

# Nano-fiber yapılı sepiyolitın hazırlanması ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ile boyut tayini

**Muhammed Fatih CAN\***, Mehmet Sabri ÇELİK

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

## Özet

*Sepiyolit, mikrofiber yapı ve yüksek yüzey alanına sahip doğal bir kil mineralidir. Yüksek yüzey alanı, lifsi yapısı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, yüzey aktivitesi, düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli duraylı süspansiyonlar oluşturma gibi sıra dışı özellikleri mevcuttur. Sepiyolitın yapısı, ısı işlemlere, asitle muameleye ve ayrıca uygulanabilecek mekanik işlemlere karşı hassasiyeti sayesinde mineralin sahip olduğu sorptif, katalitik ve reolojik özellik gibi en faydalı özelliklerini değiştirmek mümkün olabilir. Sepiyoliti oluşturan lif demetleri suda bir mekanik karıştırıcı kullanılarak dağıtılsa, bir ağ yapı içerisinde parçacık iç ve dış yüzeyleri artan lifler daha fazla su adsorplama ve parçacıklar arasında daha fazla su tutulmasını sağlayarak viskozitenin artırılmasına yardımcı olmaktadır. Bu çalışmada yapılan viskozite ölçümlerine göre; 21000 rpm hızda yüksek hızlı bir mekanik karıştırıcıda 3 dakika boyunca işleme tabi tutularak hazırlanan pülp ile 5 rpm spindle hızında ölçülen en yüksek görünür viskozite olarak 9600 cP elde edilmiştir. Karıştırma hızının düşmesi ile viskozite değerleri düşmektedir. Artan süreler ise kritik bir eşiğe kadar viskozite değerini artırdıktan sonra düşürmektedir. Nano boyutlara kadar serbestleşmesi beklenen sepiyolitın, birim liflere ayrılmasını teyit etmek ve bu ölçekte boyutlarının belirlenebilmesi nano ölçekli malzeme hazırlanabilmesi için önemli bir aşamadır. Bu nedenle daha önce smektit tipi killerle gerçekleştirilen Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) çalışmalarına paralel olarak inceleme gerçekleştirilmiştir. Sepiyolit için AFM inceleme numunesi hazırlama yöntemi belirlenmiş ve ortalama olarak en iyi viskoziteyi veren pülpdeki lif boyutları 249\*29\*1127 nm (genişlik\*yükseklik\*uzunluk) olarak tespit edilmiştir. Alınan görüntülerde 3 dakika mekanik dağıtma öncesinde liflerin demetler halinde olduğu, sonrasında sepiyolit liflerinin kırılarak parçalanmakta olduğu görülmüştür. Bu kırık lifler, boyutlarının küçüklüğü nedeniyle rastgele bir ağ yapı içerisinde kendilerine yer bulamamaları viskoziteyi düşürmeye neden olmaktadır.*

**Anahtar Kelimeler:** Sepiyolit, mekanik dağıtma, AFM ile boyut tayini.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Muhammed Fatih CAN. can\_fatih@hotmail.com; Tel: (212) 285 61 35.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Sepiyolit/epoksi nanokompozit üretimi ve karakterizasyonu" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 28.11.2008 tarihinde dergiye ulaşmış, 28.01.2009 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.09.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Preparation of nano-fiber structured sepiolite determining fiber size with atomic force microscopy (AFM)

### Extended abstract

*Sepiolite is a natural hydrated magnesium silicate clay mineral with microfiber structure and high surface area. Fibers are constructed by tetrahedral and octahedral structured oxides within half cell formula of  $Si_{12}O_{30}Mg_8(OH,F)_4 \cdot 8H_2O$ . Sepiolite has special features like; high surface area, fiber structure, porosity, tunnel/channel composition, crystal morphology, surface activity and formation of stable high viscosity suspensions at low solid concentrations. This unique structure of sepiolite can be altered by heat and/or acid activations. It also exhibits severe sensitivity to any mechanical perturbations; any interference may result as structural changes which can enhance or deteriorate the characteristics of sepiolite.*

*Cation exchange capacity, fiber dimensions (fiber length/fiber width) and the type and amount of accompanying impurities are the main factors identifying the rheologic behavior of sepiolite pulps. If sepiolite fiber bundles are disintegrated in water with a mechanic impeller, these particles may form random structures in the form of networks and increase the apparent viscosity values. Better dispersion of these fibers leads to an enhancement of water sorption on the fiber surface and in turn in inner galleries, resulting in entrainment of water within the network and thus viscosity increase.*

*In this study, the dimensions of sepiolite fibers after mechanical dispersion are investigated based on a technique described in the literature for monitoring the sizes of montmorillonite and smectite type clays by Atomic Force Microscope (AFM). Unlike the previous studies where sepiolite fiber sizes were measured with SEM technique; conducting AFM study to determine the difference in the sizes of sepiolite fibers is unique. The mechanical dispersion process is conducted as a function of time and stirring rate, and the results of rheological behavior is followed through viscosity.*

*A Turkish sepiolite sample of  $65 \pm 10\%$  purity was obtained from Eskişehir region. Sepiolite suspensions were prepared at 3% solids by weight in pure water as described in the literature. As sepiolite suspensions are characterized by time dependent flow*

*behavior, they exhibit thixotropy. The viscosity measurements were taken at different spindle rates but particularly at 5 rpm spindle rate. The highest viscosity value was obtained with the suspensions prepared at the highest stirring rate of 21.000 rpm. The samples run at 1, 3, 5 min. and the corresponding viscosity values of 6400, 9600, 4800 cP respectively were collected for AFM investigations. Several techniques have been established to investigate platelet structured clays. For our special case, these procedures were overrun and modified to investigate the fiber structured sepiolite samples; this involves dropping of 1 ml dilute sepiolite suspension onto a clean mica surface. The drop is dried with nitrogen gas and the mica plate is stored in a Petri dish till AFM investigation to avoid any airborne impurities to settle on the surface.*

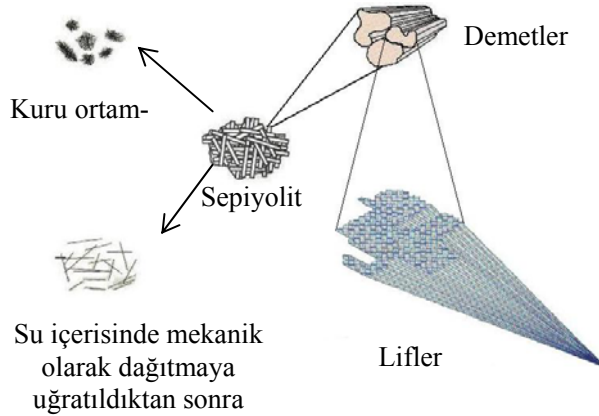
*For AFM investigations, Nanoscope III model AFM set up was used at the tapping mode to produce 512\*512 pixel graphics of sepiolite settled on the mica surface. The sample prepared for 1 minute stirring, represents bundles consisting of approximately 50-60 fibers. Ensuing sample of 3 minutes stirring was made with fiber groups of 5-10. Increase in apparent viscosity values upon increasing stirring time, indicates the presence of loosened bundles and thus better network. However, when the stirring period is increased to 5 minutes the viscosity value decreases and the AFM graphics, showed the failure in size uniformity with accompanying a weak networking.*

