bir yoldur.

Difüze yansıma karmaşık bir olaydır ve ışın demetinin ince toz edilmiş numuneye çarpmasıyla ortaya çıkar. Bu tip numunelerde, spekular yansıma her düz yüzeyde oluşur. Bununla birlikte toz üzerinde, bu yüzeylerin çok olmasından ve onların rasgele yönlendirmesinden dolayı ışın tüm yönlerde yansır. Çoğunlukla yansıyan ışının şiddeti, gelme açısından bağımsızdır.

İç yansıma spektroskopisi, çözünürlüğü sınırlı katılar, filmler, lifler, yapıştırıcı maddeler ve tozlar gibi değişik maddelerin infrared spektrumlarını alabilmek için kullanılan bir tekniktir.

Bir ışın demeti, çok yoğun bir ortamdan az yoğun ortama geçiyorsa, yansıma olayı ortaya çıkar. Gelen ışının yansıyan kesri gelem açısının artmasıyla artar, kritik açıdan sonra gelen ışın tamamen yansımaya uğrar. Yansıma olayı sırasında hem teorik hem de deneysel olarak ışın demetinin yansıma olayından önce az yoğun ortamın içine doğru küçük bir mesafe katettiği gösterilmiştir. Işığın az yoğun ortama giren kısmı, yavaş yavaş kaybolan dalga olarak bilinir. Eğer bu yavaş yavaş kaybolan ışın az yoğun ortam tarafından absorplanıyorsa, absorpsiyon bantlarının dalga boyunda azalma meydana gelir. Bu olay azaltılmış toplam yansıma (ATR) olarak bilinir (Coleman, 1993).

3.1.6.3. Yakın-Infrared Spektroskopisi

Spektrumun yakın infrared bölgesi (NIR), görünür alanın üst sınırındaki dalga boylarından başlar ve yaklaşık 770 nm'den 2500 nm'ye kadar ($13000-4000 \text{ cm}^{-1}$) geniş bir alana yayılır.

Orta-infrared spektroskopisinin aksine yakın-infrared ışınları, su, proteinler, düşük molekül kütleli hidrokarbonlar; tarım, gıda, petrol ve kimya endüstrilerinin ürünlerindeki yağların rutin kantitatif tayinlerinde kullanılır.

3.1.6.4. Yakın-Infrared Absorpsiyon Spektroskopisi

Orta infrared spektroskopi ile karşılaştırıldığında yakın infrared spektroskopi madde tanımadada daha az yararlı ancak karbon, azot, oksijen atomlarıyla hidrojen bağı yapan fonksiyonlu grupları içeren bileşiklerin kantitatif analizinde daha yararlıdır. Bu yöntemle böyle bileşiklerin tayinindeki doğruluk ve kesinlik ultraviyole/görünür spektroskopikine eşdeğer, fakat orta infrared spektroskopiden daha iyidir.

Yakın infrared yansıma spektroskopisinde ince toz edilmemiş katı numuneler, 1'den 2.5 μm 'ye kadar veya 10000 'den 4000 cm^{-1} 'ye kadar olan bölgede bir veya daha çok sayıda dalga boyunda uyarılırlar. Difüze yansıma olayı, kullanılan ışınların taneciklerin yüzeyinden içeri girdikten sonra analiz edilen maddenin moleküllerini titreşim şeklinde uyarması ve tüm yönlere de saçılması sonucu oluşur. Bu şekilde ortaya çıkan bir yansıma spektrumu numunenin bileşimine bağlıdır.

Yakın infrared yansıma yönteminin en önemli avantajı hızlı olması veya numune hazırlamanın basitliğidir. Yöntem için ilk hazırlıklar yapıldıktan sonra, birkaç tür katı numunenin analizi birkaç dakika içinde tamamlanır (Bruns, Ciurczak, 1992).

3.1.6.5. Uzak-Infrared Spektroskopisi

Uzak infrared bölgesi özellikle inorganik çalışmalarda faydalıdır. Çünkü bu bölgede genel olarak 650 cm^{-1} (15 μm)'den daha düşük frekanslarda absorpsiyon yapan metal atomları ile organik ve inorganik ligandlar arasındaki bağların gerilme ve bükülme titreşimleri gözlenir.

İnorganik katıların uzak infrared çalışmalarından kristallerin örgü enerjisi ve yarı iletkenlerin geçiş enerjileri hakkında bilgi edinilir.

Fourier-Transform spektroskopiler uzak infrared çalışmalarında özellikle faydalıdır. İnterferometrik sistemlerin dispersif sistemlere göre enerji avantajı, genel olarak spektral kalitede önemli ölçüde iyileşmeye yol açar.

3.1.6.6. Infrared Emisyon Spektroskopisi

Infrared ışınlarını absorplayan moleküller ısınır ve karakteristik infrared dalga boyundaki ışınları yaymaya başlar. Bu olayın analitik uygulamalarının başlıca sınırlayıcı yönü, özellikle numune çevresinden biraz daha yüksek sıcaklıkta olduğu zaman, infrared emisyon sinyalinin sinyal/gürültü özelliklerinin kötü olmasıdır. Ancak günümüzde interferometrik yöntem ile oldukça ilginç ve faydalı uygulamalar vardır (Smith, 1990).

3.1.6.7. Kalitatif Analiz, Yapı Aydınlatma Analizleri

Fonksiyonlu grupların (daima belli davranışları olan C=O, C=C gibi atom toplulukları) IR ışınlarını absorpladığı yaklaşık frekanslar atomların kütleleri ve kuvvet sabitleri kullanılarak hesaplanabilir. Fonksiyonel grubu taşıyan molekülün taşıdığı diğer fonksiyonel grupların etkisiyle frekanslar nadiren tam hesaplanan yerde çıkar fakat bu tür girişimlerin etkileri çok da fazla değildir ve belli fonksiyonel grupların absorpsiyon piklerinin yerleri belli sınırlar içinde tahmin edilebilir. Ayrıca maddelerin IR absorpsiyon spektrumları alınıp kataloglar halinde yayınlanmıştır. Bu kataloglar kullanılarak kalitatif analiz ve yapı aydınlatma analizleri yapılabilir.

Ne olduğunu bildiğimiz maddelerde saflık kontrolleri infrared spektrumu alınarak yapılabilir. Spektrum aynı maddenin saf halinin spektrumu ile karşılaştırılır, bu spektrumda olmayıp numune spektrumunda olan pikler safsızlıkları gösterir.

3.1.6.8. Kantitatif Analiz

Teorik olarak herhangi bir IR dalga boyunda kantitatif tayinler yapılabilir, fakat pratikte karşımıza pek çok güçlükler çıkar. IR ışıkta absorpsiyon katsayıları düşüktür, dolayısıyla IR spektrofotometresi ile miktarı tayin edilecek maddelerin konsantrasyonunun yüksek olması gerekir.

Hemen bütün organik maddelerin IR'de absorpsiyon bandları vardır. Miktarı tayin edilecek maddeye özel karakteristik bir dalga boyu bulmak kolay değildir. Ayrıca çözücülerde absorpsiyon yapacaklarından bu da problem getirecektir.

IR absorpsiyon bandları dardır. Molar absorpsiyon katsayısı birbirine yakın ışıklardan oluşmuş bir ışık demeti kolayca elde edilemez. Bunun sonucunda konsantrasyona karşı absorpsiyon grafikleri bir doğru değil, bir eğri olur.

Bu problemlerden ötürü, IR spektrofotometresinden yararlanılarak miktar tayini pek yaygın olarak uygulanmaz. IR spektrofotometresinin kantitatif amaçlarla kullanılması bazı özel tayinlerle sınırlı kalmıştır.

Bu uygulamanın birkaç dezavantajı vardır. Bunların arasında en çok rastlanan spektrumların karmaşık olmasıdır. Bu karmaşıklık absorpsiyon piklerinin çakışma olasılığını artırır. Son olarak, birçok analiz için gerekli olan dar hücreler, kullanışlı değildir ve önemli analitik belirsizliklere neden olur. Bu sebepten, kantitatif analizle ilgili analitik hatalar genellikle, çok dikkat ve çaba harcansa bile, ultraviyole ve görünür yöntemlerdeki seviyeye indirilemez (Davies,1972).

3.1.7. IR Spektroskopisinde Numune Hazırlama Teknikleri

IR spektroskopisi çok yönlü bir analitik tekniktir. Numune hazırlama yönteminde, incelemek istediğimiz numunenin cinsine örneğin, katı- sıvı ve gaz olup olmadığına çok fazla bağlıdır. Spektrumu kaydetmeden önce açıkça gereksinim duyulan bilgiyi elde edebilmek gerekiyor. Numune üç fiziksel halde bulunabilir ve IR spektrofotometresinde numune kapları bu üç hale göre seçilir.

