

Proje No: 104M564

**Tarihi Yapılarda Mermer Yüzeylerinin Bio-Bozunur Polimer
ile Korunması**

Prof. Dr. Hasan Böke

Arş. Gör. Yılmaz Ocak

Yrd. Doç. Dr. Aysun Çakan Sofuoğlu

Doç. Dr. Funda Tihminlioğlu

Prof. Dr. Başak İpekoğlu

TEMMUZ 2007

İZMİR

1. GİRİŞ

Hava kirliliği, tüm dünyada ve ülkemizde kültür varlıklarımızın hızlı ve buna bağlı olarak artan bir şekilde bozulmasına yol açan önemli bir çevre faktörünü oluşturmaktadır. Bu bozulma, en fazla kalkerli taşlardan yapılmış (mermer, traverten, v.b) anıtlarda ve eserlerde gözlenmektedir. Kirli havada bulunan kükürt dioksit gazı (SO_2) kalkerli taşları oluşturan kalsiyum karbonat (CaCO_3) ile suyun varlığında reaksiyona girerek ara reaksiyon ürünü olan kalsiyum sülfid hemihidrat ($\text{CaSO}_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$) ve bu ürünün oksitlenmesi sonucunda alçı taşı oluşturur ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) (ELFVING 1994; BÖKE 1999; GAURI 1999) . Oluşan alçı taşının sudaki çözünürlüğünün kalsit'den daha fazla olması yağmura açık bölgelerde bulunan mermer yüzeylerin erozyonunu hızlandırmaktadır (Şekil 1a). Eğer mermer yüzeyleri yağmurdan korunan bir bölgede ise bu oluşum, yüzeylerin bir süre sonra kabuklanmasına ve giderek dökülmesine yol açmaktadır (Şekil 1b). Tarihi anıtların ve arkeolojik alanlarda bulunan eserlerin büyük çoğunluğu kalsit kristallerinden oluşan kireç taşlarından oluşmaktadır. Bunlar, kirli havada bulunan SO_2 nin etkisi ile bozulmaktadır. Bu nedenle tarihi eserlerin korunması çalışmalarında bu etkinin azaltılması büyük önem taşımaktadır.



(a)



(b)

Şekil 1. İzmir Agora'da hava kirliliğinin etkisi ile erozyona uğrayan tarihi Roma dönemi eseri; yağmur gören dış yüzeylerinde gözlenen erozyon(a), yağmur görmeyen iç yüzeylerinde oluşan siyah patinalar (b).

1.1. Hava Kirliliği

Kirli hava, havada bulunan kükürt dioksit (SO_2), karbon dioksit (CO_2) ve azot oksit (NO_x) gibi gazların normal derişim seviyelerinden daha yüksek olduğu atmosferik koşullar olarak tanımlanabilir. Hava kirliliğinin temel kaynağı, endüstride, konutlarda ve araçların kullanımında, fosil yakıtlar olarak adlandırılan kömür, odun, petrol ve doğalgazın kullanımınıdır. Bir diğeri önemli kaynak ise volkanik patlamalar sırasında ortaya çıkan gazlardır. 1850 yılında atmosferde 280 ppm (milyonda parçacık) olan karbondioksit miktarı, 2006 yılında 384 ppm olmuştur. Sanayi devrimiyle başlayan artış her yıl 1,5 ppm iken artık 2 ppm'e yükselmiştir. Fosil yakıt kullanımına bağlı olarak artan karbondioksit gazı yer kürenin sıcaklığında artırmaktadır.

Kirli havada bulunan kirleticiler, birincil ve ikincil olarak iki gruba ayrılabilir. Birincil kirleticiler, fosil yakıtların yakılması sonucu ortaya çıkan ürünlerdir (AMOROSSA 1983). Bunlar temel olarak, karbon dioksit, azot oksitler ve kükürt dioksit gazlarından oluşmaktadır. İkincil kirleticiler, birincil kirleticilerin havada bulunan su veya su buharı ile oluşturdukları ürünlerdir. Sülfirik asit, nitrik asit ve karbonik asit oluşumları ikincil kirleticilere örnektir.

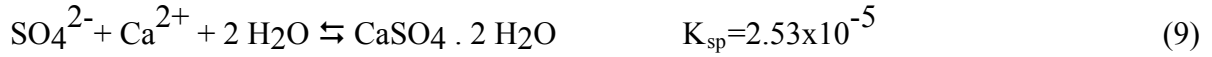
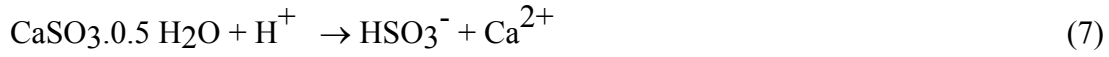
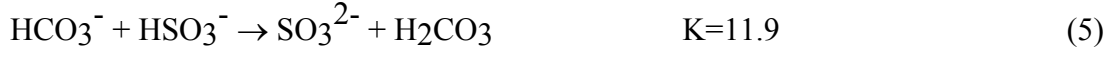
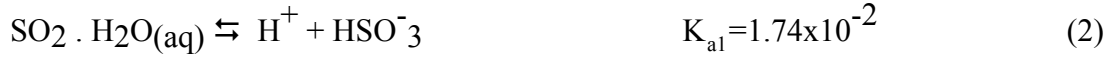
(AMOROSSA 1983). Birincil ve ikincil kirleticiler kireç taşlarının bozunmasını hızlandırmaktadır. Aşağıdaki kısımda bu bozunmaların nasıl oluştuğu özet olarak verilecektir.

1.2. Kalkerli Taşlarda Alçı Oluşumu

Kirli havada bulunan kükürt dioksit gazı kireç taşlarının bozulmasında en önemli kaynağı oluşturmaktadır. Azot oksitlerin taş üzerindeki etkileri kükürt dioksitten daha az olmakla birlikte, bu gazlar kükürt dioksitin yükseltilmesinde katalizör görevi görmektedir.

Kükürt dioksit gazı taş yüzeylerine kuru ve ıslak depolanma sonucunda ulaşırlar. Kuru depolanmada, kükürt dioksit gazı taş yüzeyine rüzgar ve hava akımları ile ulaşır (GARLAND 1978; AMOROSSA 1983). Gazın taş yüzeyinde tutularak reaksiyona girme hızı, yüzeyin durumuna, yüzeyde bulunan su filminin pH'sına ve ortam bağıl nemine bağlıdır. Büyük yüzey alanında, yüksek pH'da ve yüksek bağıl nemde kükürt dioksit gazının taş yüzeyinde tutulma hızları artmaktadır (JUDEIKIS 1978; SERRA 1978; GAURI 1982/1983). Yaş depolanmada ise kükürt dioksit gazı havada bulunan su damlacıkları içinde çözüldükten sonra taş yüzeylerine taşınmaktadır. Yaş depolanmaya, kükürt dioksit gazının konsantrasyonu, su damlacıklarının hacmi, şekli ve pH'ı etki etmektedir (GUIDOBALDI 1993; HALES 1978; GARLAND 1978).

Yaş ve kuru depolanma sonucunda taşta taşınan kükürt dioksit gazı, kalkerli taşları oluşturan kalsit kristalleri ile reaksiyona girerek alçı taşını oluşturur. Alçı taşı, gaz-likid-katı reaksiyonları sonucunda oluşmaktadır (ELFVING 1994; BÖKE 1999). Gaz fazı kükürt dioksit, likid fazı taş yüzeyinde film halinde bulunan su, katı ise kalsit kristalleridir. Birincil kaynaktan çıkan SO₂ gazı su fazında absorblanarak bisülfid ve sülfid iyonlarına dönüşerek ortamı asidik hale getirir (Reaksiyon 1-3) (SCOTT 1967). Kükürt dioksit gazının su fazında absorblanması, sülfid ve bisülfid iyonlarının oluşmaları su filminin pH sına bağlı olarak değişmektedir. Düşük pH değerlerinde SO₂ gazının absorblanması azalmaktadır (BARRIE 1978; BEILKE 1975). Kükürt dioksitin su fazında çözünmesi sonucunda oluşan asidik ortamda kalsiyum karbonat çözülür (Reaksiyon 4). Kalsiyum karbonatın çözülmesi sonucu oluşan kalsiyum iyonu ortamda bulunan sülfid iyonları ile birleşerek kalsiyum sülfid hemihidratı oluşturur. Daha sonra oluşan kalsiyum sülfid hemidrat su fazında oksijenle birleşerek alçı taşını oluşturur (Reaksiyon 5-9).