*AFM graphics n-Surf 1.0 Beta visualizer program coupled with XYit program is used for numerical analysis of the fiber or bundle dimensions. Finally the collected data are averaged with Excel program. Investigating a total of 130 profiles, the average height\*width of 1, 3 and 5 minute stirring is found as 514\*50, 249\*28 and 157\*22 nm, respectively; the corresponding fiber or bundle lengths are 1643, 1126 and 1055 nm, respectively. As a result considering the average sizes, at the same percent solids, the number of fibers or groups in a suspension prepared at 3 minute stirring is 8 times more than that of 1 minute stirring, indicating a better network leading to higher viscosity. As opposed to this, further stirring at 5 minute stirring deteriorated the dimensions of fibers and the formation of network due to fracture of fibers.*

**Keywords:** *Sepiolite, mechanic dispersion, size determination with AFM.*

## Giriş

Hidrate magnezyum silikat olan sepiyolit, mikro-fiber yapı ve yüksek yüzey alanına sahip doğal bir kil mineralidir (Galan, 1996; Alvarez, 1984; Aznar vd., 1992; Ruiz-Hitzky, 2001). Yarım hücre formülü  $Si_{12}O_{30}Mg_8(OH,F)_4 \cdot 8H_2O$  şeklinde (Brauner ve Preisinger, 1956; Santaren, vd. 1990) olup tetrahedral ve oktahedral düzenlenmiş oksitlerin istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır (Santaren, 1993; Ruiz-Hitzky, 2001). Lif boyunca devam eden kanal boşluklarına (Ruiz-Hitzky, 2001) sahiptir (Şekil 1). Sepiyolitün yüksek yüzey alanı, lifsi yapısı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, yüzey aktivitesi, düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli duraylı süspansiyonlar oluşturma gibi sıra dışı özellikleri mevcuttur (Sabah, 1998; Lemic vd., 2005). Bundan dolayı, teknolojik uygulamalara baz teşkil eden sorptif, katalitik ve reolojik sayısız kullanım alanına sahip bulunmaktadır (Murray, 2000; Murray, 1991; Galan, 1996; Alvarez, 1984).



Şekil 1. Sepiyolitün yapısını teşkil eden liflerin şematik gösterimi (Bokobza vd., 2004)

Sepiyolitün yapısı, hem ısı işlemlere hem de asitle muameleye karşı duyarlı olup bu işlemler sonucu kristal yapısı hemen tahrip olabilir. (Çınar vd., 2008; Sabah, 1998; Alvarez, 1984; Galan, 1996). Ayrıca, uygulanan mekanik işlemlere karşı da hassas olup, bu işlemler sonucu bir takım yapısal değişimlere uğramaktadır (Çınar ve Çelik, 2006; Cornejo ve Hermosin, 1988). Böylece, mineralin sahip olduğu sorptif, katalitik ve reolojik faydalı özelliklerinden bazılarını değiştirmek mümkün olabilir.

Sepiyolit parçacıkları elektron mikroskobu altında samana benzer lif demetleri sergilemektedir (Santaren, 1993). Sepiyolitün düşük kation değiştirme kapasitesi ve zincir tipi yapısı onun diğer tabakalı silikatlar gibi şişmesini önler (Alvarez, 1984). Sepiyolitlerin kendi aralarında gösterdikleri kation değişim kapasitesi, lif boyut oranlarının (lif uzunluğu/lif genişliği) farklılığı ve içerdikleri safsızlıkların cinsi ve miktarına göre reolojik karakteristiklerinde değişim gözlenmektedir (Çınar, 2005; Simonton vd., 1988; Aznar vd., 1992; Neaman ve Singer, 2000). Eğer sepiyoliti oluşturan lif demetleri suda bir mekanik karıştırıcı kullanılarak dağıtılsa bunlar su içerisinde dağılarak viskoziteyi arttıran rastgele ağ yapıları oluşturacaklardır (Santaren, 1993). Bu lif demetleri ne kadar çok dağıtılsa parçacık iç ve dış yüzeyleri üzerine daha fazla su adsorplanarak parçacıklar arasında daha fazla su tutulması ve viskozitenin artırılması mümkün olacaktır. Bu yapı tanecikler arasındaki silanol grupları arasındaki hidrojen bağı ve Van der Waals güçleri gibi farklı güçler tarafından bir arada tutulmaktadır (Çınar, 2005; Santaren, 1993).

Sepiyolit ile ilgili olarak daha önce yapılan ve literatüre yansıyan çalışmalarda sepiyolitün su içerisinde gösterdiği reolojik davranışlardan hareketle liflerin dağılma derecesi hakkında yorumlar sepiyolit liflerinin nano boyutta elde edildiğinin açık ispatı olarak kabul edilemez. Çeşitli araştırmacılara göre sepiyolit kümelerindeki lifler açıldıkça süspansiyonunun görünür viskozitesi artmaktadır. Bu gözlem doğru, ancak eksiktir. Bu çalışma göstermiştir ki, sepiyolit süspansiyonlarının viskozitesi, mekanik etki ile liflerin dağıtılmasına bağlı olarak değişmektedir. Sepiyolit bünyesindeki empüriteler ne kadar az ise ölçülen görünür viskozite değeri o derece yüksek bulunmuştur. Benzer şekilde, bir lif kümesindeki lifler tekil olarak birbirlerinden ne kadar iyi ayrıştırılmış ise viskozite o derece yüksek bulunmuştur. Ancak bu ayrıştırmanın hızı ve süresi önemlidir. Nitekim kritik bir mekanik dağıtma hızı ve süresinden sonra sepiyolit lifleri kırılarak parçalanmakta ve bu kırık liflerde viskoziteyi düşürmektedir. Nano boyutlarda kullanılacak sepiyolitün, serbestleşmesi yani demetlerden ayrılıp birim liflere ayrılmasını teyit etmek bu çalışma için kritik bir aşamadır.

Atomik kuvvet mikroskobu mineral yüzeylerinin su ile ilişkilerinin jeokimyasal olarak incelenmesinde kullanılması ile birlikte kil karakterizasyonunda da faydalanılmaya başlanmıştır (Hochella vd., 1998). Bickmore ve arkadaşlarının (1999) başlattıkları bir dizi çalışma ile ilk önce AFM görüntüleme sisteminin tane karakterizasyon sistemi geliştirilmiş daha sonra süspansiyonların içerisindeki şekilsiz taneler tanımlanmış ve ardından, kil geometrilerinin AFM altında tanımlanmasına geçilmiştir. Bosbach ve arkadaşları (2000) hektorit tipi bir kilin sudaki açılma davranışlarını AFM ile takip etmiş ayrıca Bickmore ve arkadaşları (2002) killerin yüzey alanlarının AFM ile saptanması konusunda çalışmıştır. Plaschke ve arkadaşları (2002) ise yer altı suları içerisindeki koloidal parçacıkları takip etmek için AFM yönteminden faydalanmıştır. Nihayet Wu ve arkadaşları (2006), montmorillonit tipi bir kilin asit uygulaması ardından yapısında meydana gelen değişimleri izlemek için AFM cihazını kullanmıştır.