Bir molekülün infrared spektrumu onun en belirgin özelliklerinden birisidir. Bu nedenle infrared spektrumları erime noktası, kaynama noktası, kırılma noktası gibi bilgilerle birlikte kullanıldığı zaman molekülün nitel analizi açısından vazgeçilmez bir bilgi kaynağıdır.

3.1.7.1. Sıvılar ve Çözeltiler

Birkaç farklı tipte spektrum alma hücresi mevcuttur. Yol uzunluğu sabit olan kapalı hücreler uçucu sıvılar için kullanışlıdır; fakat temizlemesi zordur. Yarı sabit hücreler kolayca takılıp çıkarılabilirler. Böylece pencereler temizlenebilir.

IR hücrelerin seçiminde göz önüne alınması gereken önemli etken pencere malzemesinin tipidir. Malzeme gelen IR ışınımına karşı geçirgen olmalıdır. Bu nedenle alkali halojenürler kullanılır. Bunlar NaCl (40000-600 cm^{-1}), KBr (43500-400 cm^{-1}), CaF_2 (77000-900 cm^{-1}), BaF_2 (66666-800 cm^{-1}), KCl (33000-400 cm^{-1}), CsBr (42000-250 cm^{-1}), CsI (42000-200 cm^{-1}), bunların çoğu suda çözünür ve su kapıcı özelliğe sahiptirler.

Sıvı filmler sıvı numuneleri incelemek için hızlı bir yöntem sağlar. Bir sıvı damlası bir hücre tutamacı içine monte edilen iki tabaka arasında sıkıştırılabilir. Bu yöntem uçucu sıvılar için genellikle kullanılmaz. Sıvı filmlerden iyi kalitede bir spektrum elde etmede karşılaşılan yaygın bir problem numunenin uçuculuğudur. Uçucu bir numunenin spektrumu kaydedildiğinde kaydetme periyodu sırasında buharlaşma meydana geldiğinden spektrum ilerledikçe zayıflar. Çözelti içinde bir IR numune meydana getirmeden önce uygun bir çözücü seçilmelidir.

Numune için bir çözücü seçerken şu noktaları göz önünde bulundurmak gerekir:

- (a) Bileşiği çözmesi gerekir.
- (b) Çözünen çözücü etkileşmelerinde minimuma indirmek için mümkün olduğu kadar polarize olmayan bir sıvı olmalıdır.
- (c) IR ışınımını kuvvetli bir şekilde soğurmamalıdır.
- (d) Bir çözeltinin spektrumunu elde etmek için çözeltinin ve yalnız çözücünün spektrumunun kaydedilmesi gerekir. Daha sonra çözücünün spektrumu çözeltinin spektrumundan çıkartılabilir. İki yaklaşım vardır. Bir çift ışın deneyinde referans olarak hücrede tek başına çözücü kullanılabilir veya çözücünün spektrumunu ayrı olarak kaydedip daha sonra çıkartılabilir.

3.1.7.2. Gazlar

Düşük sıcaklıkta kaynayan maddelerin ve gazların spektrumları özel olarak yapılmış vakuma dayanıklı numune kaplarında alınır. Gazlarda ışın demetlerinin geçtiği yoldaki absorplayıcı tanecikler çok az olduğundan ışın demetlerinin yolu, numune içinde aynalar yardımıyla uzatılır. Bu nedenle, ışın yolu uzun ama küçük hücreler elde edilir. Bu hücrelerde ışın ve ışın demeti, dolu hücre içinde hücreyi terk etmeden önce numune içinden defalarca geçer.

3.1.7.3 Katılar

Katı numuneleri IR'de incelemek için üç genel yöntem vardır. Alkali halojenür diskler, mull'lar, filmler yöntem seçimi incelenecek numunenin doğasına bağlıdır.

3.1.7.3.1. Alkali Halojenür Diskler

Bu yöntemde katı bir numune (birkaç mg) kuru alkali halojenür tuzu (100-200 mg) ile karıştırılır. Karışım genellikle bir agat havanda tokmakla karıştırılır (öğütme esnasında numuneye cam parçacıkları karışırsa bunların 1000 cm^{-1} 'de absorpsiyon pikleri vardır, bu nedenle öğütmede cam havan değil agat havan tercih edilir) ve havası alınmış bir kalıp içinde 10 ton civarında bir basınca maruz bırakılır. Bunun sonucunda açık bir şeffaf disk elde edilir. Alkali halojenür diskler hazırlanırken belli faktörler göz önüne alınmalıdır. Şu problemler ortaya çıkabilir:

- (a) Numunenin alkali halojenüre oranı yanlıştır. Çok az bir numune gerekmektedir. Yaklaşık 200 mg halojenür ile 2 ya da 3 mg civarında numune kullanılmalıdır.
- (b) Disk çok kalın ya da çok incedir. Kalın diskler çok az ışınım geçirirken, ince diskler kırılığandır ve elde edilmesi zordur.
- (c) Numunenin kristal boyutu çok geniştir. Özellikle büyük dalga sayılarında ışınımın aşırı saçılmasına neden olur. Normalde katı toz haline getirilir, yani kristal boyutu küçültülür.
- (d) Alkali halojenür tamamen kuru değildir. Bu su nedeniyle bandların oluşmasıyla sonuçlanır. Bundan kaçınmak zordur; fakat alkali halojenür kullanılmadan önce etürlenmelidir.

3.1.7.2.2. Mull (Bulamaç Tekniği)

Katı numuneler için olan bu yöntemde numune öğütülür. Daha sonra nujol (sıvı parafin) içinde geçici olarak durdurulur. Daha sonra homojen bir bulamaç elde edilene kadar tekrar öğütülür.

Mull yöntemi hızlı ve kolay olmasına rağmen bazı problemler mevcuttur. Bunlar:

- (a) Numunenin mull'lama oranı maddesi oranı yanlıştır.
- (b) Numunenin kristal boyutu çok büyüktür. Bu spektrumun yüksek frekans ucunda daha kötü olan ışınımın saçılmasına yol açar.
- (c) Mull tüm ışınımı kaplamaz. Eğer mull tüm pelet alanı üzerine yayılmazsa ışınım demetinin yalnızca bir kısmı mull'ın içinden ve sonuç olarak peletin içinden geçer. Böylece bozulmuş bir spektrum elde edilir.
- (d) IR peletleri arasında çok fazla ya da çok az mull yer alır. Çok az mull sadece en güçlü soğurma bandlarını gösteren çok zayıf bir spektruma yol açar. Çok fazla mull ışınımın zayıf iletilmesine neden olur. Bunun sonucu olarak taban doğrusu %50'de veya daha düşük olur.

3.1.7.2.3. Filmler

Çözünmüş ya da erimiş maddenin kalıba dökülmesiyle elde edilir. Çözücünün kalıba dökülmesinde numune uygun bir çözücü içinde istenilen film kalınlığına bağlı olan bir konsantrasyonda çözülür. Sadece numuneyi çözen değil aynı zamanda düzgün bir film üretecek bir çözücü seçilmelidir. Çözelti dereceli bir cam pelet üzerine veya bir metal pelet üzerine dökülür ve düzgün bir kalınlıkta yayılır. Daha sonra çözücü bir fırında buharlaştırılır ve bir kere kuruduktan sonra film peletten ayrılabilir (Şener, Orbey, Temizer, 1986).