Alçı oluşumuna birçok faktör etki etmektedir. Bunlar özet olarak, taşın gözenekliliği, ortamın bağıl nemi, NO_x gazları, sıcaklık, taş yüzeyinde toplanan inorganik ve organik bileşiklerdir. Yüksek gözenekliliğe ve pürüzlülüğe sahip kireç taşlarında, kükürt dioksitin reaksiyona gireceği yüzey alanı daha büyük olduğundan bu taşlarda alçı taşı oluşumu düşük gözenekli taşlardan daha fazladır (KOZLOWSKI 1992; JOHANSSON 1988). NO_x gazları kükürt dioksit gazının oksidasyonunu hızlandırdığı için alçı taşı oluşumunu hızlandırmaktadır (HENRIKSEN 1988). Yüksek konsantrasyona sahip kükürt dioksit ortamında alçı taşı oluşumu hızlanmaktadır (GÖKTÜRK 1993; KULSHRESTA 1989). Benzer şekilde yüksek bağıl nemli ortamda da alçı taşı oluşumu hızlanmaktadır (GÖKTÜRK 1993; GAURI 1982/1983).

Kirli havada kükürt dioksit ve azot oksitlerin yanısıra havada asılı halde bulunan ve rüzgarın etkisi ile taş yüzeylerine taşınan killer, yanmamış karbon parçacıkları, tuzlar ve ağır metal bileşikler de bulunmaktadır. Taş yüzeyinde toplanan bu bileşiklerin alçı taşı oluşumuna olan etkileri de bir çok çalışma ile incelenmiştir. Taş yüzeyinde toplanan karbon parçacıklarının kükürt dioksitin depolanma hızını artırarak alçı taşı oluşumunu hızlandırdıkları belirlenmiştir (BÖKE 1999; SABBIONI 1993; ZAPPIA 1991; JIMENEZ 1993).

Taş yüzeyine toplanan ve demir, bakır, krom ve mangan içeren uçucu küllerin alçı taşı oluşumuna olan etkileri Cheng ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır (CHENG 1987).

Yaptıkları çalışmada uçuşu kül içeren mermerlerde alçı taşı oluşumunun daha hızlı gerçekleştiği ve bunun da bu elementlerin kükürt dioksitin oksidasyonunu hızlandırması ile açıklamışlardır.

Kil minerallerinden sodyum montmorillonite, aktif karbon, demir oksit, vanadyum penta oksit bakır klorür, ve bunların karışımlarının SO₂-Kalsit reaksiyonuna olan etkileri laboratuvar koşullarında saf toz kalsiyum karbonat kullanılarak incelenmiştir (BÖKE 1999). Çalışma sonucunda bu parçaçıkların alçı taşı oluşumunu hızlandırdıkları belirlenmiştir.

1.3. Alçı Oluşumu Sonucunda Gözlenen Bozulmalar

Kükürt dioksit gazı havada bulunan yanmamış karbon parçaçıkları ile kuru depolanma sonucunda kalkerli kayaçların yüzeyinde alçı ve yanmamış karbon parçaçıklarından oluşan siyah patinalar oluşturmaktadır (AMOROSSA 1983) (Şekil 2). Bu patinalar bir müddet sonra kabuklar halinde taş yüzeylerinden ayrılmaktadır. Taşların gözeneklerinde ve kalsit kristallerinin çeperlerinde meydana gelen alçı oluşumu ise kalsit kristallerinin birbirinden ayrılarak taşların ufalanmasına sebep olmaktadır (CANER 1989; WEBER 1985).

Hava kirliliğinin olmadığı veya ihmal edilecek kadar az olduğu bölgelerde yağmur suyu havada bulunan karbon dioksitten dolayı asidiktir. Bu bölgelerdeki yağmur suyunun pH'sı havadaki karbondioksit miktarından dolayı 5-6 arasındadır. Kükürt dioksit gazının olduğu atmosferde ise yağmur sularının pH sı 4'e kadar düşmektedir. Kirli havadaki yağmur suları açıkta bulunan kalkerli kayaçları temiz yağmur suyuna oranla en az elli katı kadar daha hızlı bir oranda aşındırmaktadır. Yağmur suları aynı zamanda kuru depolanma sonucu oluşan alçı taşını da çözmektedir. Ayrıca yağmur suları taşın gözeneklerinden girerek taşın iç kısımlarında alçı taşı oluşumuna yol açmaktadırlar. Kalkerli taşların yağmura açık olan kısımlarındaki aşınması, taş yüzeyinin pürüzlülüğüne, kimyasal kompozisyonuna, yağmurun sıklığına, şiddetine ve pH'sına bağlı olarak değişmektedir. Bu parametrelerden yağmur suyunun sıklığı, şiddeti ve pH sı taşların aşınmasında rol oynayan en temel faktörlerdir (GUIDOBALDI 1985).



Şekil 2. İzmir Arkeoloji müzesi giriş kapısında bulunan kalkerli kayalarda hava kirliliğinin etkisi ile oluşan siyah patinalar

1.4. Kalkerli Taşların Hava Kirliliğinden Korunması

Hava kirliliğinin kireç taşlarına olan etkisi gerek tarihi yapılardan alınan taş örneklerde gerekse laboratuvar koşullarında yapay kirlilik oluşturularak incelenmiştir (AMOROSSA 1983; GAURI 1999; CHENG 1987; AUSSET 1996; GAURI 1989; JOHANSSON 1988; BÖKE 1999). Laboratuvarda yürütülen çalışmaların bir kısmı, bağıl nemin, SO₂ konsantrasyonunun, havada bulunan diğer kirletici gazların, parçacıkların, v.b etmenlerin bu bozulmaya etkisi üzerine olmuştur. Yüksek bağıl nem ve yüksek SO₂ konsantrasyonunda, azot oksit gazlarının (NO_x), karbon, kil gibi parçacıkların varlığında alçı taşı oluşumun hızlandığı gözlenmiştir (BÖKE 1999; CHENG 1987; GAURI 1982/1983; GÖKTÜRK 1993). Kalkerli taşlardan oluşan eserlerin bozulmalarını azaltmanın en temel yolu, kükürt dioksit gazı emisyonunun azaltılması ve taş yüzeylerinin yağmur sularından korunmasıdır. Bu genel tedbirler dışında taş yüzeylerinin korunmasına yönelik yapılan çalışmalar dört grupta toplanabilir.

İlk grup çalışmalar, taş yüzeyinde oluşan alçı taşının karbonat solüsyonları kullanarak tekrar kalsiyum karbonata dönüştürme çalışmalarıdır (Reaksiyon 10) (SKOULIKIDIS 1984; ALESSANDRINI 1993). Alçı taşı tekrar kalsiyum karbonata dönüştürüldüğünde taş yüzeyinde toz halinde bulunmaktadır ve dolayısıyla taş yüzeylerinde kalıcı olamamaktadır.

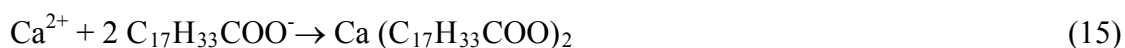


Benzer şekilde taş yüzeylerinde oluşan alçı, desulfovibrio desulhuricians mikroorganizmaları kullanılarak kalsiyum karbonata çevrilmiştir (ATLAS 1988). Ancak bu çalışmalar deneme aşamasında kalmıştır.

İkinci gurup çalışmalar ise taş yüzeylerinde polimer malzemelerin yüzey koruyucu olarak kullanımınıdır (ALESSANDRINI 1993; ATLAS 1988; STRIEGEL 2003; THOMPSON 2003; ELFVING 1994; GAURI 1973; CIMITAN 1994). Taş yüzeylerinde kullanılan polimer malzemeler, kısa sürelerde kükürt dioksitin etkisini azaltmasına rağmen uzun vadede bu etki kaybolarak bozulmanın daha hızlı gerçekleşmesine yol açmaktadır. Taş yüzeylerinde termoplastik (geri alınabilir) polimerler kullanılmış olsa bile geçen süreçte birçok polimer bu özelliklerini yitirerek termoset (kalıcı) özelliği kazanmakta ve renklerini de değiştirmektedirler. Bu ise, polimerin taş yüzeylerinden temizlenmesini gerektirmektedir. Bu temizleme ise önerilmeyen mekanik metodların kullanımını gerektirmektedir.

Üçüncü gurup çalışmalar, kireç taşları üzerinde yüzey aktif malzemeler kullanılarak kalsiyum karbonatın su fazında çözünürlüğünü azaltarak alçı oluşumunun azaltılması olmuştur (BÖKE 2002). Laboratuvar koşullarında yapılan çalışmalarda alçı oluşumunun bazı yüzey aktif malzemelerle (Abil Quat 3270, Tween 20) %10 civarında azaltıldığı belirlenmiştir.