Bu çalışmada, sepiyolit mekanik dağıtma sonrası lif kümesi boyutlarında meydana gelen değişimleri takip etmek için, literatürde yer alan montmorillonit ve smektit tipi killerle gerçekleştirilen sınırlı sayıdaki makalelerden (Plaschke vd., 2001; Bickmore vd., 1999; Lindgreen vd., 1991) faydalanıldı. Sepiyolit ile ilgili yapılan önceki çalışmalarda, araştırmacılar taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerine bakarak sepiyolit liflerinin boyutları hakkında bilgi vermişlerdir (Neaman ve Singer, 2000; Çınar, 2005). Bu çalışmada ise süreye ve dağıtma hızına bağlı olarak gerçekleştirilen söz konusu mekanik dağıtma işlemleri sonrasında elde edilen ürünlerin viskozite ölçümleriyle reolojik davranışlardaki değişiklikler takip edilmiş ve elde edilen ürünler Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) altında incelenmiştir. Bizim bilgimiz dahilinde tam olarak serbestleşmiş nano boyutlu sepiyolit liflerinin detaylı incelenmesi AFM kullanılarak ilk defa yapılmaktadır.

## Materyal ve yöntem

Çalışmada Eskişehir'in Sivrihisar ilçesi yakınlarında faaliyet gösteren Anadolu Endüstri Mineraller A.Ş. (AEM) firması tarafından üretilen sepiyolit örneği kullanılmıştır. Üretici firma ta-

rafından TTB olarak kodlanan bu örnek, firmanın verdiği bilgiye göre  $65 \pm 10$  sepiyolit içermektedir. Kimyasal analizleri ACME Analytical Lab.'da yaptırılmıştır. Örneklerin analizinde ICP (Inductively Coupled Plasma Spectrometer) yöntemi kullanılmıştır. Bu analizlere göre,  $\text{SiO}_2$  %49.85,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  %2.38,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  %0.87,  $\text{MgO}$  %20.15,  $\text{CaO}$  %2.65,  $\text{Na}_2\text{O}$  %0.10,  $\text{K}_2\text{O}$  %0.36,  $\text{TiO}_2$  %0.13, ateş zaiyatı %23.5 olarak bulunmuştur. Örneğin nem içeriği TS 977 standardına göre %16.24 olarak tespit edilmiştir. Su emme kapasitelerinin belirlenmesi TS 12131 standardına göre %269.4 bulunmuştur. Mineralojik analizleri Dumlupınar Üniversitesi Jeoloji Bölümünde bulunan SHIMADZU XRD-6000 Cihazı ile Cu X-Işını tüpü ( $\lambda = 1.5405$  Angstrom)) kullanılarak belirlenmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Sepiyolit örneğinin mineralojik analiz sonuçları

Mineral adı	Formülü
Sepiyolit	$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$
Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Albit	$(\text{Na}, \text{Ca})\text{Al}(\text{Si}, \text{Al})_3\text{O}_8$
Minrecordit	$\text{CaZn}(\text{CO}_3)_2$
Kuvars	$\text{SiO}_2$
Kalsit	$\text{CaCO}_3$
Montmorillonit	$\text{Na}_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Sepiyolit yapısını teşkil eden lif kümelerinin dağılmasını ve jelleşmesini sağlamak amacıyla Waring Co. tarafından üretilmiş olan yüksek devirli (maks. 22500 dev/dak) laboratuvar ölçekli mekanik bir karıştırıcı (blender) kullanılmıştır. Sepiyolit süspansiyonları, karıştırıcıya ait 1000 ml'lik çelik kaplarda hazırlanmıştır.

Viskozite ölçümleri, döner diskli viskozimetre sınıfına giren, Brookfield Engineering Laboratories Inc. tarafından üretilmiş olan programlanabilir Brookfield RVDV-II+ model viskozimetre ile yapılmıştır. Verilerin toplanması ve değerlendirilmesi sırasında, Wingather V1.1 (Brookfield Engineering, Co.) yazılım programı kullanılmıştır.

AFM altında ölçüm yapabilmek için 2 farklı şekilde numune hazırlanmıştır. %3 katı içeren sepiyolit süspansiyon stokundan 1 ml alınıp

(30 mg katı) 1 litre saf su içerisinde 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak 30 mg/litre oranında seyreltilmiştir. Taze ayrılmış mika yüzeyine sepiyolit fiberlerini sermek için iki yöntem uygulanmıştır. İlkinde taze açılmış mika hazırlanan süspansiyonun içerisinde 24 saat bekletilmiştir. Yüzeyine adsorplanan killer ile birlikte süspansiyondan çıkarılmış ve 5 saat 40 °C'de kurutulmuştur. İkinci yöntem-de ise mika yüzeyine süspansiyondan 1 ml damlatılmış ve petri kabında oda koşullarında kurumaya bırakılmıştır.

Atomik kuvvet ölçümleri esnasında görüntüler tapping (temassız) modda (TM-AFM) Nanoscope III (multimode scanning probe microscope) (Digital Instruments) kullanılarak alınmıştır. Başlangıç noktası olarak kantilever adı verilen ucun serbest salınım değeri 0.9 olarak alınmıştır. Görüntüler 512\*512 piksel kalitede ve tarama hızı 0.5 ila 0.8 iken alınmıştır. Kil parçacıklarının yükseklik ve genişlik büyüklüklerini belirlemek için AFM verileri n-Surf 1.0 Beta görüntü analiz yazılımı kullanılarak grafiklenmiş, elde edilen grafikler XYit programı kullanılarak sayısallaştırılmıştır. Sepiyolit lif uzunlukları n-Surf 1.0 Beta programından doğrudan alınmıştır. Sonuçlar Excel Programında birleştirilip istatistiksel değerlendirmeye tabi tutulmuştur.