BÖLÜM 4

4.1. Bazı Deneysel Çalışmaların İncelenmesi

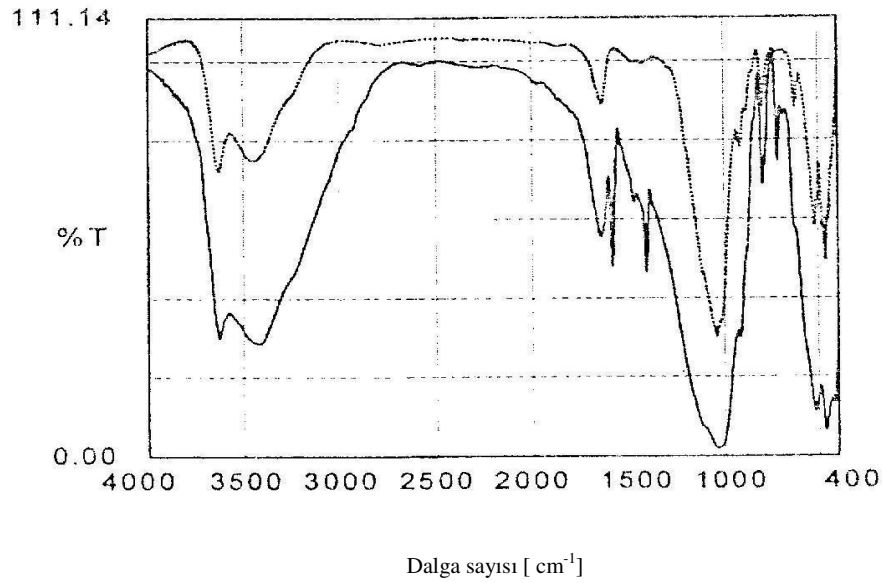
4.1.1. Bentonit (Montmorillonit)'in Infrared Çalışmalarının İncelenmesi

4.1.1.1. Pirimidin Molekülünün Bentonit Tarafından Adsorpsiyonu ve FT-IR Spektroskopisinin İncelenmesi

Pirimidin (1,3 diazin) ve türevleri biyolojik olarak önemli moleküllerdir. Pirimidini karbon ve azot atomları oluşturur. Ayrıca, ilaç sanayinde yoğun olarak kullanılmaktadır.

Çalışmada doğal kil örneği olarak Çankırı bentoniti kullanılmıştır. Öncelikle kil örneği 200 mesh tane büyüklüğüne kadar öğütülmüştür. Pirimidin ile muamele edilmiş kil örneği, 100⁰C sıcaklıkta 2 saat kurutulmuş kilin pirimidin içerisinde 1 hafta oda sıcaklığında kapalı bir kaptaki tutulması ile elde edilmiştir. Kil daha sonra süzülerek bir desikatörde kurutulmuştur.

Şekil 4.1'de doğal ve pirimidin ile muamele edilmiş kilin FT-IR soğurma spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.1. Çankırı bentonitinin doğal halde (noktalı çizgi) ve pirimidin ile muamele edildikten sonra (düz çizgi) FT-IR soğurma spektrumları.

Yapılan çalışmada, pirimidin ile muamele edilmiş kilin FT-IR spektrumunda, 1583 cm^{-1} (vs, ν_{halka}), 1473 cm^{-1} (w, ν_{halka}) ve 1404 cm^{-1} (s, $\delta(\text{CH})$) dalga sayılarında bandlar gözlenmiştir. Bunlar IR spektrumunda çok güçlü bandlar olarak bu gerilme modlarında gözlenmiştir.

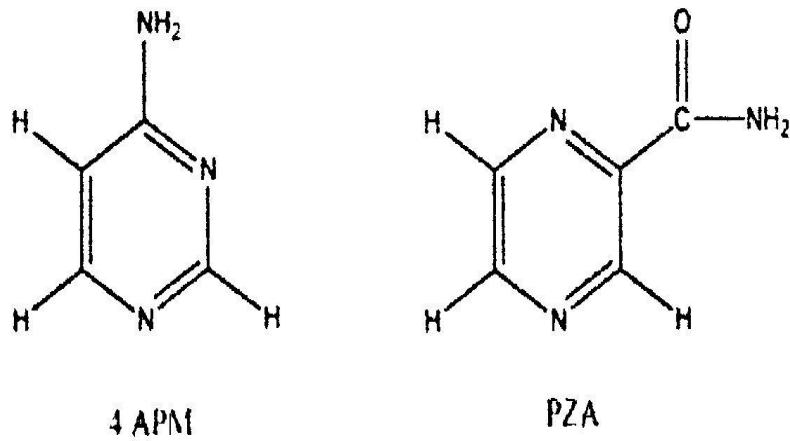
Sonuç olarak, IR spektroskopik çalışma pirimidin moleküllerinin kil yapısı içindeki yerdeğiştirebilir katyonlara direk ve indirek olarak su köprüleri üzerinden bağlandığını göstermiştir (Akyüz, 2003).

4.1.1.2. Montmorillonit Üzerinde PZA ve 4-APM Adsorpsiyonunun FT-IR Spektroskopisi

Pirazinamid (PZA) ve 4-aminopirimidin (4-APM), doğal ve iyon değiştirmiş montmorillonitin (Co- veya Cu-montmorillonit) üzerindeki adsorpsiyonu FT-IR spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir.

Montmorillonit, genişletilmiş tabakalı silikat mineralidir; birbiri üzerine yığılmış alüminasilikat tabakalarının birleşimidir. En önemli özelliği olan şişime özelliğidir; bu yüzden içine çok fazla organik bileşiği alabilir.

Pirazinamid iyi bilinen bir anti tüberkül basilus ilacıdır. Antimikrobakteriyel özelliklerinden dolayı geniş çapta kullanılırlar. PZA ve 4APM'nin yapısal formülü Şekil 4.2'de verilmiştir.

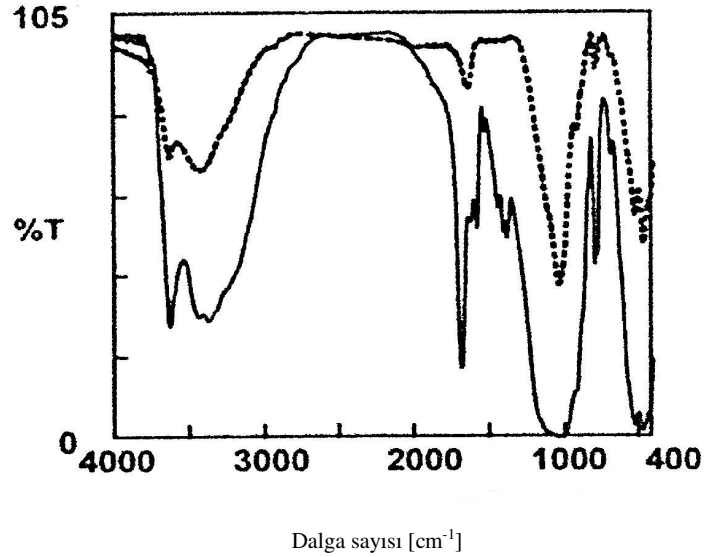


Şekil 4.2. PZA (C₄H₅N₃O) ve 4APM (C₄H₅N₃)'nin yapısal formülü.

Tabakalar arası boşluğu arttırmak için doğal ve iyon değiştirmiş montmorillonitler içine pirazinamid ve 4-aminopirimidin (4-APM) yerleştirilmiştir. PZA ve 4APM, yerdeğiştirebilir katyonlarla direkt veya indirekt olarak koordinasyonda bulunarak (su molekülleri vasıtasıyla) montmorillonitlerle etkileşirler.

Doğal montmorillonit örneği Çankırı'dan alınmıştır. Başlangıçtaki montmorillonitin kimyasal bileşimleri; % 53.3 SiO₂, %2.5 MgO, %16.0 Al₂O₃, %1.1 K₂O, %3.5 CaO, %0.6 TiO₂, %2.1 Na₂O, %0.1 P₂O₅, %13.1 ateşte kayıp olarak verilmektedir.

Montmorillonitin parçacık boyutu yaklaşık 200 mesh büyüklüğündeki tozlara ayrılmıştır. PZA ve 4APM ile muamele edilmiş montmorillonit, oda sıcaklığında 24 saat süreyle kapalı şişelerdeki PZA veya 4APM sulu çözeltilerine daldırılmıştır.



Şekil 4.3. PZA ile muamele edilmiş (sürekli çizgi) ve edilmemiş (noktalı çizgi) Co-montmorillonitin FT-IR spektrumları.

PZA ile muamele edilmiş ve edilmemiş Co-montmorillonitin spektrumları Şekil 4.3’de gösterilmiştir.