Dördüncü gurup çalışmalar ise, fosfat, oksalat, oleat gibi anyonik yüzey aktif malzemeler kullanarak kalsiyum karbonat yüzeyini asidik ortama daha dayanıklı hale getirme çalışmaları olmuştur (BÖKE 2003; THOMPSON 2003). Bu çözeltiler kullanıldığında kalsiyum karbonat yüzeyinde, kalsiyum oksalat, kalsiyum oleat v.b tabakalar oluşmaktadır (Reaksiyon 11-15) (BÖKE 2003). Taş yüzeyinde oluşan bu bileşiklerin, kükürt dioksitin mermerler üzerindeki etkisini yaklaşık %15 azalttığı belirlenmiştir (BÖKE 2003).



1.5. Biyo - Bozunur Polimerler

Polimerler birbirine bağlanmış çok sayıda molekülün birleşmesi ile oluşan ve yüksek molekül ağırlığına sahip malzemelerdir. Plastik malzemeler ve DNA, polimerlere birer örnektir. Plastik malzemeler genel olarak termoplastik, termoset ve elastomerler olarak sınıflandırılabilir.

Biyo-bozunur polimerler bu sınıflandırmadan farklı olarak yaşadığımız doğal atmosferde karbondioksit (CO₂) ve suya (H₂O) dönüşerek bozunan polimerlerdir. Biyo-bozunur terimi, organik bileşiklerin zaman içinde yaşayan mikroorganizmalar yardımı ile bozunması olarak adlandırılabilir. Bu bozunma aerobik olarak oksijenle veya anaerobik olarak oksijensiz ortamda oluşur.

Bu projede, mermer yüzeylerinde hava kirliliğine karşı yüzey koruyucu olarak biyo-bozunur polimerlerden Zein, Polilaktik asid (PLA) ve Polihidroksibütrat (PHB) kullanılmıştır. Bu kısımda, bu polimerlerin özellikleri hakkında kısa bilgi verilecektir.

Çalışmada kullanılan Zein mısırdaki bulunan bir prolamine proteindir ve genellikle nişastası az mısır unundan üretilmektedirler. Bir bitki proteini olan zein, yiyecek endüstrisinde yaygın olarak ambalaj malzemesi olarak kullanılmaktadır. Zein, fındık yüzeylerinde, ilaçlarda, taze sebzelerde bozunmayı yavaşlatan yüzey koruyucu kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Saf zein renksiz, tatsız, kırılğan, toksik olmayan ve suda çözünmeyen bir polimerdir (SHUKLA 2001; LAI 1997; CUQ 1998).

Polihidroksibütrat polimeri poliester sınıfına dahil olan bir polimerdir. PHB polimeri *alcaligenes eutrophus* veya *bacillus megaterium* adlı mikroorganizmalar kullanılarak üretilmektedir. Bu polimer mikrobiyal olarak iki acetyl-CoA molekülünün kondensasyonu ile sentezlenmektedir. PHB polimeri fiziksel özellikleri açısından polypropilene benzemektedir fakat PHB polimerinin kimyasal yapısı farklıdır. PHB polimeri aynı zamanda yüksek ergime sıcaklığına ve biyo-bozunur olması nedeni ile ticari kullanımı gittikçe artmaktadır. Kullanım alanları zein polimeri ile aynıdır (REDDY 2003; WEBER 2000).

Polilaktik asid biyo-bozunur ve termoplastik özelliğe sahip olan alifatik polyesterdir. Chiral yapısından dolayı çok farklı formlara sahiptir. Mısır nişastasından, şeker kamışından ve buğdaydan üretilmektedirler. Bu üretim bakteri fermantasyonu ile gerçekleşmektedir. Yüksek

ve düşük molekül ağırlıklarına sahip PLA üretmek mümkündür. Yüksek molekül ağırlığa sahip PLA stannous octoate katalizörü kullanılarak üretilmektedir. Bio-bozunur olması nedeniyle bu polimerler, ameliyat ipliği, stent, ilaç kaplarında, yiyecek paketlerinde, çocuk bezlerinde ve biyo mühendislik uygulamalarında kullanılmaktadır (PETERSEN 2001; CHEN 2003).

1.6. Çalışmanın Amacı

Tarihi yapı malzemelerinin korunmasında kullanılacak malzemelerde en temel iki özellik aranmaktadır. Bunlar, kullanılacak malzemelerin geriye dönüşür olması ve yeni müdahalelere olanak tanınmasıdır. Bu çalışmada, bu koşulların bio-bozunur polimerlerle sağlanabileceği düşünülmüştür. Bio-bozunur polimerler geriye dönüşebilir ve bozunabilir olması ile yeni müdahalelere olanak tanıyan malzemelerdir. Bu iki özellik tarihi eserlerin korunmasında kullanılacak malzemelerde aranılan en temel iki özelliktir. Bu projede su buharına ve SO₂ gazına karşı bariyer oluşturacak bazı biyo-bozunur polimerlerin mermer yüzeylerinde koruyucu olarak kullanılarak kükürt dioksit gazının mermer yüzeylerindeki etkisine bakılmıştır. Çalışmanın amacı, bu polimerlerin mermer yüzeylerinde koruyucu ince bir film olarak kullanıp mermer yüzeylerinde alçı oluşumunu yavaşlatmaktır. Bu amaç için, zein, polyhydroxybutyrate (PHB) ve polylactic acid (PLA) polimerleri kullanılmıştır. Bu polimerler su buharına karşı bariyer özelliği gösteren polimerlerdir.

2. DENEYSEL YÖNTEMLER VE HESAPLAMALAR

Bu projede taş yüzeylerinde kullanılacak bio- bozunur polimerlerin SO₂-mermer reaksiyonuna olan etkisi araştırılmıştır. Çalışma laboratuvar koşullarında kurulan gaz

odasında yürütülmüştür. Çalışmada kalkerli taş olarak düzgün kesilmiş mermer plakalar ve yüzey koruyucu olarak polylactide, polyhydroxybutyrate ve zein polimerleri kullanılmıştır. Polimer ile kaplanmış ve kaplanmamış mermer yüzeylerinde kükürt dioksitin etkisi ile oluşan sülfatlanma ürünlerinin mineralojik yapıları FTIR kullanılarak belirlenmiştir. Mermer yüzeylerinde oluşan toplam sülfat ise iyon kromatografi kullanılarak belirlenmiştir. Yüzey morfolojilerindeki değişimler ve oluşan ürünler ise taramalı elektron mikroskop (SEM) kullanılarak belirlenmiştir. Bu kısımda yürütülen deneysel çalışmalar özet olarak verilecektir.

2.1. Mermer Örneklerin Hazırlanması

Çalışmada, kalkerli kayaç olarak Marmara mermeri kullanılmıştır. Marmara mermerinin seçimi, yeni yapılarda ve tarihi yapılarda yoğun olarak kullanılmış olmasındandır. Blok halindeki Marmara mermeri Struers Discoplan-TS model taş kesme cihazında kesilerek boyutları 3 x 1.5 x 0.5 cm. olan plakalar hazırlanmıştır. Bu plakalar daha sonra Struers Rotopol-35 cihazında 400-grit silicon carbide tozu ile parlatılmıştır. Parlatılma işleminden sonra örnekler saf su ile yıkanmış ve ultrasonik banyoda yüzeyindeki küçük mermer parçacıkları ile silicon carbide tozundan temizlenmiştir. Temizlenen örnekler daha sonra etüvde 103 °C da kurutulmuş ve desikatörde soğutulmuştur. Soğutulan örneklerin ağırlıkları hassas terazide, boyutları ise kumpas kullanılarak belirlenmiştir. Örnekler daha sonra deneysel çalışmalar da kullanılmak üzere desikatörde saklanmışlardır.

2.2. Biyo-Bozunur Polimerlerin Hazırlanması

Bu çalışmada mermer yüzeylerinde koruyucu olarak zein, polihidroksibütrat (polyhydroxybutyrate -PHB) ve polilaktik asid (polylactic acid - PLA) polimerleri kullanılmıştır. Zein polimeri suda çözünmeyen bir polimer olduğu için çözücü olarak saf etanol - su karışımı kullanılmıştır . Bu çalışmada %15 lik zein çözeltisi kullanılmıştır. Daha önceki çalışmalar göz önünde bulundurularak zein polimerinin mermer dilimler üzerinde çatlamalara neden olmaması için plastikleştirici olarak karışıma gliserol ilave edilmiştir. Gliserol kullanılmadan hazırlanan zein çözeltisi ile kaplanan örneklerde solventin buharlaşması sonucunda yüzeyde mikro çatlaklar tespit edilmiştir. Bunu önlemek amacıyla polimer çözeltisinin içine gliserol ilave edilmiştir. Zein çözeltisi 35 ml etanol, 15 ml su, 7,5 gr. zein ve 1,8 gr. gliserol kullanılarak hazırlanmıştır. Zein çözeltisi manyetik karıştırıcı kullanılarak 6 saatde hazırlanmıştır.