## Deneysel çalışma sonuçları

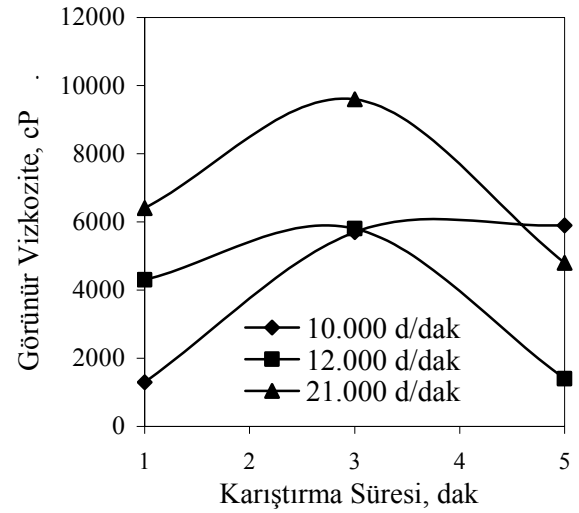
### Sepiyolit süspansiyonlarının hazırlanması ve viskozite ölçümleri

Süspansiyonların hazırlanması için öncelikle endikasyon ölçümleri yapılmış ve bu doğrultuda süspansiyonlar hazırlanmıştır. Süspansiyonların hazırlanmasında ham (hiç bir işlem görmemiş) sepiyolit ve saf su kullanılmıştır. Katı oranı, literatür bilgileri doğrultusunda (Santaren, 1993), % 3 (ağ./ağ.) olarak alınmıştır. Yapılan endikasyon çalışmaları neticesinde, sepiyolitün yapısını oluşturan lif kümelerinin açılarak suyun içinde dağılmasını ve dolayısıyla jelleşmesini sağlamak için süspansiyonların mekanik bir karıştırıcıda yüksek devirde belirli bir süre karıştırılması gerektiği tespit edilmiştir. Blender ile karıştırma öncesi tüm süspansiyonlar hazırlanırken 6 mm altına indirilen malzemenin % 3 katı konsant-

rasyonunda ilave edilerek hazırlanmış ve doğrudan blendere beslenmiştir. Bu nedenle süspansiyonların kıvamlandırılması için ilk olarak karıştırma süresi optimize edilmiştir. Bu çalışmaların sonuçları aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

### Karıştırma hızına ve süresine bağlı viskozite ölçümleri

Viskozite ölçümleri, Brookfield RVDV-II+ model viskozimetrede S28 no'lu mille küçük numune adaptörü (8 cc) ile yapılmıştır. Zamana bağlı bir akış türü olan tiksotropik özelliğe sahip olmasından dolayı, kıvamlandırılan sepiyolit süspansiyonları viskozite ölçümleri farklı mil dönüş hızlarına göre yapılmış ve 5 rpm'deki viskozite değerleri kullanılmıştır.



Şekil 2. TTB sepiyolitinin farklı mekanik aktivasyon hızları ve sürelerinde sergilediği viskozite değerleri

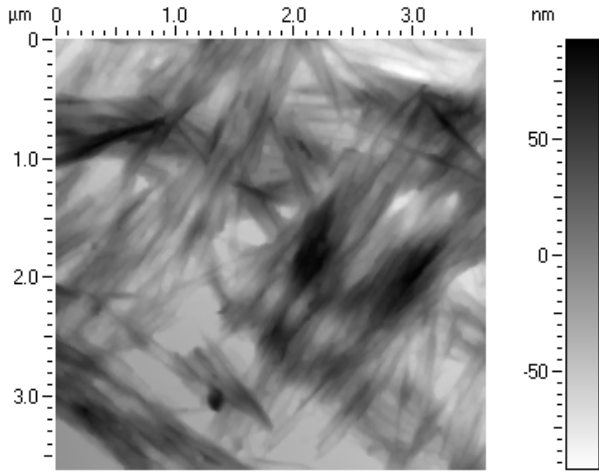
Bu bilgiler ışığında AFM çalışmalarında TTB sepiyolitinin 1, 3 ve 5 dakika boyunca en yüksek hızda (21.000 d/dak) açılmış ve 6400, 9600, 4800 cP değerlerinde viskoziteye sahip numuneler kullanılmıştır. Örnekler süspansiyon halinde iken Sabancı Üniversitesi'ne götürülüp orada AFM çalışması için gerekli numune hazırlama işlemlerinde kullanılmıştır.

### AFM çalışması için numune hazırlama

AFM ile gerçekleştirilen kil incelemelerinde tabakalı killeri süspansiyonda serbestleştirmek için NaCl tuzu içerisinde 24 saat bekletilmiş (Plaschke vd., 2001) saflaştırmak için dekantas-

yon, santrifuj ve ayrıca asit ile aktivasyon (Wu vd., 2006) gibi çeşitli yöntemler denenmiştir. Bu yöntemler serbestleştirilmiş taneleri AFM altında izlemek için geliştirilmiş numune hazırlama yöntemleridir. Bu çalışmada sepiyolit örneğine uygulanan mekanik dağıtma da aynı işlevi görmektedir.

AFM için örnek hazırlarken uygulanan ilk yöntem olan seyreltilmiş kil süspansiyonuna mika daldırma yöntemi (Plaschke vd., 2002) ile hazırlanan düzenekte daldırma işlemi sonunda mikayı daldırmak için kullanılan metal tutgaç 24 saat içerisinde sisteme demir iyonu saldığında bu numune ile çalışılmamıştır. Ardından uygulanan damlatma ve petri kabında oda koşullarında kurutma yöntemi ile hazırlanan (Piner vd., 2003) örneğin AFM görüntüsü Şekil 3'te yer almaktadır.

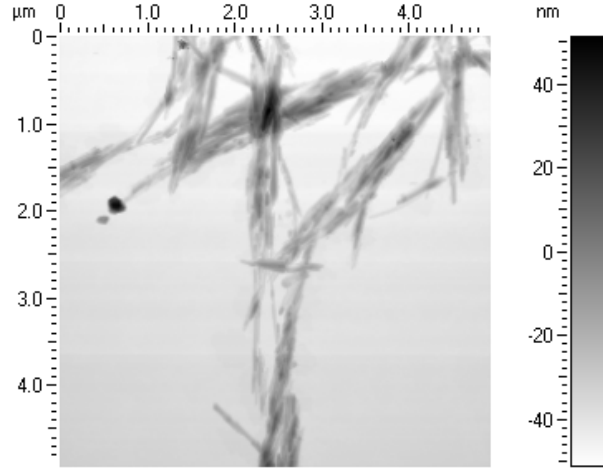


Şekil 3. Taze açılmış mika yüzeyine damlatma-kurutma yöntemi ile serilen sepiyolit lifleri

Burada sepiyolit lifleri üst üste bindiği için görüntüden tekil grupların boyut analizlerinin gerçekleştirilememesi nedeniyle alternatif prosedür geliştirilmiştir. Mika yüzeyindeki parçacık yoğunluğunun azaltılması için başlangıçta hazırlanan süspansiyonun seyreltilmesi ile hazırlanacak AFM numunelerinin birim alanda daha az sepiyolit içermesi mümkünse de, bu durum temsili numune alınmasında sorunludur. Bu yüzden aynı başlangıç süspansiyonundan bir damla alınıp kurutma işlemi basınçlı azot gazı ile yapılmıştır.

Bunun neticesinde kurutma süresi düşürülmüş ayrıca eklenen damla mika yüzeyine serilerek

daha düzgün tarama grafikleri elde edilmiştir. Azot gazı ile kurutulan örneklerle elde edilen görüntü Şekil 4'te görülmektedir. Çalışmanın bundan sonraki aşamalarında numune sürekli azot gazı ile kurutulmuş olarak hazırlanmıştır.