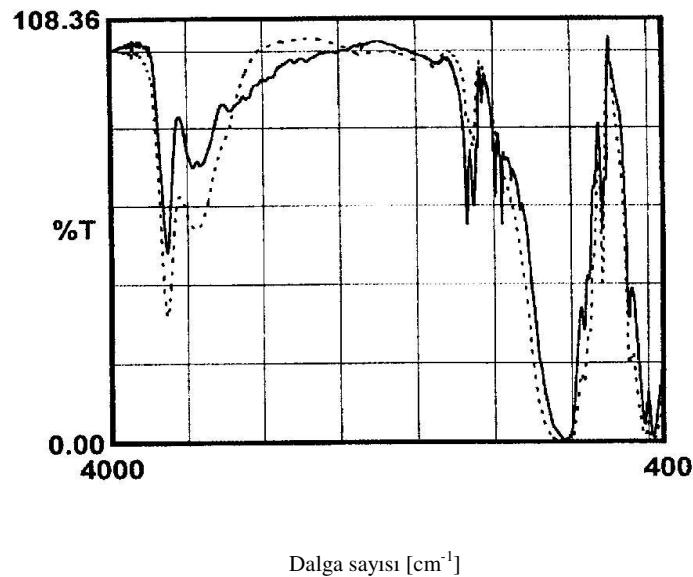
Adsorplanan PZA’nın IR spektrumları $\nu(\text{C}=\text{O})$ ’nun negatif bir kaymasını gösterir. $\nu(\text{C}=\text{O})$ modu PZA’nın KBr diskinin FT-IR spektrumunda 1714 cm^{-1} ’de gözlenir. PZA ile muamele edilmiş montmorillonitin IR spektrumunda $\nu(\text{C}=\text{O})$ modu $1681\text{-}1709\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenir.

4APM ile muamele edilmiş montmorillonitin IR spektrumunda 1341 cm^{-1} civarında C-NH_2 gerilme modu açıkça bulunabilir, bu katı 4APM’nin IR spektrumunda 1342 cm^{-1} ’de gözlenir. Böylece IR spektrum sonuçlarına göre, adsorplanmış 4APM moleküllerinin pirimidin halka nitrojen tek çiftlerinden biri tarafından, katyonlarla ya da Lewis asidik merkezleri ile koordine olduğu sonucunu çıkarırız.

İyon değiştirmiş montmorillonitlerin doğal montmorillonitlerden çok az daha fazla organik molekül adsorpladığı görülür (Akyüz, 2003).

4.1.1.3. Doğal ve İyon Değiştirmiş Bentonit Üzerinde 2-Aminopiridin (2AP) Adsorpsiyonunun FT-IR Spektroskopisi

Doğal bentonit örneği, Eskişehir-Mihalıçcık yöresinden alınmıştır. 2-aminopiridin ile muamele edilmiş bentonitler oda sıcaklığında 2 gün kapalı şişelerdeki 2AP sulu çözeltisine batırılmış şekilde bekletilmiştir. Daha sonra kil süzülerek desikatörde kurutulmuştur.



Şekil 4.4. Doğal (noktalı çizgi) ve 2AP ile muamele edilmiş (düz çizgi) bentonitlerin FT-IR spektrumları.

Doğal ve iyon değiştirmiş bentonitler üzerindeki 2AP adsorpsiyonunun titreşim dalga sayıları oldukça yakın olarak bulunmuştur. Bununla birlikte, iyon değiştirmiş bentonitler doğal bentonitlerden daha çok 2AP adsorbe ettiği bulunmuştur.

Katı fazın ve 2AP çözeltisinin ölçtüğümüz değerleriyle 2AP ile muamele edilmiş doğal bentonitin IR spektrumundaki gözlenmiş 2AP titreşim dalga sayıları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi bentonitler üzerine adsorbe edilmiş 2AP’nin titreşim dalga sayıları serbest moleküllerden daha çok interşelatlanmış 2AP’nin yönelmesine yakın bulunmuştur. İnterşelatlar konak-konuk bileşikleridir. İnterşelatlanma, konak-konuk bileşiminin uygun seçimiyle, konuk konsantrasyonuyla

ve başka konuk türlerin birlikte interşelatlanması ile ayarlanabilen istenilen özelliklerle yeni maddelerin sentezine ait çok ümit verici bir yöntemdir (Davies, 1984).

Çizelge 4.1. İnterşelatlanmış 2AP'nin titreşim dalga sayıları.

İşaretleme	2AP	Katı faz
$\nu(CH)$		3071m
$\nu(CH)$		3061w
$\nu(CH)$		3054w
$\nu(CH)$		3024w
$\delta(NH_2)$	1627	1629vs
$\nu_{halka}, \nu_4, 8a$	1598	1599s
$\nu_{halka}, \nu_{13}, 8b$	1560	1560vs
$\nu_{halka}, \nu_5, 19a$	1490	1491vs
$\nu_{halka}, \nu_{14}, 19b$	1443	1442vs
$\nu(C - NH_2), \nu_3, 13$	1325	1326m
$\delta(CH), \nu_6, 9a$	1156	1157m
$\delta(CH), \nu_{18}, 18b$	1140	1141m
$\delta_{halka}, \nu_7, 18a$	-	1038w
Halka gerilmesi, $\nu_9, 1$	984	986m
$\nu_{CH}, \nu_{24}, 10b$	764	845w
$\nu_{halka}, \nu_{25}, 4$	735	766vs
NH_2 dalgalanması	739m	
$\delta_{halka}, \nu_{19}, 6b$	669m	
$\nu_{halka}, \nu_{22}, 16a$	407s	

ν : çok, s: kuvvetli, m: orta, w: zayıf, ν_s : simetrik gerilme, ν_a : asimetric gerilme, δ : düzlem içi bükülme.

Oksit yüzeyler üzerindeki pirimidinin absorpsiyonunda IR spektroskopik çalışmaları şunu göstermiştir: 990 cm^{-1} civarında aromatik molekülün halka gevşeme modu ve 1500-1600 cm^{-1} 'de gözlenmiş, 2 halka gerilme modu absorplanma merkezleri ile etkileşmenin çok hassas olduğudur. 2AP'nin halka gevşeme modu 986 cm^{-1} ve 988 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bunlar, sırasıyla katının IR spektrumu ve 2AP'nin çözelti fazı durumundadır. Bu mod, kille muamele edilmiş 2AP'nin IR spektrumundaki kil yapısının [$\nu(\text{Si-O})$] konuk titreşim modları tarafından şanssız bir şekilde örtülmüştür. Bununla birlikte, 2AP'nin halka gerilme hassas yönelme modları 2AP IR spektrumundaki 1606 ve 1571 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Oysa, uygun modlar katı 2AP'nin IR spektrumunda 1599 ve 1566 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 2AP ile muamele edilmiş killerin IR spektrumlarındaki 1672 cm^{-1} civarında kuvvetli bir bant gözlenmiştir.

Sonuç olarak, doğal ve iyon değiştirmiş bentonitlerin spektroskopik incelemeleri şunu gösterir; oda sıcaklığında üstün Lewis asidik karakteri sergiler. Doğal ve iyon değiştirmiş bentonitlerle bir araya getirilmiş 2AP molekülleri Lewis asidik merkezleri veya çiftlenmemiş halka nitrojen çiftlerinden değişebilir katyonlarla koordinelidir, amino grup hidrojenleri su molekülleri ile etkileşen hidrojen bağlarını da içerir (Akyüz, Davies, 1998).

4.1.2. Kaolinin Bazı Infrared Çalışmalarının İncelenmesi

4.1.2.1. IR Spektroskopisi Tarafından Karakterize Edilmiş Kaolin Üzerinde Asfaltın Adsorpsiyonu

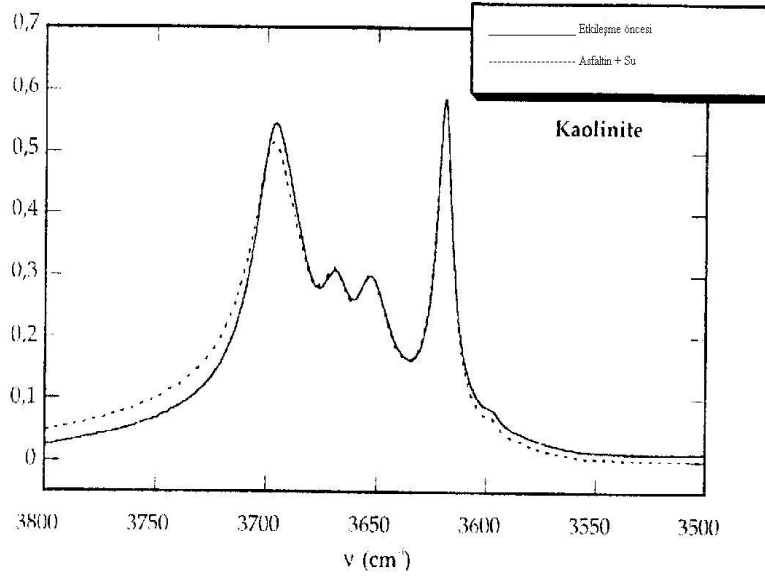
FT-IR spektroskopisi yardımıyla asfaltının kaolin ile etkileşimi olamadan ve olduktan sonraki durumları incelenmiştir.