Polyhydroxybutyrate ve polylactic asit çözeltileri ise kloroformda %5 olarak hazırlanmıştır. Çalışmada, hem düşük ($M_w = 2000$ g/mol) ve yüksek molekül ağırlığına ($M_w = 3000$ g/mol) sahip polylactic acid kullanılmıştır. Çözeltiler manyetik karıştırıcı kullanılarak hazırlanmıştır. Polyhydroxybutyrate ve polylactic asit taş yüzeyinde solventin uçması ile çatlaklar oluşturmadığı için hazırlanmalarında gliserol kullanılmamıştır.

2.3. Mermer Yüzeylerinin Polimerler ile Kaplanması

Hazırlanan mermer plakalar polimer çözeltileri ile “Dip coating” cihazı kullanılarak kaplanmıştır (Şekil 3). Deep coating cihazı, NIMA Dipper Mechanism Type D1L marka daldırma aparatı ve NIMA Dipcoat software programından oluşmaktadır. Yüzeyleri temizlenmiş ve daldırma aparatı üzerine tutturulmuş mermer plakalar bir beher içinde bulunan biobozunur polimer çözeltisinin içine sabit bir hız ile daldırılması (100 mm/dak), daldırma tamamlandıktan sonra polimer içinde 30 saniye bekletilmesi ve sabit bir hız ile çıkarılması (150 mm/dak) işlemleri uygulanarak kaplamalar yapılmıştır. Kaplanmış mermerler daha sonra desikatöre konulup kuru ortamda muhafaza edilmişlerdir. Kaplanmış mermer örneklerinin SEM görüntülerinden yararlanılarak mermer yüzeylerinde oluşan film kalınlığının 100-150 μm olduğu tespit edilmiştir. Mermer yüzeylerinin kaplandıktan sonra renklerinin değişmediği de tespit edilmiştir.



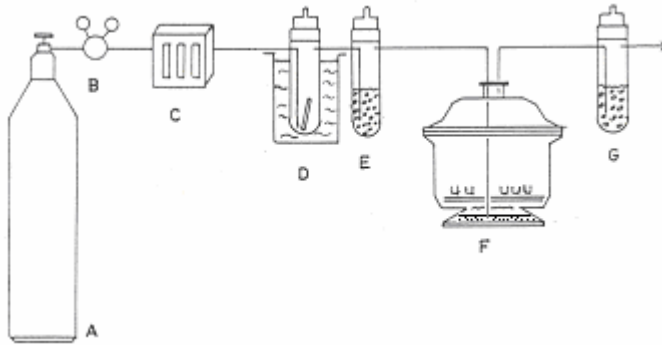
Şekil 3. Polimer kaplamanın yapıldığı “dip coating” cihazı

2.4. Deneylerin Yürütüldüğü Sistem

Polimer ile kaplanmış ve kaplanmamış (test) mermer örnekleri (30x15x2 mm), oda sıcaklığında, %100 bağıl nemde yaklaşık 8.1 ppm SO₂ gazı ile 216 mililitre/dakika akış hızı ile reaksiyona tutulmuşlardır.

Deneyler 10 litrelik desikatörde ve buna bağlı olan hava tüpü, akışkanlık ölçer ve yıkama şişelerinden oluşan bir sistemde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4). Hava kirliliği SO₂ permeation tüpü kullanılarak sağlanmıştır (Şekil 4-e). Permeation tüpü 10 cm ve 3400 ng/min/cm yayılma hızına sahiptir. Bu tüpün üzerinden 216 ml/dak akış hızı ile kuru hava geçirilmiştir. Reaksiyon odasında %100 bağıl nem, desikatörün alt kısmında bulunan su ile sağlanmaktadır. Bu suya SO₂-hava karışımı gönderilmiştir. Bunun amacı reaksiyon odasındaki nemi 100% de sabit tutabilmektir.

Reaksiyonun gerçekleştiği desikatöre (Şekil 4-F) en fazla 4 örnek konulmuştur. Daha fazla sayıda örneğin kullanılmamasının amacı, reaksiyon odasında SO₂ konsantrasyonunu sabit tutabilmektir. Fazla sayıdaki örnek SO₂ nin absorblanmasını artırarak ortamdaki SO₂ konsantrasyonunu düşürmekte ve yapılan hesaplarda yanlışlığa yol açmaktadır.



Şekil 4. Deneylerin yürütüldüğü düzenek (BÖKE 1999)

A: Hava Silindiri B:Manometre C: Akışkanlık Ölçer D: Permeation tüp düzeneği ve su banyosu E: Su tüpü F: Reaksiyon odası G: Yıkama şişeleri

Reaksiyon odasındaki SO₂ gazının konsantrasyonu permeation tüpünde zamana bağlı olarak meydana gelen ağırlık azalmasının takibi (Ek Tablo 1, Şekil 5) ve geçirilen havanın hızı kullanılarak aşağıdaki formülden bulunmuştur.

$$C = \frac{P K_m}{F_T}$$

Bu formülde,

C: SO₂ gazının konsantrasyonu (ppm)

P: Yayılma (permatation) hızı ng/min/10 cm (permatation tüpde SO₂ gazının çıkışına bağlı olarak zamana göre belirlenen ağırlık azalması (Şekil 5)

K_m : SO₂ gazı için molar sabiti (0.382)

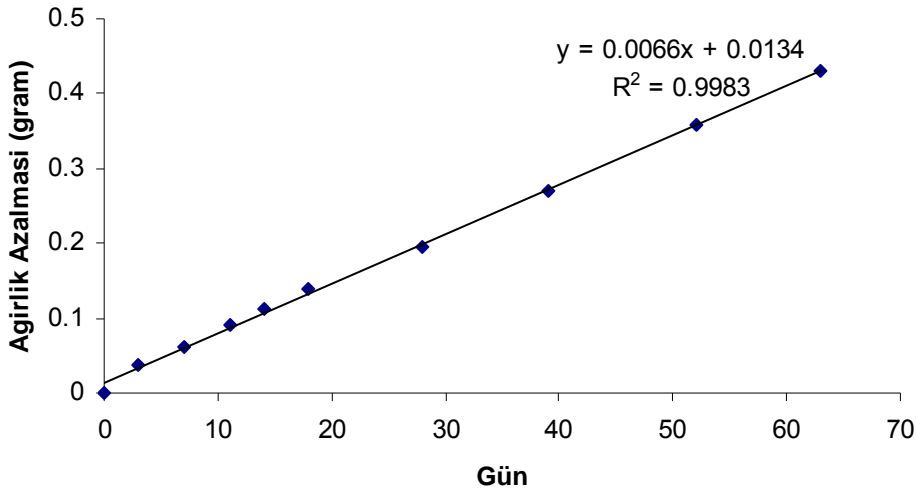
F_T: Kuru havanın akış hızı (ml/dak.)

$$\text{SO}_2 \text{ (gram /saat)} = 0.0066 / 24 = 2.75 \times 10^{-4}$$

$$\text{SO}_2 \text{ (gram /dakika)} = 2.75 \times 10^{-4} / 60 = 4.58 \times 10^{-6}$$

$$\text{SO}_2 \text{ (nanogram /dakika)} = 4580$$

$$C(\text{SO}_2) = \frac{4580 \text{ (ng/dak)} \times 0.382 \text{ (SO}_2 \text{ sabit)}}{216 \text{ ml/dak (akış hızı)}} = 8.1 \text{ ppm.}$$



Şekil 5. 30 °C sıcaklıkta permatation tüpünde tespit edilen ağırlık azalması

2.5. Deney Süreleri

Zein polimeri kaplı ve kaplı olmayan örnekler SO₂ ile reaksiyon odasında toplam 35 gün reaksiyona girmişlerdir. Reaksiyonun 3, 7, 14, 21 ve 35 günün sonunda, mermer yüzeylerinde oluşan toplam sülfat miktarları belirlenmiştir.

Polyhydroxybutyrate ve düşük molekül ağırlığına sahip polylactic acid çözeltilerinde kaplanmış mermer örnekleri, test örnekleri ile birlikte 3, 13, 21, 35, 50 ve 85 gün zaman aralıklarında reaksiyona sokulmuşlar ve bu sürelerin sonunda mermer yüzeyinde oluşan toplam sülfat miktarı belirlenmiştir. Benzer şekilde yüksek molekül ağırlığına sahip polylactic asid çözeltisi ile kaplanan mermer örnekleri 7, 21, 35, 65 ve 90 gün zaman aralıklarında SO₂ gazı ile reaksiyona tabi tutulmuşlar ve bu sürelerin sonunda mermer yüzeyinde oluşan sülfatlanma ürünlerinin miktarı tayin edilmiştir.