Şekil 4. 1 dakikalık mekanik aktivasyondan sonra mika yüzeyine serilmiş sepiyolit süspansiyonunun azot gazı ile kurtulmasıyla elde edilen numunenin AFM görüntüsü

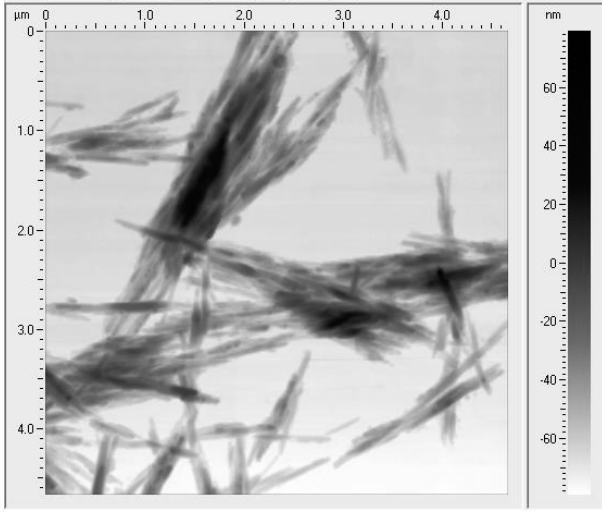
#### AFM deneyleri

Nanoscope III model AFM cihazı ile tapping mod'da görüntü alınmıştır (Hansma vd., 1994). Bu tür bir ölçümde kantilever salınım frekansında osilasyon yaptığından dolayı bu değer tipik olarak 200-400 Hz arasında alınır (Plaschke vd., 2001). Kantileverin başlangıçta ayarlanmış değerinden düşük bir osilasyona geçmesi, uç ile yüzey arasındaki ilişkiden kaynaklanmaktadır böylece uç ve numune arasındaki mesafe sabitlenir. Yüzeyin XY taraması esnasında, numune topografyası piezo tüplerin uç ile yüzey ilişkisini sabit tutarak kaydetmektedir. İlişki kuvvetlerini minimize etmek için, başlangıç noktası değerini kantileverin serbest salınım değeri olan 0.9'da tutulmalıdır.

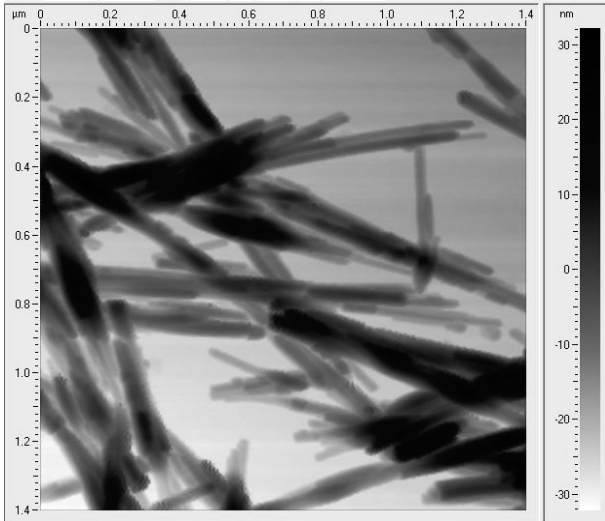
Şekil 5'te yer alan AFM görüntüsünde daha önce de bahsedilen fiber demetleri görülmektedir. Aralarında daha küçük demetler bulunsada, yaklaşık bir demette 50-60 fiber yer almaktadır.

1 dakika süre ile %3 katı oranında hazırlanmış pülpten elde edilen viskozite değeri Şekil 6'da

sergilenen 3 dakika örneğinden düşük olması dikkate alındığında demetlerin henüz tam olarak dağılmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 5. 1 dakika boyunca maksimum hızda karıştırılan TTB numunesinin AFM altında elde edilen görüntüsü

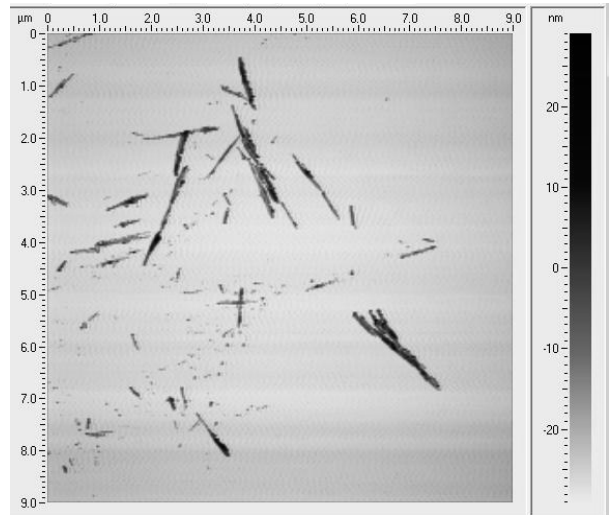


Şekil 6. 3 dakika boyunca maksimum hızda karıştırılan TTB numunesinin AFM altında elde edilen görüntüsü

3 dakikalık mekanik dağıtma ile hazırlanan numuneden en yüksek viskozite değeri elde edildiğinden, bu süreç sonrasında dağıtılan liflerin en güçlü ağ yapısını kurdukları söylenebilir. Şekil 6 ile Şekil 5'teki görüntüler mukayese edildiğinde açık olarak lif demetlerinin ayrıştığı ve en çok 5-10 lifli gruplar halinde dağıldıkları görülmektedir.

5 dakika mekanik dağıtma numunesindeki farklılıkları daha belirgin görebilmek için Şekil 7'de diğer iki şekilden daha büyük ölçekli görüntü tercih edilmiştir. Mantık olarak artan karıştırma süresinin lifleri daha iyi dağıtacağı düşünüldüğünden belirli bir süre mekanik dağıtma sonrası düşen viskozite değerleri bozulabilecek lif yapısı ile ifade edilmiştir.

Şekil 7'de açık olarak ayrışan liflerin yanında sayısız küçük parçacık görülmektedir. Ölçülen viskozite değerindeki düşüş, bu parçacık boyutlarının düzensizliğinden kaynaklanacak bozuk ağ yapısına bağlıdır.