Asfaltın molekülleri poliaromatik zincirli halkalardır. Bunların her biri doğal yağlarda tekli ve gruplar halinde dengede olarak bulunurlar. Asfaltın moleküllerin boyutları koloidal aralığa düşmektedir.

Yağın çözünürlüğü azalırsa, asfaltında çökeltme olur. Asfaltın çökeltirse, üretim, nakliye ve rafine sırasında zararlı etkilere sahip olabilir.

Asfaltın kararlılığı ile ilgili olarak karakteristik çözünürlüğü basit okunur ve ölçülebilir bir parametredir (Wang, 2000).

Suyun varlığında asfaltın ile kaolinin etkileşimi olmadan ve olduktan sonraki IR spektrumları Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5. Asfaltın ile kaolinin etkileşimi olmadan ve olduktan sonraki IR spektrumları (suyun varlığında).

3655 ve 3670 cm^{-1} 'deki bantlar, iki tabaka arasında sandiviçleşmiş oktahedral tabakaların yüzeyi üzerinde yerleşmiş iç-yüzey OH gruplarını gösterir. 3700 cm^{-1} 'deki band birkaç OH gerilme dağılımının yansımasıdır: OH gruplarının iç yüzeyi ve dış hidroksiller kırık köşelerdeki hidroksil gruplarını içeren mikrokristallerin yüzeyindeki OH gruplarına işaret eder.

OH gruplarının iki çeşidi bu pik dağılımını gösterir: Bunlardan birisi, tabakalar arası hidroksillerden kaynaklanan titreşimleri, diğeri ise parçacıkların yüzeyindeki titreşimlerden kaynaklanır.

Bilinin ki, asfaltın ile temas durumunda istiflenmiş tabaka değişmez. Bununla birlikte, yüzeyde oluşan hidroksil grupları bu olaydan etkilenir.

Böylece, 3700 cm^{-1} 'deki band oluşumu asfaltin adsorbe etmesinden dolayı parçacıkların yüzeyine yerleşmiş OH oluşumunun değişimine katkıda bulunur (Bantignies, et al., 1998).

4.1.3. Sepiyolitin Bazı Infrared Çalışmalarının İncelenmesi

4.1.3.1. Pirazinamid (PZA) ve 4-Aminoprimidinin (4-APM) Sepiyolit Üzerinde Adsorpsiyonunun FT-IR Spektroskopisi

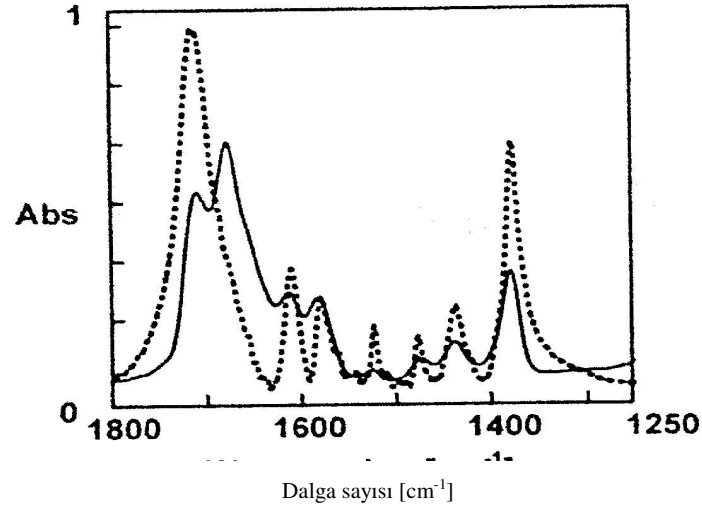
Killer tarafından PZA veya 4 APM adsorpsiyonu üzerine tam bir IR spektroskopik inceleme literatürde yoktur. Bu çalışmada doğal sepiyolit üzerinde 4 APM ve PZA sorpsiyonu, FT-IR spektrometresi kullanılarak araştırılmıştır.

Sepiyolitin dış yüzeylerindeki seçici sorpsiyonda yüzey hidroksil gruplarında önemli bir rol oynadığı bilinir. Küçük polar molekülleri kanalların içinde, polar ve polar olmayan molekülleri dış yüzeyler üzerinde seçici olarak sorplama yeteneğine sahiptirler.

Kullanılan sepiyolit örneği Mihalıççık- Eskişehir bölgesinden alınmıştır. Başlangıçtaki sepiyolitin kimyasal bileşimi; %58.0 SiO_2 , %25.5 MgO , %0.5 Al_2O_3 , %0.5 K_2O , %0.5 CaO , %0.05 TiO_2 , % 0.05 Na_2O , % 0.02 P_3O_5 , %0.01 MnO , %0.05 ($\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$), %14.5 ateşte kayıp olarak verilmektedir.

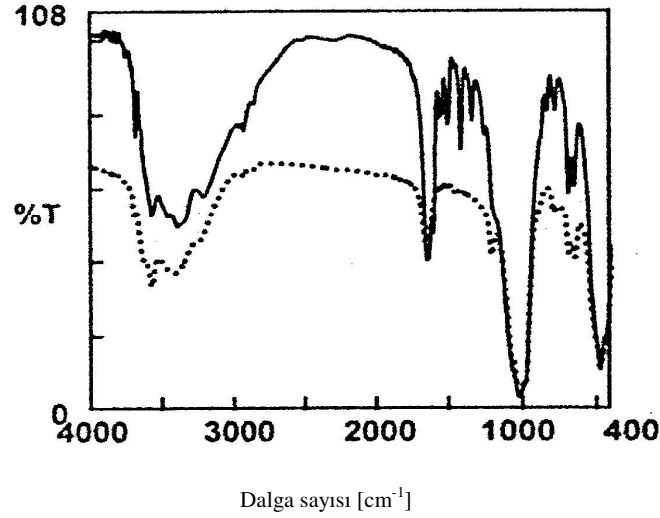
Parçacık boyutu yaklaşık olarak 200 mesh büyüklüğüne getirilmiştir. Sepiyolit ile muamele edilmiş PZA veya 4APM literatürde verilenlere benzer metodlarla hazırlanmıştır. Sepiyoliti oda sıcaklığında 24 saat süreyle kapalı şişelerdeki PZA veya 4APM sulu çözeltilerine daldırılarak, sepiyolitle PZA veya 4APM arasındaki katı-katı reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Tabakalı silikatların, tabakaları arası boşlukları içine organik molekülleri yerleştirmek için katı-katı reaksiyonları faydalı yollar olarak bilinir.

PZA ile muamele edilmiş sepiyolitın 1250-1800 cm^{-1} bölgesindeki FT-IR spektrumları Şekil 4.6'da verilmiştir.

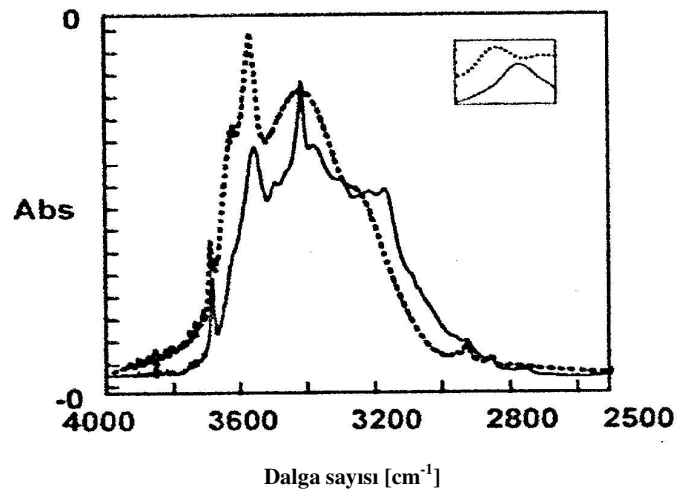


Şekil 4.6. PZA (noktalı çizgi) ve PZA ile muamele edilmiş sepiyolitın KBr diskinin (sürekli çizgi) 1250-1800 cm^{-1} bölgesinin FT-IR spektrumu.

Adsorplanan PZA'nın IR spektrumları $\nu(\text{C}=\text{O})$ 'nun negatif bir kaymasını gösterir. $\nu(\text{C}=\text{O})$ modu PZA'nın KBr diskinin FT-IR spektrumunda 1714 cm^{-1} 'de gözlenir. PZA ile muamele edilmiş killerin IR spektrumunda $\nu(\text{C}=\text{O})$ modu 1681-1709 cm^{-1} civarında gözlenir. 4APM ile muamele edilmiş sepiyolitın FT-IR spektrumları ise Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. 4APM ile muamele edilmiş (sürekli çizgi) ve edilmemiş sepiyolitın (noktalı çizgi) FT-IR spektrumları.