2.6. SO₂-Mermer Reaksiyonu Sonucu Oluşan Toplam Sülfatın Belirlenmesi

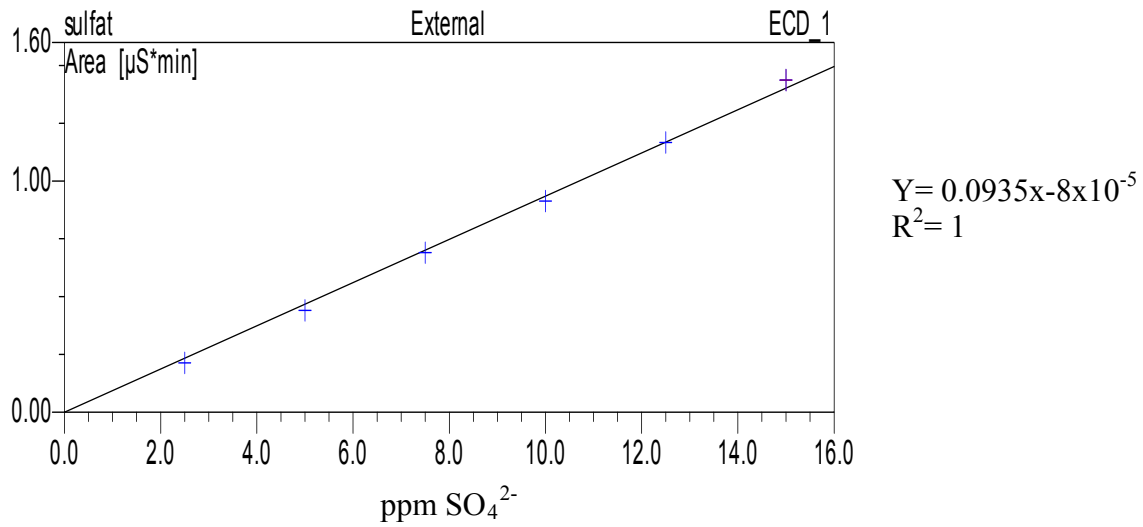
SO₂ gazı, mermeri oluşturan kalsit kristalleri (CaCO₃) ile reaksiyona girerek kalsiyum sülfid hemihidratı oluşturmakta (CaSO₃. ½ H₂O) ve daha sonra bu ürün suyun varlığında oksijen ile alçı taşına dönüşmektedir (CaSO₄. 2H₂O). Giriş kısmında verilen reaksiyonlar (Reaksiyon 1-9) aşağıdaki iki reaksiyonla özetlenebilir (Reaksiyon 16-17).



Kalsiyum sülfid hemihidratın sudaki çözünürlüğü düşüktür ($K_{sp} = 3.16 \times 10^{-7}$), fakat suyun ve oksijenin varlığında hızlı bir şekilde alçı taşına dönüşerek daha çözünür hale gelmektedir ($K_{sp} = 2.53 \times 10^{-5}$) (SADA 1982; RAJU 1990). Bu nedenle mermer ile reaksiyona giren toplam kükürtü bulabilmek için oluşan CaSO₃. ½ H₂O suda çözünür olan CaSO₄. 2H₂O' a dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu dönüşüm mermer örneklerin %2 lik H₂O₂ içeren 25 ml. deiyonize su içinde 72 saat bekletilerek sağlanmış ve daha sonra çözeltiliye geçen toplam sülfat, iyon kromatografi (IC) kullanılarak belirlenmiştir.

IC analizleri Dionex marka ve GP50 Gradient Pump, LC25 Chromotography Oven ve ED50 elektrochemical dedector aparatlarıyla birlikte kullanılmışlardır. IC cihazı, kolon, taşıyıcı solvent, supresor, dedektör ve oven parçalarından oluşmaktadır. Kolon, Dionex IonPac AS9-SC marka olup inorganik anyonların isokratik ayırımında kullanılan seçici bir kolondur. Taşıyıcı solvent (çözgen) 10 mmol Na₂CO₃ içermektedir. Supresor Dionex ASRS ULTRA (4 mm) olup taşıyıcı çözken olan Na₂CO₃' dan gelen anyonun iletkenliğini ortadan kaldırmak için kullanılmıştır. Kullanılan akım 50 mA'dir. İçinde kolon bulunan fırın ise 35 °C sabit sıcaklıkta çalışmaktadır.

IC analizleri için 2.3, 4.7, 7.4, 9.8, 12.5 ve 15.4 ppm lik standart sülfat çözeltileri hazırlanmıştır. IC analizleri sonucunda elde edilen standart sülfat piklerinin alanları hesaplanarak standart eğri hazırlanmıştır (Şekil 6). Mermer yüzeylerinde oluşan sülfat miktarlarının belirlenmesinde bu standart eğri kullanılmıştır. IC ile belirlenen toplam sülfat tayininden mermer yüzeylerinde oluşan alçı taşının miktarları, kalınlıkları, reaksiyon hızları ve reaksiyon hız sabitleri belirlenmiştir.



Şekil 6. IC ile yapılan analizler sonucu elde edilen kalibrasyon eğrisi

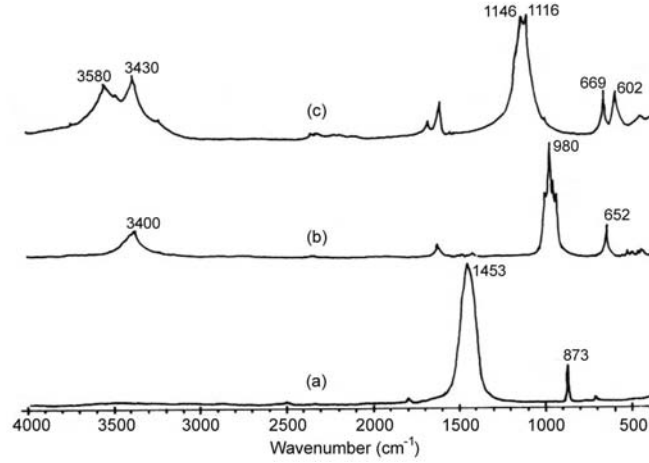
2.7. FT-IR Analizleri

Mermer yüzeylerinde oluşan CaSO₃. ½ H₂O ve CaSO₄. 2H₂O, IR analizleri ile belirlenmiştir. Mermeri oluşturan kalsit kristalleri 1453 cm⁻¹ ve 873 cm⁻¹ de C-O stretching ve bending piklerini vermektedir. Kalsiyum sülfid hemihidrat ise 980 cm⁻¹ ve 652 cm⁻¹ de stretching ve bending piklerini vermektedir. Alçı taşı ise 1140 cm⁻¹ ve 1116 cm⁻¹ da stretching, 669 cm⁻¹ ve 602 cm⁻¹ aralıklarında bending piklerini vermektedir (Şekil 7) (GADSDEN 1975) Bu üç bileşiğin IR piklerinin birbiri ile çakışmaması FT-IR kullanılarak mermer yüzeylerinde oluşan CaSO₃.0.5H₂O ve CaSO₄.2H₂O oluşumunun belirlenmesine olanak tanımaktadır.