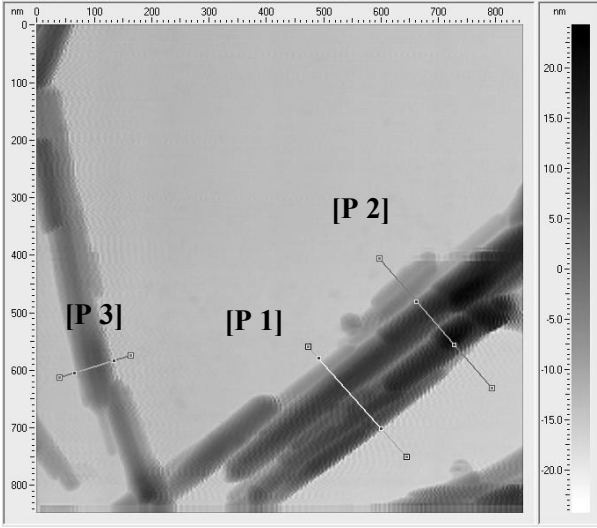
Şekil 7. 5 dakika boyunca maksimum hızda karıştırılan TTB numunesinin AFM altındaki görüntüsü

### AFM görüntülerinin incelenmesi

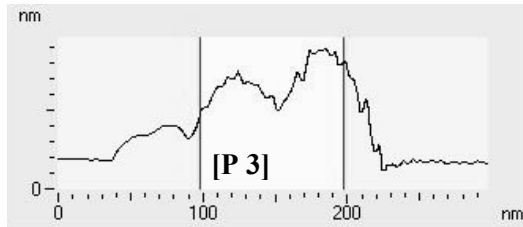
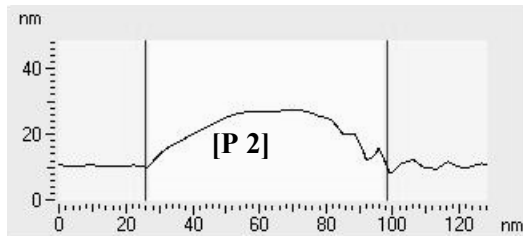
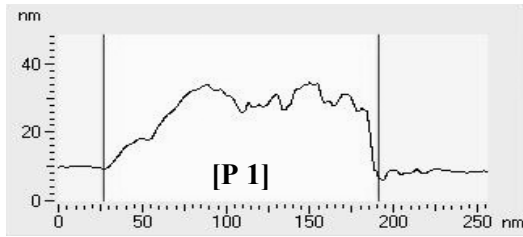
AFM ile 512\*512 piksel kalitede alınan görüntülerde kil parçacıklarının yükseklik ve genişlik büyüklüklerini belirlemek için AFM verileri n-Surf 1.0 Beta görüntü analiz yazılımı kullanılarak incelenmiş ve burada doğrudan lif uzunlukları tayin edilmiştir.

Ardından XYit programı kullanılarak sayısallaştırılan grafikler ile liflerin yükseklikleri ve genişlikleri sayısallaştırılmıştır. Şekil 8'de n-Surf 1.0 Beta programından alınan bir grafik görülmektedir. Bu grafik üzerinde P1, P2 ve P3 olarak kodlanmış kesit düzlemleri ve Şekil 9'da ise bu kesitlerin genişlik ve yüksekliklerinin XYit ile değerlendirildiği grafikler yer almaktadır.

XYit programı kullanılarak sayısallaştırılan değerler Excel programında birleştirilip zamana bağlı örnek grubu için ortalama değerleri tespit edilmiştir.



Şekil 8. 3 dakika boyunca maksimum hızda karıştırılan TTB numunesinin AFM altında elde edilen görüntüsünün incelenmesi



Şekil 9. TTB numunesinin AFM altındaki görüntüsünden alınan kesitlerin incelenmesi

## Sonuçlar

1, 3 ve 5 dakika boyunca blenderden geçirilmiş malzemelerden hazırlanan numunelerin AFM görüntülerinden birer örnek Şekil 5-7'de gösterilmiştir. Şekil 8'de AFM görüntüsünden kesit alımı, Şekil 9'da bu kesitlerden boyut ölçülerinin tespiti yer almaktadır. Şekil 10-12'de ise sırası ile AFM ile tespit edilen taneciklerin uzunluğu, genişliği ve yükseklikleri değerlendirilmiştir. Bu grafiklerde tespit edilen değerlerin histogramları Excel programı ile belirlendikten sonra istatistiksel değerlendirme için her ölçümün frekans yüzdeleri tespit edilmiştir. Bu grafiklere bakarak karıştırma süresine bağlı olarak sepiyolit demetlerinden liflerine geçiş takip edilebilmektedir.

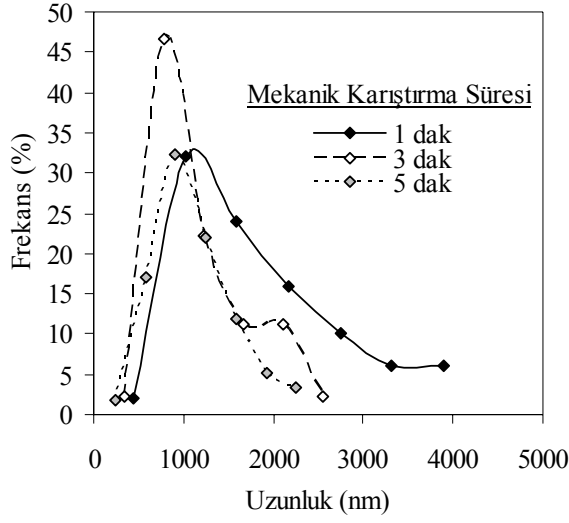
Şekil 10'dan izlendiği gibi, 1 dakika süresince karıştırılan süspansiyon içerisinde AFM altında gözlenen tanecikler 1000 nm ve 1600 nm boyutları arasında yoğunlaşmıştır. Bu grupta 2500 nm'den uzun demet miktarı sayılan tüm parçacıkların %25'i olarak tespit edilmiştir. Karıştırma süresi 3 dakikaya çıkarıldığında lif uzunluklarında 1000 nm ve 2000 nm civarında iki ayrı pik ortaya çıkmıştır. 2000 nm'lik parçacıklar 5-10 fiberden oluşan gruplar halinde oldukları gözlenmiştir. 1000 nm uzunluğunda olan ikinci grup ise toplam örnekleme havuzunun %47'sini teşkil etmesi nedeniyle dikkati çekmektedir. 5 dakika boyunca karıştırılan örneklerde ise 1000 nm civarında tek pik mevcuttur, 1 ve 3 dakika karıştırma örneklerinde yer alan 2000 nm'den uzun parçacıklara burada rastlanmamaktadır.

Parçacık genişlikleri verileri Şekil 11'de yer almaktadır. 1 dakika karıştırılarak hazırlanan numunenin genişlik değerleri 330 ve 880 nm civarında pik vermiştir. 880 nm'den daha geniş parçacıkların adedi toplamın %22'sidir.

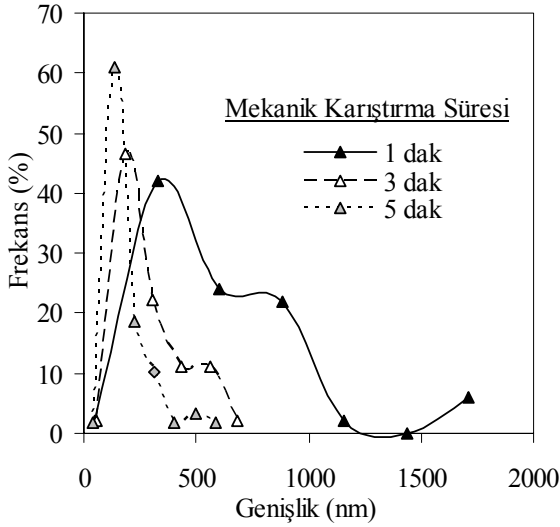
3 dakika boyunca karıştırılan örneklerde genişlik değerlerindeki azalma oldukça belirgindir. Malzemenin genişlik dağılımında ikincisi belirgin olmasa da iki ayrı pik vardır. Genişliği 310 nm'den büyük parçacık miktarı %20 kadarken, parçacıkların %48'i 180 nm genişliktedir. 5 dakika boyunca karıştırılan örneğin %62 gibi bir



çoğunluğu 130 nm genişliğe sahiptir. Ayrıca genişliği 300 nm'den fazla olan parça yüzdesi %5 gibi temsili bir değere düşmüştür.