Şekil 4.8. PZA ile muamele edilmiş sepiyolitın (sürekli çizgi) ve doğal sepiyolitın (noktalı çizgi) 4000-2500 cm^{-1} bölgesindeki FT-IR spektrumları. Her iki örneğin 3700-3675 cm^{-1} bölgesi karşılaştırmalı olarak üstteki küçük çerçevede verilmiştir.

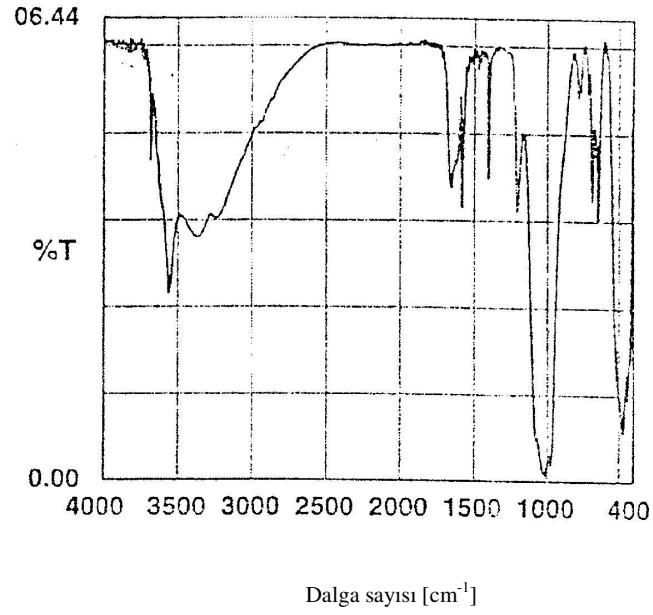
Sonuç olarak, PZA veya 4APM için en olası bağlanma bölgeleri yüzey hidroksilleri veya Lewis asidik merkezleridir. Si-OH bağının OH gerilme modu 3700 cm^{-1} civarında ve keskin bir bant olarak gözlenir. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi organik moleküllerin adsorpsiyonundan sonra, Si-OH gerilme titreşimi şiddet olarak artar ve değer olarak azalır. Bu bant, 3689 cm^{-1} 'den (başlangıçtaki sepiyolit için) , 3679 cm^{-1} 'e (4APM ile muamele edilmiş sepiyolit için) veya 3684 cm^{-1} 'e (PZA ile muamele edilmiş sepiyolit için) kayar. Böylece, spektroskopik sonuçlar, sepiyolit üzerinde adsorplanmış PZA ve 4APM moleküllerinin hidrojen bağ etkileşimi tarafından yüzey hidroksilleri ile koordineli olduğunu gösterir.

Killerin ve adsorbentlerin IR spektral değişimlerinin yorumu, oluşturulmuş kil-organik bileşiklerinin karakteristikleri ve doğası hakkında bilgi sağlar. Böylece, sepiyolitın IR spektrumu yorumundan yüzey adsorsiyonu olduğunu söyleyebiliriz. H-bağı etkileşimi tarafından, C=O grubu oksijeni vasıtasıyla (PZA için) ya da pirimidin halka nitrojen tek çiftleri vasıtasıyla (4APM için), adsorplanmış moleküllerin yüzey hidroksilleri ile koordine olması amaçlanır (Akyüz, 2003).

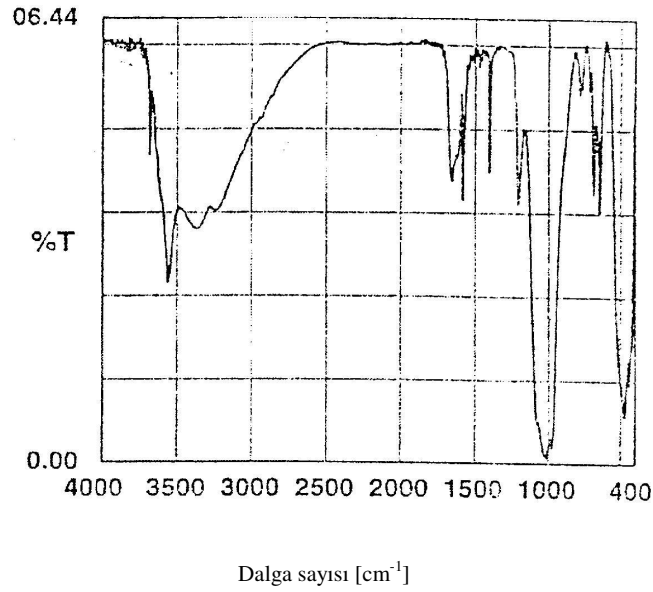
4.1.3.2. Sepiyolit Üzerinde Pirimidin (PM) Adsorpsiyonunun FT-IR Spektroskopisi

Sepiyolitın pirimidin adsorpsiyonunun FT-IR spektroskopisi yoluyla araştırılmıştır. Sepiyolit 200 mesh büyüklüğünde toz halinde ezilmiştir. PM ile muamele edilmiş sepiyolit havada kurutulmuş sepiyolitın oda sıcaklığında sızdırmaz şişelerdeki sıvı PM içine 24 saatliğine daldırılmasıyla hazırlanmıştır. Daha sonra kuruması için desikatörde tutulmuştur. PM ile muamele edildikten sonra renklerinde bir değişme görülmemiştir.

PM ile muamele edilmiş sepiyolit spektrumları Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Pirimidin ile muamele edilmiş sepiyolitın FT-IR spektrumu.



Şekil 4.10. (a) Doğal sepiyolitın (b) pirimidin ile muamele edilmiş sepiyolitın FT-IR spektrumlarının 2000-4000 cm^{-1} bölgesi. İki örneğin 3670-3707 cm^{-1} bölgeleri küçük kutu içinde karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Sepiyolit için en olası birleşme bölgeleri yüzey hidroksilleri ve Lewis asidik merkezleridir. Diğer yünden, sepiyolit, zeolitik ve bağıl su titreşimlerinde incelenen pertürbasyon; adsorplanmış PM moleküllerinin iç kısımlara girdiğini ve zeolitik su moleküllerinin yerini aldığını göstermiştir.

Pirimidin sepiyolit tarafından adsorplanması durumunda, pirimidin moleküllerinin, zeolitik ya da bağıl suyun bir kısmı ve hidrojen bağları formunun kalan zeolitik veya bağıl su molekülleriyle yerdeğiştirmesi yoluyla kanallar içinden geçtiği bilinir.

Spektroskopik sonuçlar, sepiyolit üzerinde adsorplanmış PM moleküllerinin halka nitrojen tek çiftleri boyunca H-bağlanma etkileşimleri yoluyla Lewis asidik bölgesi veya hidroksil yüzeylerine koordine olduğunu göstermiştir. Üstelik, adsorplanmış PM moleküllerinin bazıları zeolitik suyun ve H-bağlanma etkileşimlerinin zeolitik/bağıl su molekülleriyle yerdeğiştirmesi yoluyla sepiyolit yapısının içteki kanallarına girebilir (Akyüz, 2003).

4.1.3.3. Sepiyolitın Yakın-Infrared ve Orta-Infrared Spektroskopik Çalışması

Bu çalışmada, İspanya, Etiyopya ve Türkiye'den alınmış üç tür sepiyolit örneğinin NIR spektroskopik analizi yapılmıştır.

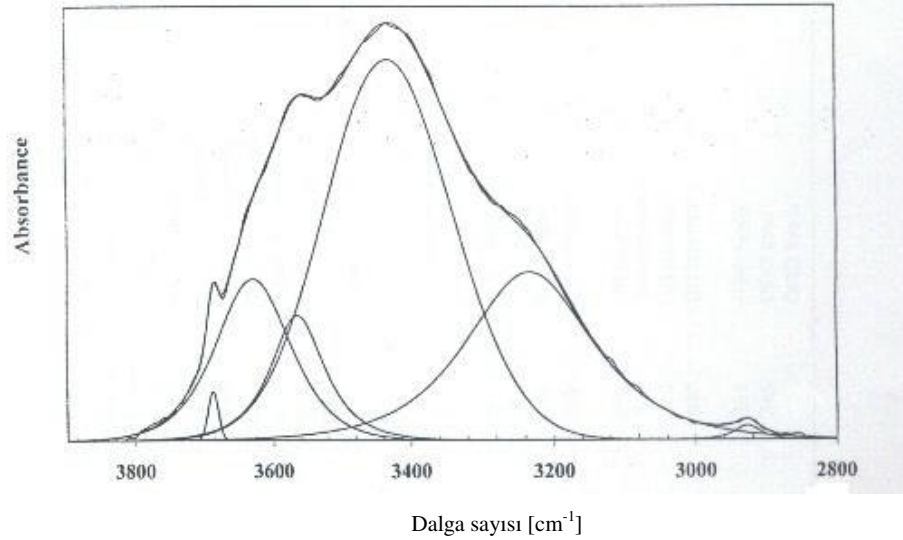
Örnekler 5-20 μm (250 mg) parçacık boyutuna getirilerek, Nicolet Nexus Euro FT-IR spektrometresi kullanılmıştır. Sepiyolit yapısal formülü; $[(OH_2)Mg_8(OH).4Si_{12}O_{30}].8H_2O$ şeklindedir. Sepiyolit için hidroksil-gerilme bölgesi Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Bant bileşen analizlerinin sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Bant bileşen analizlerinden elde edilen sepiyolitlerin infrared absorpsiyon bantları.