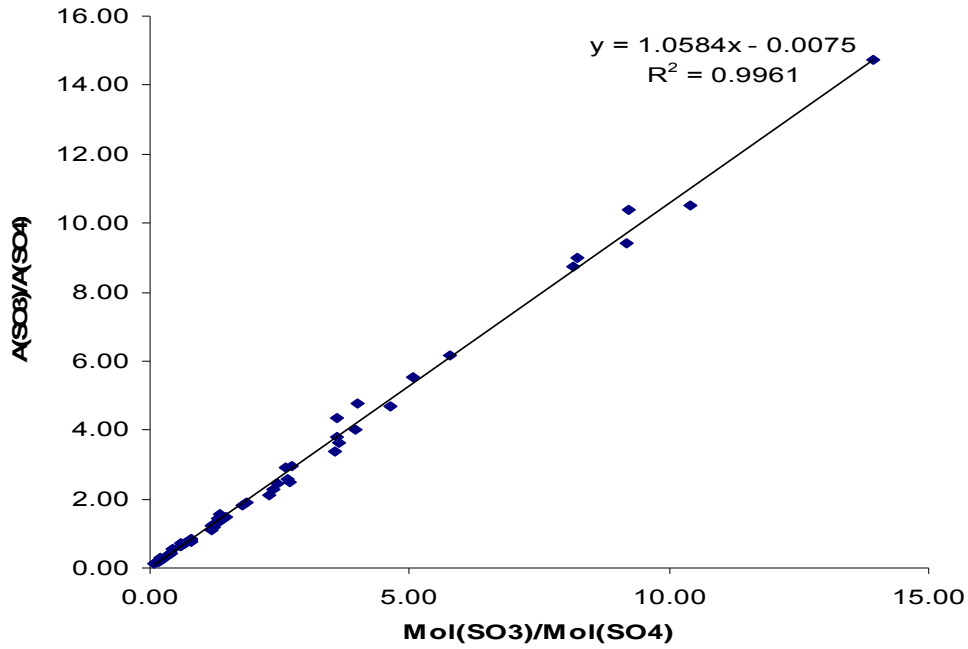
IR kullanılarak kalsiyum sülfid hemihidratın ve alçının nicel olarak tayin edilmeleri mümkündür. Daha önce yapılmış çalışmalarda bu bileşikler nicel olarak tayin edilmişlerdir (BÖKE 1999; BÖKE 2004). Bu çalışmada, çeşitli oranlarda kalsiyum sülfid hemidrat ve alçı

karışımlarının konsantrasyon (mol cinsinden) oranlarına karşılık gelen, absorpsiyon oranları belirlenmiştir (Şekil 8). IC analizleri ile de toplam sülfat miktarı belirlenmiştir. Bu iki analiz sonuçları kullanılarak mermer yüzeylerinde oluşan $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ miktarları belirlenmiştir.

FT-IR ile yapılan çalışmada, SO_2 gazı ile reaksiyona girmiş mermer yüzeyleri bistürü ile kazınmıştır. Elde edilen tozdan, 0.3-0.5 mg, 80 mg. saf KBr ile karıştırılmış ve bu karışım 10 ton/cm² basınç altında tutularak pelet hazırlanmıştır. Bu peletlerin IR spektrumları, Perkin Elmer Spectrum BX II mode IR kullanılarak elde edilmiştir. IR spektrumu 400-4000 cm⁻¹ aralığında alınmıştır.



Şekil 7. CaCO_3 (a), $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (b) ve $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (c) FT-IR spektrumları (BÖKE 1999)



Şekil 8. CaSO₃/CaSO₄ IR absorpsiyon oranlarına karşılık gelen konsantrasyon oranları (mol) (BÖKE 2004)

2.8. Morfolojik ve Mikroyapısal Analizler

Polimer kaplı ve kapsız mermer yüzeyleri, SO₂ ile reaksiyona girmeden ve girdikten sonra Philips XL-30-SFEG model taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. SEM ile yapılan çalışmalarda yüzeyde oluşan sülfatlanma ürünlerinin morfolojileri, SO₂-mermer reaksiyonunun nasıl geliştiği, yüzeyin mikroyapısı ve polimer yüzeylerinde oluşan bozulmalar belirlenmiştir.

2.9. Mermer - SO₂ Reaksiyonu Sonucu Oluşan CaSO₄.2H₂O Miktarının ve Kalınlığının Belirlenmesi

Mermer yüzeylerinde oluşan alçı taşının miktarı ve kalınlıkları (CaSO₃ . 0.5 H₂O' ın, CaSO₄ . 2 H₂O' ya dönüşeceği göz önüne alınarak) iyon kromatografi analizlerinden elde edilen toplam sülfat analiz sonuçlarından hesaplanmıştır. Hesaplamalarda aşağıdaki formüller kullanılmıştır (GAURI 1999).

$$W_p = \frac{M_p}{M_A} W_A$$

$$\delta_p = \frac{W_p}{A} \frac{M_p \rho_c}{M_c \rho_p}$$

Burada

W_p = Mermer yüzeyinde oluşan alçının ağırlığı

M_p = Alçı taşının molekül ağırlığı ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 172.17$)

M_A = Sülfat iyonunun molekül ağırlığı ($\text{SO}_4^{2-} = 96.056$)

M_c = Kalsiyum karbonatın molekül ağırlığı ($\text{CaCO}_3 = 100.09$)

W_A = Mermer yüzeyinde oluşan sülfatın ağırlığı

δ_p = Mermer yüzeyinde oluşan alçının kalınlığı, cm

A = Mermer yüzeyinin alanı, cm^2

ρ_c = Mermeri oluşturan CaCO_3 mineralinin yoğunluğu, g/cm^3 (2.71)

ρ_p = Mermer yüzeyinde oluşan alçı taşının yoğunluğu, g/cm^3 (2.32)

Örnek Hesaplama

Deneyde kullanılan mermerin boyutları = $2.835 \times 1.505 \times 0.238$ cm.

Mermerin Alanı = 10.59919 cm^2

IC ile belirlenen sülfat miktarı (25 ml. deiyonize su içinde) = 441.58 ppm

$W_A = 0.025 \text{ (l)} \times 441.58 \text{ ppm} = 11.0395 \text{ mg sülfat}$

$$W_p = \frac{172.17 (M_p)}{96.056 (M_a)} \times 11.0395 (W_A) = 19.787 \text{ mg} = 0.019787 \text{ g}$$

$$\delta_p = \frac{0.019787 (W_p)}{10.59919 (A) \times 2.71 (\rho_c)} \times \frac{172.17 (M_p) \times 2.71 (\rho_c)}{100.09 (M_c) \times 2.32 (\rho_p)} = 1.38 \times 10^{-3} \text{ cm}$$

$$\delta_p = 1.38 \times 10^{-3} \times 10000 = 13.8 \text{ mikrometre } (\mu\text{m})$$

2.10. Polimerlerin % Koruma Faktörlerinin Belirlenmesi

Polimerlerin % koruma faktörü, kaplanmamış örneklerde oluşan alçı kalınlıklarının, kaplanmış örneklerle karşılaştırılması ile elde edilmiştir. Kaplanmamış örneklerdeki alçı kalınlıkları miktarı 100 olarak kabul edilmiş ve kaplanmış örneklerdeki alçı kalınlıkları buna göre bulunmuştur.

Örnek

Yüksek molekül ağırlıklı PLA polimerinin koruyucu olarak kullanıldığı 90 günlük deneysel çalışma sonucunda aşağıdaki değerler bulunmuştur.

Kaplanmamış mermer yüzeyinde oluşan alçı kalınlığı : 49.31 mikron

PLA kaplanmış mermer yüzeyinde oluşan alçı kalınlığı : 19.54 mikron

Polimerin % Koruma Faktörü: $100 - (19.54 \times 100 / 49.31)$

Polimerin % Koruma Faktörü : 60.4

2.11. Mermer- SO₂ Reaksiyonunun Hız Sabiti ve SO₂ Gazının Kuru Depolanma Hızlarının Belirlenmesi

IC ile yapılan sülfat analizi sonuçlarından, mermer – SO₂ reaksiyonunun hız sabiti ve kükürt dioksitin kuru depolanma hızları belirlenmiştir. Hesaplamalarda, aşağıdaki denklemler kullanılmıştır (GAURI 1999; BÖKE 2003).

Hız sabiti;

$$\frac{d\delta_p}{d_t} = \alpha \frac{M_c}{\rho_c} K_s C$$

Burada;

α = Gypsum/Kalsit molar hacim oran sabiti (1.72)

K_s = Reaksiyon hız sabiti

$$\frac{d\delta_p}{d_t} = \text{Reaksiyon hızı (Zamana karşı alçı oluşumun grafiğinden elde edilmektedir (Şekil 9))}$$

$$C = \text{SO}_2 \text{ gazının konsantrasyonu} \cong 8.1 \text{ ppm} \cong 3.43 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^3$$

Örnek Hesaplama

Polimer kaplı olmayan mermer örneklerde zaman içinde oluşan alçı taşının eğri denklemi (Şekil 6)

$$Y = 0.3917x - 1.3184 \quad (x = \text{alçı taşı kalınlığı})$$

$$\delta_p = 0.3917/24 \text{ (micron/saat)} = 0.0163/10000 = 1.632 \times 10^{-6} \text{ cm/saat}$$

$$1.632 \times 10^{-6} \text{ cm} = 1.72(\alpha) \frac{100.09 (M_c)}{2.71 (\rho_c)} \times K_S \times 3.43 \times 10^{-10}$$

$$K_S = 74.899 \text{ cm/saat}$$

SO₂ gazının mermer yüzeylerinde kuru depolanmaları ise,

$$\frac{d}{dt} (\delta p) = \frac{M_p}{\rho_p} V_d C$$

Burada

V_d = SO₂ gazının mermer yüzeylerinde depolanma hızı (cm/s) ;