Şekil 10. TTB numunelerinde süreye bağlı olarak parçacık uzunluklarındaki değişim

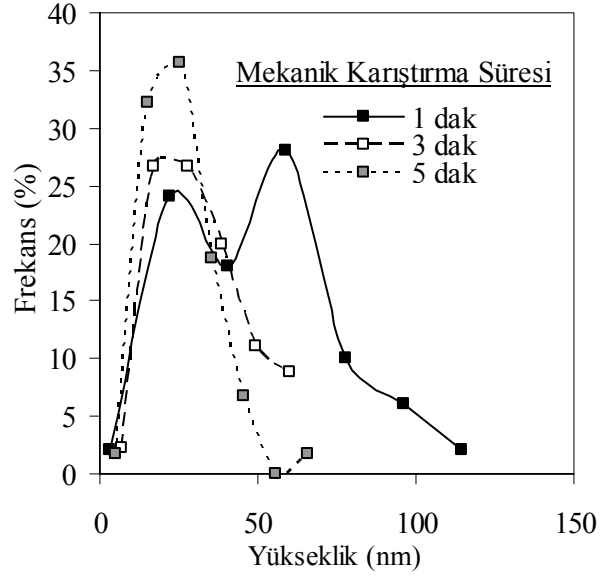


Şekil 11. TTB numunelerinde süreye bağlı olarak parçacık genişliklerindeki değişim

Sepiyolit boyutlarının SEM gibi diğer görüntüleme yöntemleri kullanılan hiç bir çalışmada sepiyolit liflerinin üçüncü boyut değeri olan yükseklik değeri verilmemiştir. Ancak AFM ile yapılan boyut tespit çalışmaları bu 3. boyut değerini verebilmektedir (Şekil 12).

Şekil 12'de işte bu yükseklik değerinin istatistiksel değerlendirilmesi mevcuttur. 1 dakika ka-

rıştırma sonucunda elde edilen örnekte 22 ve 60 nm'de 2 belirgin yükseklik piki mevcuttur. Bu örneğin %50'den fazlası 60 nm'den daha yüksektir. 3 dakika boyunca karıştırılan örnekte 25 nm yükseklikte bir yığılma olmuştur ve 60 nm yükseklikteki örnek sayısı %60'ın altına düşmüştür. 5 dakika boyunca karıştırılan örnekte 60 nm yüksekliğinde numune kalmamış ve %60'ı 25 nm civarına toplanmıştır.



Şekil 12. TTB numunelerinde süreye bağlı olarak parçacık yüksekliklerindeki değişim

Şekil 10-12'de anlatılanları özetlersek; 1 dakika karıştırma ardından iki tip sepiyolit yapısı tespit edilmiştir. Bunlardan ilki 2000 nm'den uzun 800 nm'den geniş ve yüksekliği 60 nm'den fazla olan 60'dan fazla fiber içeren Şekil 1'de gösterilen demet tipleridir. İkincisi ise, daha az fiberlerden (5-10) oluşan gruplar olup bunların boyutları 1000-1600 nm uzunlukta, 330 nm genişlikte ve 22-25 nm yüksekliktedir. 3 dakika boyunca karıştırılan örnekte yine iki grup vardır. Gruplardan azınlıkta olanı yaklaşık 2000 nm uzunlukta, 310 nm'den fazla genişlikte 50-60 nm yüksekliktedir. Ana grup ise 1000 nm civarında uzunluğu olan yaklaşık 180 nm genişlikte ve 25 nm kalınlıktadır. 5 dakika karıştırma sonunda elde edilen örneklerde tek bir ana grup mevcut olup bunun yaklaşık uzunluğu 1000 nm, genişliği 130 nm ve yüksekliği 25 nm olarak tespit edilmiştir.

İşte bu çalışmaya konu olan toplam 130 kesitten alınan 154 lif veya lif grubu ile yapılan incelemelerin özet sonuçları literatürdeki örnekleri gibi Tablo 2’de sunulmuştur (Neaman, A ve Singer A., 2000).

Tablo 2. Sepiyolit liflerinin viskoziteleri ve ortalama boyut değerlerinin mekanik aktivasyon süresine göre değişimi

Parametreler	Süre (dak)		
	1	3	5
Viskozite (cP)	6400	9600	4800
Ort. genişlik (nm)	514	249	157
Ort. yükseklik (nm)	51	29	23
Ort. uzunluk (nm)	1644	1127	1055
Uzunluk/Genişlik	4.37	5.86	8.10
Genişlik/Yükseklik	10.49	8.74	7.14
Ölçüm adedi	50	45	59

Tablo 2’den de görüldüğü gibi artan mekanik aktivasyon süreleri sonucunda ölçülen genişlik ve yükseklik değerlerinde ciddi bir azalma, uzunluk değerinde ise göreceli olarak daha az bir azalma tespit edilmiştir. Ancak viskozite ölçümleri ile karşılaştırıldığında, viskozite değerlerinin artan aktivasyon süreleri ile Neaman ve arkadaşının (2000) iddia ettiği gibi lineer bir şekilde artmadığı tespit edilmiştir. 1 dakikada düşük olan viskozite, 3 dakikada en yüksek değere ulaşmış ve 5 dakikada tekrar düşme eğilimi göstermiştir. Bu ölçümlerde Şekil 10-12’de açıklandığı üzere birden fazla boyut grubu ortaya çıktığı için hesaplanan standart sapma değerleri oldukça büyük çıkmıştır. Örnek olarak verirsek; 3 dakika aktivasyon örneğinin uzunluk, genişlik ve yükseklik ortalamalarının standart sapma değerleri sırasıyla 591.7, 183 ve 16.1 olarak tespit edilmiştir. Buradan, tabloda görülen 1 dakika değerlerinin viskozitenin düşük olmasına neden olacak şekilde bir demet yapısı gösterdiği bu yapının 3 dakika aktivasyon sonunda, istenilen lif yapısına/ağ yapısına dönüştüğü ve 5 dakika aktivasyon sonunda ise oluşmuş olan ağ yapısının bozularak liflerin tam dağıldığı anlaşılmaktadır.