Sepiyolit (Vallecas)	Sepiyolit (Toledo)	Sepiyolit (Eskişehir)	Sepiyolit (Etiyopya)	Tanımlamalar
3690	3688	3688	3685	MgOH (trioktahedral) gerilme
3619	3623	3623	3620	MgOH (diktahedral) gerilme
3569	3585	3550	3548	OH-gerilmesi
3426	3425	3437	3418	Su OH-gerilmesi
3213	3215	3325	3253	Su OH-gerilmesi
1710	1709	1719	1722	Su OH bandı
1665	1660	1663	1662	Su OH bandı
1630	1625	1628	1625	Su OH bandı
1208	1206	1191	1171	SiO gerilmesi
1116	1078	1113	1118	SiO gerilmesi
1005	1019	1015	1021	SiO gerilmesi
	981	970		OH deformasyonu
935				
			899	OH deformasyonu
760	767	797	782	OH deformasyonu
692	670	656	665	OH dönüşümü
648				
			572	
519		527	527	OSiO bantları
475	475	466	458	OSiO bantları
423	459	418		OSiO bantları

Sepiyolitlerin spektrumları, 3720, 3620, 3565, 3430, 3230 ve 3150 cm^{-1} 'de bantlar gösterilmiştir. IR absorpsiyon verilerinden görüldüğü gibi sepiyolit için 4680, 3620, 3390 ve 3245 cm^{-1} 'de 4 bant bulunmuştur. 3740, 3674, 3599 ve 3532 cm^{-1} 'de sepiyolit hidrosil (OH) frekansları gözlenmiştir. Burada gözlemlenen bantlar daha önce elde edilmiş sonuçlarla uyum içinde olduğu bir tek 3455 cm^{-1} 'deki ilave bir bantın ortaya çıktığı saptanmıştır. Bu büyük ihtimalle bantın pozisyonundaki farklılıklar mineralin değişik kompozisyonundan kaynaklanabilir. Numunenin kuru olmayışı, numunenin orijini ve numunenin spektroskopik analizler için hazırlanma şartlarının farklılığı rol oynamış olabilir.

3 yakın-IR spektral bölgeyi şöyle tanımlayabiliriz: (a) hidrosil gerilme modunun birinci overtonunu bağlayarak 6400 ve 7400 cm^{-1} arasındaki yüksek frekans bölgesi; (b) 4800-5400 cm^{-1} bölgesi su kombinasyon modları; (c) 4000-4800 cm^{-1} bölgesi, sepiyolit M-MgOH birimlerin gerilme ve deformasyon modlarının kombinasyonu ile ilgilidir.

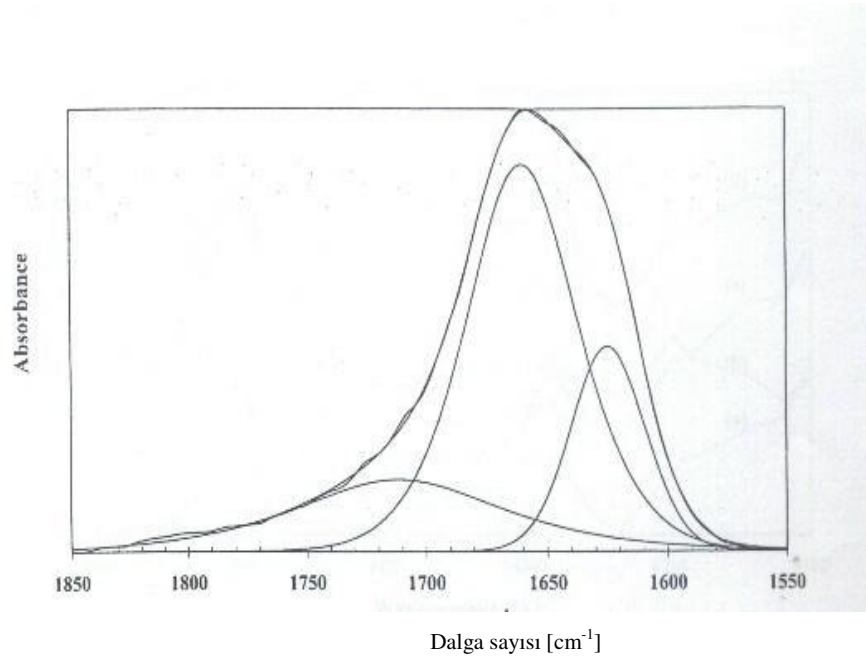


Şekil 4.11. Sepiyolit hidrosil-gerilme bölgesinin orta-IR adsorbe spektrumu.

Sepiyolitler Şekil 4.11’de gösterildiği gibi 3680 cm^{-1} civarında bir bant tarafından karakterize edilebilir. Bu bant, sepiyolitlerin trioktahedral yapısından $\text{Mg}_3(\text{OH})$ gerilme titreşimlerine katkıda bulunur. Bununla birlikte, 7400 cm^{-1} civarındaki yakın-IR bandı olması beklenebilir. Böyle bir bant, dikkate değer bir şekilde gözlenmemiştir. Ancak, dikkate değer olarak 6400 cm^{-1} civarında herhangi bir bant bulunmamıştır ki $\sim 3250 \text{ cm}^{-1}$ ’de gözlemlenmiş bandın frekansı çifttir. Düşük şiddetli bir bant 6587 cm^{-1} ’de gözlemlenmiş ve buna çok benzemeyen bu bant $\sim 3250 \text{ cm}^{-1}$ ’in üstündedir. Bununla birlikte, 3250 cm^{-1} ’in çift değeri düşük bir frekansta bandın gelmesi beklenir. Muhtemel diğer düzenleme 3430 ve 3232 cm^{-1} ’de gözlenen iki su bandının kombinasyonudur.

Sepiyolitler için yakın-IR spektrumunda, bantlar 7210 , 7080 ve 6814 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. Açık olarak, kil mineralleri kolayca yakın-IR spektrumlarıyla ayırtedilebilir.

Şekil 4.12, sepiyolit su deformasyon modlarının tipik orta-IR spektrumunu gösterir. Sepiyolit için iki etkin bant 1660 ve 1630 cm^{-1} ’de gözlenmiştir.



Şekil 4.12. Sepiyolit hidrosil deformasyon modunun infrared spektrumu.

Bir asimetrik durum bu bölgenin bütün spektrumlarında gözlenmiştir ve belli bir bileşenin 1710 cm^{-1} civarında merkezlendiği gözlemlenebilir. $1669\text{-}1670\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki yüksek frekans deformasyon modu Mg katyonuna kuvvetli bir şekilde bağlanmış suyun düzenlenmesi sonucudur. $1630\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki su defrormasyon modu sepiyolitın kanallarındaki zeolitik sudan kaynaklanır. $1640\text{-}1670$ ve 1710 cm^{-1} 'deki üç bandın şiddetlerinin oranı %29, %52 ve %19'dur.

Sonuç olarak, sepiyolitın yakın-IR spektroskopisi üç iyi belli grup içinde bandlarının ayırımına izin verir. (a) sepiyolitın hidroksil gerilme bandlarının overton bölgesi; (b) suyun hidroksil gerilme frekansı ile ilişkili kombinasyon bandları; (c) hidroksil modlu sepiyolitın kombinasyon bandları.

Yakın-IR spektroskopisi sadece orta-IR seçimini ve yakın-IR'deki kombinasyon bandlarını gösterir. Birinci overton bölgesindeki son derece önemli keskin bir bant 7045 cm^{-1} 'de gözlenmiştir ki bu hidroksillerin ve suyun hidroksil gerilme frekanslarının kombinasyon oluşumudur (Frost, et al., 2001).