δp = Mermer yüzeyinde oluşan alçı taşının kalınlığı (cm);

M_p = Alçı taşının molekül ağırlığı (mol/g);

ρ_p = Alçı taşının yoğunluğu (g/cm³),

$$C = \text{SO}_2 \text{ gazının konsantrasyonu} = 8.1 \text{ ppm} = 3.43 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^3$$

$$1.632 \times 10^{-6} \text{ cm} = \frac{172.17 (M_p)}{2.32 (\rho_p)} \times V_d \times 3.43 \times 10^{-10} \times (60 \times 60 \text{ saniye})$$

$$V_d = 0.0178 \text{ cm/saniye}$$

2.12. Mermer - SO₂ Reaksiyonu Sonucu Oluşan CaSO₃.0.5H₂O ve CaSO₄.2H₂O'ın Miktarlarının FT-IR ile Belirlenmesi

Mermer - SO₂ reaksiyonu sonucu oluşan CaSO₃.0.5H₂O ve CaSO₄.2H₂O, deneylerin yürütüldüğü zaman dilimlerinde tespit edilmeye çalışılmıştır. Bunun için, SO₂ ile reaksiyona giren mermer yüzeyleri hassas bir şekilde bistrü ile kazınmış ve elde edilen toz IR analizlerinde kullanılmıştır.

Reaksiyonun ilk günlerinde mermer yüzeylerinde oluşan sulfatlanma ürünleri (CaSO₃ . 0.5 H₂O ve CaSO₄ . 2 H₂O) yüzeyde homojen bir şekilde oluşmamakta ve ince bir tabaka halinde bulunmaktadır. IR analizleri için, bu ürünlerin yüzeyden alınması işlemi mermeri oluşturan kalsit kristallerinin konsantrasyonu kalsiyum sülfat hemihidrat ve alçı taşından çok fazla olmasından dolayı IR analizlerinde sadece kalsit pikleri görülmektedir. Reaksiyon ürünlerini, IR analizleri ile tespit edebilmek için uzun reaksiyon sürelerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Elde edilen IR spektrumlarından CaSO₃ . 0.5 H₂O ve CaSO₄ . 2 H₂O'ın 980 cm⁻¹ ve 1140 cm⁻¹ de bulunan piklerinin intensite değerleri ile bunların oranları hesaplanmıştır (BOKE 2004). IC analizleri ile de toplam sülfat miktarları belirlenmiştir. Bu analiz sonuçları kullanılarak oluşan CaSO₃ . 0.5 H₂O ve CaSO₄ . 2 H₂O'ın miktarları bulunmuştur.

Örnek Hesaplama

35 gün SO₂ ile reaksiyona girmiş kaplanmamış mermer örnekleri 25 ml. deiyonize su içinde (%2 H₂O₂ içeren) 72 saat bekletilmişlerdir. Daha sonra bu çözelti süzüldükten sonra içerdiği sülfat iyonları miktarı iyon kromatografi ile belirlenmiştir. Bulunan toplam sülfat miktarı

$$(W_{\text{Toplam (SO}_4\text{)}}) = 441.58 \text{ ppm'dir}$$

$$W_{\text{Toplam (SO}_4\text{)}} = W_{\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_4} + W_{\text{SO}_4}$$

$$W_{\text{Toplam (SO}_4\text{)}} = 0.025 \text{ (l)} \times 441.58 \text{ ppm} = 11.0395 \text{ mg}$$

$$\text{mmol}_{\text{Toplam (SO}_4\text{)}} = \frac{W_{\text{Toplam (SO}_4\text{)}}}{MW_{\text{(SO}_4\text{)}}}$$

$$\text{mmol}_{\text{Toplam (SO}_4\text{)}} = \frac{11.0395}{96} = 0.115$$

$$\text{mmol}_{\text{Toplam (SO}_4\text{)}} = \text{mmol}_{(\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_4)} + \text{mmol}_{(\text{SO}_4)} = 0.115$$

$$\text{mmol}_{(\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_4)} = 0.115 - \text{mmol}_{(\text{SO}_4)}$$

IR analizinden elde sülfite ve sülfatın absorpsiyon değerleri ise

$$A_{(\text{SO}_3)} = 0.33 \quad A_{(\text{SO}_4)} = 0.72$$

$$\frac{A_{\text{SO}_3}}{A_{\text{SO}_4}} = \frac{0.33}{0.72} = 0.458$$

Bu değerler IR analizinden elde edilen denklemde yerine konulursa

$$\frac{A_{\text{SO}_3}}{A_{\text{SO}_4}} = 1.0584 \times \frac{\text{mmol}_{(\text{SO}_3)}}{0.115 - \text{mmol}_{(\text{SO}_4)}} - 0.0075 \quad (\text{Şekil 9})$$

$$0.458 = 1.0584 \times \frac{\text{mmol}_{(\text{SO}_3)}}{\text{mmol}_{(\text{SO}_4)}} - 0.0075$$

$$\text{mmol}_{(\text{SO}_4)} = 0.07986 \quad \text{mmol}_{(\text{SO}_3)} = 0.115 - \text{mmol}_{(\text{SO}_4)} = 0.03514$$

$$\text{mmol}_{(\text{SO}_4)} = \text{mmol}_{(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}$$

$$\text{mmol}_{(\text{SO}_3)} = \text{mmol}_{(\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O})}$$

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O (mg)} = \text{mmol}_{(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} \times \text{M.W (CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O)}$$

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O (mg)} = 0.07986 \times 172.168$$

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 13.75 \text{ mg}$$

$$\text{CaSO}_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O (mg)} = \text{mmol}_{(\text{CaSO}_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O})} \times \text{M.W (CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O)}$$

$$\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O (mg)} = 0.03514 \times 129.1458$$

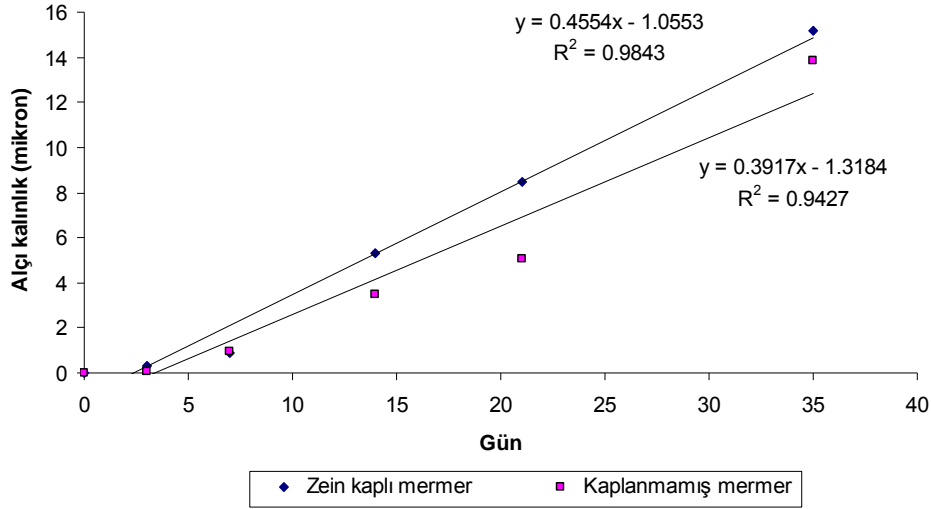
$$\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} = 4.54 \text{ mg}$$

3. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

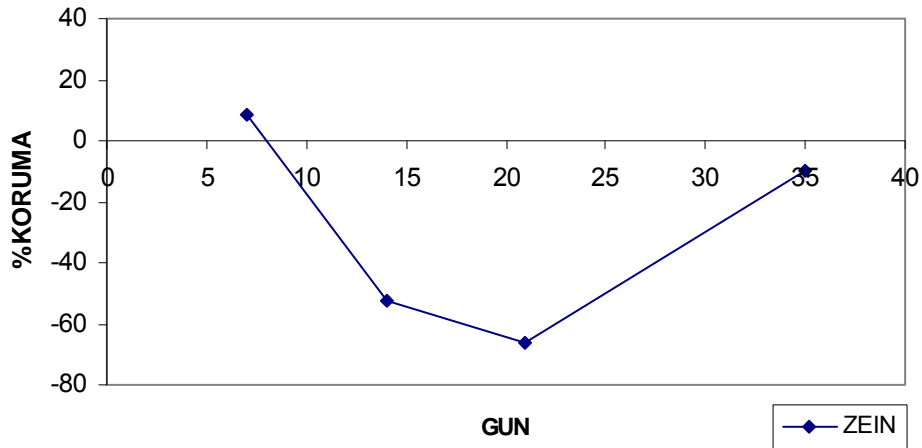
3.1. SO₂-Mermer Reaksiyonuna Zein Polimerinin Etkisi

Zein polimeri ile kaplanmış ve kaplanmamış mermer plakalar reaksiyon odasında 3, 7, 14, 21 ve 35 gün zaman aralıklarında reaksiyona tutulmuşlardır. Örneklerde bu zaman dilimlerinde oluşan alçı taşı miktarları ve kalınlıkları Ek Tablo 2 de verilmekte ve Şekil 9 da gösterilmektedir. Mermer yüzeylerinde oluşan alçı kalınlıklarından, koruyucu olarak kullanılan zein polimerinin kükürt dioksitin mermer üzerindeki etkisini azaltmadığı fakat artırdığı görülmektedir. Bu artış reaksiyon süresince oluşan alçı kalınlıklarının test örnekleri ile karşılaştırılması sonucu elde edilen % koruma faktörü ile gösterilmektedir (Şekil 10).