## Teşekkür

Yazarlar, bu çalışmaya “Sepiyolit türü killerden su bazlı viskozite artırıcıların üretimi” başlıklı

proje dahilinde sağladığı destekten dolayı TÜBİTAK’a, laboratuvar imkanlarını kullanıma açtıkları için Sabancı Üniversitesi Doğa Bilimleri ve Mühendislik Fakültesi’ne teşekkür eder.

## Kaynaklar

- Alvarez, A., (1984). *Sepiolite: Properties and uses*, in Singer, A. ve Galan, E., eds, *Palygorskite-sepiolite occurrences, genesis and uses, Developments in Sedimentology*, **37**, 253-287, Elsevier, Amsterdam.
- Aznar, A.J., Casal, B., Ruiz-Hitzky, E., Lopez-Arbeloa, F., Santaren, J. ve Alvarez, A., (1992). Adsorption of methylene blue on sepiolite gels: Spectroscopic and rheological studies, *Clay Minerals*, **27**, 101-108.
- Barrett, S.D., Bickmore, B.R., Rufe, E., Hochella, M.F.Jr., Torzo, G. ve Cerolini, D., (1998). The use of macros in AFM image analysis and image processing, *Journal of Computer Assisted Microscopy*, **10**, 77-82.
- Bickmore, B.R., Hochella, M.F., Jr., Bosbach, D. ve Charlet, L., (1999). Methods for performing atomic force microscopy imaging of clay minerals in aqueous solutions, *Clays Clay Mineral*, **47**, 573-581.
- Bickmore, B.R., Nagy, K.L., Sandlin, P.E. ve Crater, T.S., (2002). Quantifying surface areas of clays by atomic force microscopy, *American Mineralogist*, **87**, 780-783.
- Bickmore, B.R., Hochella, M.F.Jr., Bosbach, D. ve Charlet, L., (1999). Atomic force microscopy imaging of minute particles in aqueous solutions, *Microscopy Today*, **99**, 9, 14-18.
- Bickmore, B.R., Rufe, E., Barrett, S.D. ve Hochella, M.F.Jr., (1999). Measuring discrete feature dimensions in atomic force microscopy images with image SXM, *Geological Materials Research*, **1**, 5.
- Brauner, K. ve Preisinger, A., (1956). Struktur und entstehung des sepioliths, *Tschermaks Mineral Petrog. Mitt.*, **6**, 120-140.
- Bokobza, L., Burr, A., Garnaud, G., Perin, M.Y. ve Pagnotta, S., (2004). Fibre reinforcement of elastomers: nanocomposites based on sepiolite and poly(hydroxyethyl acrylate), *Polymer International*, **53**, 1060-1065.
- Bosbach, D., Charlet L., Bickmore, B.R. ve Hochella, M.F.Jr., (2000). The dissolution of hectorite: *In-situ*, real-time observations using atomic force microscopy, *American Mineralogist*, **85**, 1209-1216.

- Cornejo, J. ve Hermosin, M.C., (1988). Structural alteration of sepiolite by dry grinding, *Clay Mineral*, **16**, 151-162.
- Çınar, M., (2005). Sepiyolit in reolojik özelliklerinin belirlenmesi ve su bazlı sepiyolit üretimi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çınar, M. ve Çelik, M.S., (2006). Yüksek viskoziteli endüstriyel uygulamalarda sepiyolit in öğütme mekanizması, *İtüdergisi/d Mühendislik*, **5**, 68-78.
- Çınar, M., Sabah, E., Can, M.F., Karagüzel, C. ve Çelik, M.S., (2008). The rheological properties of sepiolite ground in acid and base environment, *Applied Clay Science* (baskıda).
- Galan, E., (1996), Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays, *Clay Minerals*, **31**, 443-453.
- Grim, R.E., (1968). *Clay mineralogy*, 2<sup>nd</sup> Edition, 596, McGraw-Hill, New York, CO.
- Hansma, P.K., Cleveland, J.P., Radmacher, M., Walters, D.A., Hillner, P.E., Bezanilla, M., Fritz, M., Vie, D., Hansma, H.G., Prater, C.B., Massie, J., Fukunaga, L., Gurley, J. ve Elings, V., (1994). Tapping mode atomic force microscopy in liquids, *Applied Physics Letters*, **64**, 1738-1740.
- Hochella, M.F.Jr., Rakovan, J., Rosso, K., Bickmore, B. ve Rufe, E., (1998). New directions in mineral surface geochemical research using scanning probe microscopy, in Sparks, D.L. ve Grundl, T.J., eds, *Mineral-water interfacial reactions: Kinetics and mechanisms*, ACS Symposium Series Vol. 715, Washington, DC, 37-56.
- Lindgreen, H., Garnaes, J., Hansen, P.L., Besenbacher, F., Laegsgaard, E., Stensgaard, I., Gould, S.A.C. ve Hansma, P.K., (1991). Ultrafine particles of North Sea illite/smectite clay minerals investigated by STM and AFM, *American Mineralogy*, **76**, 1218-1222.
- Murray, H.H., (1991). Overview-clay mineral applications, *Applied Clay Science*, **5**, 379-395.
- Murray, H.H., (2000). Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: A general overview mineral applications, *Applied Clay Science*, **17**, 207-221.
- Neaman, A. ve Singer, A., (2000). Rheological properties of aqueous suspensions of palygorskite, *Soil Science Society American Journal*, **64**, 427-436.
- Piner, R.D., Xu T.T., Fisher, F.T., Qiao, Y. ve Ruoff, R.S., (2003). Atomic force microscopy study of clay nanoplatelets and their impurities, *Langmuir*, **19**, 7995-8001.
- Plaschke M., Schafer T., Bundschuh T., Ngo Manh T., Knopp R., Geckeis H. ve Kim J.I., (2001). Size characterization of bentonite colloids by different methods, *Analytic Chemistry*, **73**, 4338-4347.
- Plaschke, M., Römer, J. ve Kim, J.I., (2002). Characterization of Gorleben groundwater colloids by atomic force microscopy, *Environmental Science and Technology*, **36**, 4483-4488.
- Ruiz-Hitzky, E., (2001). Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite, *Journal of Materials Chemistry*, **11**, 86-91.
- Sabah, E., (1998). Çeşitli amin türleri kullanılarak sepiyolit in adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması, *Doktora Tezi*, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Santaren, J., Sanz, J. ve Ruiz-Hitzky, E., (1990). Structural fluorine in sepiolite, *Clays and Clay Mineral*, **38**, 63-68.
- Santaren, J., (1993). Sepiolite: A mineral thickener and rheology additive, *Modern Paint and Coatings*, 98-72.
- Serna, C., Vanscoyoc, G.E. ve Ahlrichs, J.L., (1977). Hydroxyl groups and water in palygorskite, *American Mineralogist*, **62**, 784-792.
- Simonton, T.C., Komarneni ve Roy, R., (1988). Gelling properties of sepiolite versus montmorillonite, *Applied Clay Science*, **3**, 165-176.
- Wu, P. ve Ming, C., (2006). The relationship between acidic activation and microstructural changes in montmorillonite from Heping, China, *Spectrochimica Acta Part A*, **63**, 85-90.