BÖLÜM 5

TARTIŞMA ve SONUÇ

Killer, sanayi madenleri içinde en yaygın bulunan, endüstrilere en çok etki eden ve en geniş bir mineral grubudur.

Genel anlamda kil terimi, sınırlı miktarda su ile karıştırıldığına plastiklik kazanan ve doğal halde topraksı çok ince taneli bir malzemeyi kapsamaktadır. Plastikli terimi ile bir basıncın uygulanmasıyla şekil değiştiren ve basıncın kaldırılmasıyla şekil değişikliğinin korunduğu nemli malzeme özelliği anlatılmak istenmektedir.

Kil adı verilen bazı malzemelerin yukarıdaki özelliklere sahip olmayışları bir güçlük oluşturmaktadır. Çakmaktaşı kil (fligh clay) adı verilen malzeme su ile karıştırıldığında plastikli özelliği göstermez. Bununla birlikte diğer killerin özelliklerine sahiptir.

Kaolin tabakalı bir yapı göstermekte olup kristal yapısı bir dörtyüzlü ve bir de sekizyüzlülerden oluşan birbirine bağlı iki tabakadan meydana gelmiştir. Kaolinin kullanım alanları ise, lastik, refrakter, tıbbi ve zirai ilaçlar, kozmetik, tekstil, marley yer döşemeleri, mürekkep yapımı gibi endüstrilerdir.

Bentonit volkanik külün yerinde ayrışmasıyla oluşan ve büyük ölçüde montmorillonit kil mineralinden ibaret, çokça su emip şişen toprağımsı bir madendir. Sanayi, tarım, madencilik ve mühendislik jeolojisinde kullanılan çok yönlü bir kildir.

Sedimanter tabakalar halde çökelen sepiyolitler, genellikle toprağımsı, ince taneli ve kaygan görünümlüdür. Sepiyolitler leke çıkarma işlerinde, katalizör imalinde, otomobil sanayisinde yakıt temizleme işlerinde, füze ve diğer uzay araçlarının başlık ve iç kaplamalarının yalıtılmasında, nebati ve madeni yağlar ile şurupların arıtılmasında emici etken madde, petrol arama sondajlarında, kağıt ve porselen sanayinde, hafif yapı ve evcil hayvanların altına yaygı malzemesi olarak kullanılır.

Infrared spektroskopik çalışmaları kaolin, bentonit ve sepiyolit için ele alınmıştır. Bunu destekleyen deneysel çalışmalar, üç tabakalı, genişleyen örgülü, eş boyutlu montmorillonit ve zincir yapıları sepiyolit üzerinde pirimidinin (PM) adsorpsiyonu, FT-IR spektroskopisiyle incelenmiştir. Spektroskopik sonuçlar, sepiyolit üzerinde adsorplanan PM moleküllerinin, pirimidin halka ortaklanmamış azot çiftlerinden biri aracılığıyla H-bağı etkileşmesiyle yüzey hidroksillerinin Lewis asit merkezlerine koordine olduğunu göstermektedir. Montmorillonit içindeki interşelatlanmış PM molekülleri yerdeğiştirebilir katyonlara su köprüleri vasıtasıyla direkt ya da indirekt olarak koordine olmuştur.

Pirazinamid (PZA) ve 4-aminopirimidin (4-APM), doğal ve iyon değiştirmiş montmorillonitin (Co- veya Cu-montmorillonit) üzerindeki adsorpsiyonu FT-IR spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Bu çalışmada amaç, orijinal ve adsorplanmış türlerin IR spektrum çalışmaları vasıtasıyla ilaç olarak killeri incelemektir. Tabakalar arası boşluğu arttırmak için doğal ve iyon değiştirmiş montmorillonitler içine pirazinamid ve 4-aminopirimidin (4-APM) yerleştirilmiştir. PZA ve 4APM, yerdeğiştirebilir katyonlarla direk veya indirekt olarak koordinasyonda bulunarak (su molekülleri vasıtasıyla) montmorillonitlerle etkileşmişlerdir.

2-aminopiridin (2AP) molekülünün, doğal ve iyon değiştirmiş bentonitler tarafından adsorplanmasının FT-IR spektroskopisi ile incelenmiştir. Sonuç olarak, doğal ve iyon değiştirmiş bentonitlerin spektroskopik incelemeleri şunu gösterir; oda sıcaklığında üstün Lewis asidik karakteri sergiler. Doğal ve iyon değiştirmiş bentonitlerle bir araya getirilmiş 2AP molekülleri Lewis asidik merkezleri veya çiftlenmemiş halka nitrojen çiftlerinden değişebilir katyonlarla koordinelidir, amino grup hidrojenleri su molekülleri ile etkileşen hidrojen bağlarını da içerir.

IR spektroskopisi tarafından karakterize edilmiş kaolin üzerinde asfaltın adsorpsiyonu çalışmasında, asfaltın adsorbe etmesinden dolayı parçacıkların yüzeyine yerleşmiş OH oluşumunun değişimine katkıda bulunmuştur. Asfaltın molekülleri poliaromatik zincirli halkalardır. OH gruplarının iç yüzeyi ve dış hidroksiller kırık köşelerdeki hidroksil gruplarını içeren mikrokristallerin yüzeyindeki OH gruplarına işaret eder. OH gruplarının iki çeşidi bu pik dağılımını gösterir: Bunlardan birisi,

tabakalar arası hidroksillerden kaynaklanan titreşimleri, diğeri ise parçacıkların yüzeyindeki titreşimlerden kaynaklanır.

Derlemesi yapılan çalışmalardan görüleceği üzere negatif yük çatısına sahip killer, halkalı yapıya sahip organik molekülleri bünyelerine alabilmektedirler. Bunların sonucunda, killerin çok değişik amaçlı kullanımlarının olabileceği görülmüştür.

KAYNAKLAR

Akyüz, S., Akyüz, T., 2003, FT-IR Spectroscopic Investigation of Adsorption of Pyrimidin on Sepiolite

Akyüz, S., Akyüz, T., 2003, FT-IR Spectroscopic Investigation of Adsorption of Pyrimidin on Montmorillonite

Akyüz, S., Akyüz, T., Davies, J. E. D., 1998, FT-IR Spectroscopic Investigation of Adsorption of 2-Aminopyridine on Natural and Ion-exchanged Bentonites

Akyüz, S., Akyüz, T., 2003, FT-IR Spectroscopic Investigation of Adsorption of Pyrimidin and 4-Aminopyrimidine by Clays

Bontignies, J.-L., Moulin, C. C., Dexpert, H., 1998, Asphaltene Adsorption on Kaolinite Characterized by Infrared and X-Ray Absorption Spectroscopies

Baver, Christian, H., H., O'Reilly, D. G., 1978, Instrumental Analysis Allyn and Bacon Inc. Boston

Banwell, C. N., 1972, Fundamentals of Mol. Spect., Mc Grow- Hill, London

Bruns, D. R., Ciurczak, E. W., 1992, Handbook of Near-infrared Analysis, New York

Coleman, P. B., Raton, E. B., 1993, Practical Sampling Techniques for Infrared

Davies, M., 1972, Infrared Spectroscopy and Molecular Structure an Outline of the Principles. Elsevier, USA, Great Britain

Davies, J. E. D., 1984, Spectroscopic Studies of Inclusion Compounds, Academic press. University of Lancaster, London

Frost, R. L., Locos, O. B., Ruan, H., 2001, Near-infrared and mid-infrared spectroscopic study of sepiolites

MTA, 2001, Ankara

Önem, Y., 2000, Sanayi Madenleri, Ankara

Perkins, W. D. ,1986, Fourier transform infrared spectroscopy, J. Chem. Education

Rao, C. N. R., 1963, Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, Academic Pres,
USA

Seyhan, İ., 1972, Kaolin, Bentonit, Kil ve Tuğla-Kiremit Toprakları Jeolojisi, Maden
Tetkik ve Arama Enstitüsü Yayınları ve Madenciliği, Ankara

Sarız, K., Nuhoglu, İ., 1992, Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği,
Anadolu Ün. Müh.-Mim. Fak. Yayınları, Eskişehir

Smith, A. L., 1990, Applied Infrared Spectroscopy, New York

Sabah, E., 1998, Sepiyolit, Afyon

Şener, B., Orbey, M. T., Temizer, A., 1986, Modern Analiz Yöntemleri, Ankara

Wang, J., 2000, A General Introduction, Mexico