Zein kaplı mermer örneklerinde hız sabiti ve SO₂ gazının kuru depolanma hızları da (Tablo 1) polimer kaplı olmayan örneklerden daha fazladır. Bu sonuçlar zein polimerinin mermer yüzeylerinde koruyucu bir film olarak kullanılmasının uygun olmadığını göstermektedir. Bu gerekçeden dolayı reaksiyon süresi 35 gün ile sınırlı tutulmuştur. Zein kaplı polimerlerin SO₂-Mermer reaksiyonunu beklenilenin aksine hızlandırması, zein polimerinin kalsit kristallerinden daha fazla su buharını ve kükürt dioksit gazını absorblaması ile açıklanabilir. Benzer artışlar yüzey koruyucu olarak kullanılan bazı polimerlerde de tespit edilmiştir (GAURI 1973).



Şekil 9. Zein polimeri ile kaplı ve kaplı olmayan mermerlerde oluşan alçı taşı kalınlıkları



Şekil 10. Zein polimerinin % koruma faktörü

Mermer yüzeylerinde $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oluşumları deneyin yürütüldüğü zaman dilimlerinde tespit edilmeye çalışılmıştır. Reaksiyonun ilk günlerinde mermer yüzeylerinde oluşan sulfatlanma ürünlerinin yüzeyde çok ince bir tabaka halinde olmasından dolayı IR analizlerinde sadece kalsit pikleri görülmüştür. Sulfatlanma ürünleri IR analizlerinde ancak 35 günlük reaksiyondan sonra tespit edilmiştir (Şekil 11).

IR spektrumlarında tespit edilen $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ piklerinin absorpsiyon değerleri ile bunların birbirine olan oranları hesaplanmıştır (BÖKE 2004). İyon kromatografi kullanılarak mermer yüzeylerinde oluşan toplam sulfat analiz sonuçları da kullanılarak

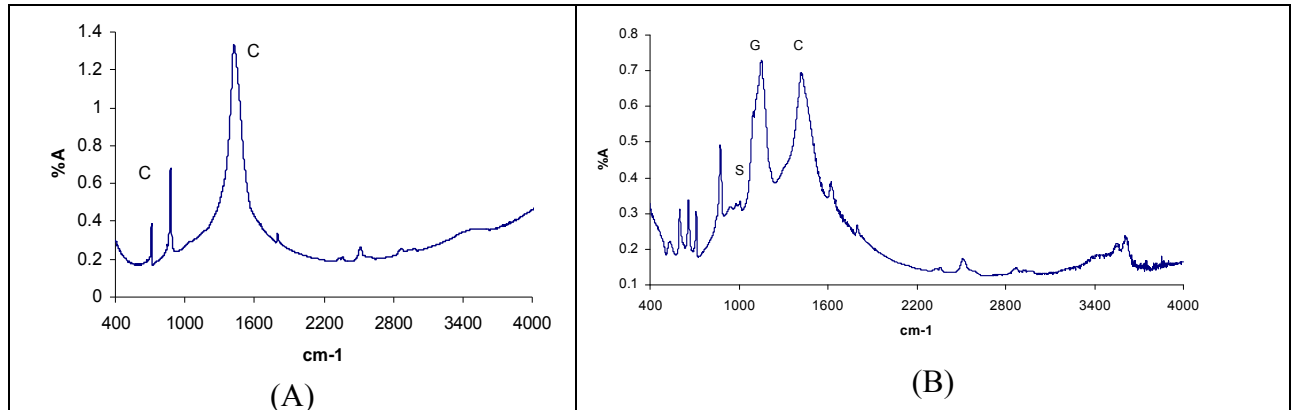
mermer yüzeylerinde oluşan $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ miktarları bulunmuştur (Tablo 2). Tablo 2 de görüldüğü gibi Zein polimeri ile kaplı mermer yüzeylerinde kalsiyum sülfid hemihidrat oluşumu polimer kaplı olmayanlardan daha fazladır. Bu durum, zein polimerinin mermerin SO_2 ile olan reaksiyonunu artırmasına rağmen kalsiyum sülfid hemihidratın alçı taşına oksidasyonunu yavaşlattığını göstermektedir. Benzer etki daha önce mermer yüzeylerinde bazı yüzey aktif malzemelerin kullanılması ile de gözlenmiştir (BÖKE 2002). Bu durum zein polimerinin veya zein ile birlikte bulunan gliserol'ün kalsiyum sülfidin oksidasyonunda inhibitör olarak davrandığını göstermektedir (DEAN 1978; ALTWICKER 1982). Sülfid iyonlarının oksidasyonunda inhibitör olarak davranan inorganik ve organik bileşiklerin varlığı bilinmektedir. Bunlar örneğin, arsenite, alkol, glükol, amin, v.b bileşiklerdir.

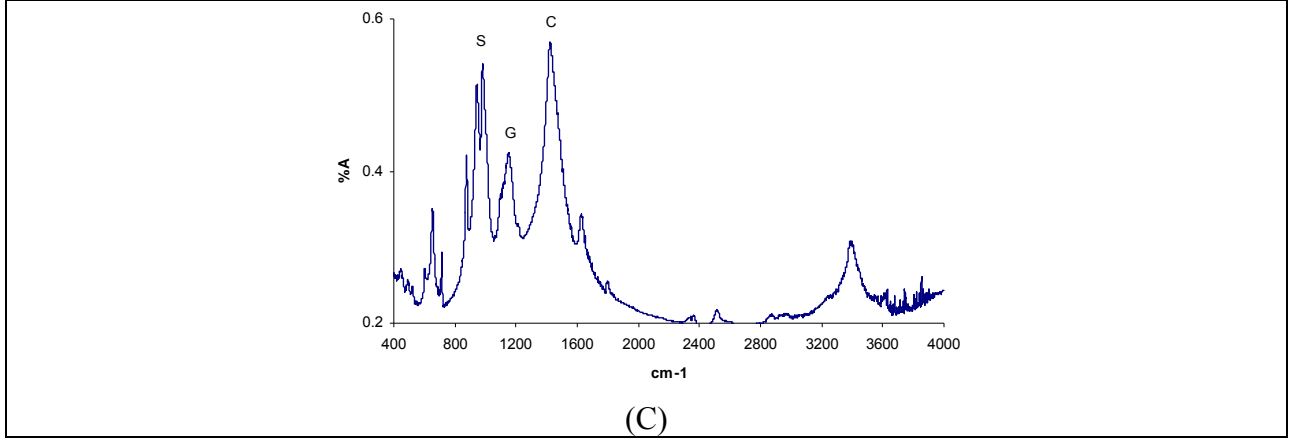
Tablo 1. Mermer yüzeylerinde oluşan alçının kalınlığı, reaksiyon hızı, hız sabiti ve SO_2 gazının kuru depolanma hızları

Örnek	Reaksiyon Hızı (cm saat^{-1}) $\times 10^{-6}$	Hız Sabiti	Depolanma Hızı (cm/saniye)
Zein kaplanmış	1.90	87.08	0.021
Kaplanmamış	1.63	74.90	0.018

Tablo 2. SO_2 ile 35 gün reaksiyona girmiş zein kaplanmış ve kaplanmamış mermer örneklerinin yüzeyinde oluşan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ miktarlarının IR analiz sonuçları ile IC ile tespit edilen toplam sülfat miktarı

Örnek	A_{CaSO_3}	A_{CaSO_4}	CaSO_4 (mg)	CaSO_3 (mg)	Toplam SO_4 (mg)
Zein kaplanmış	0.21	0.08	5.99	11.17	11.65
Kaplanmamış	0.33	0.72	13.75	4.54	11.04

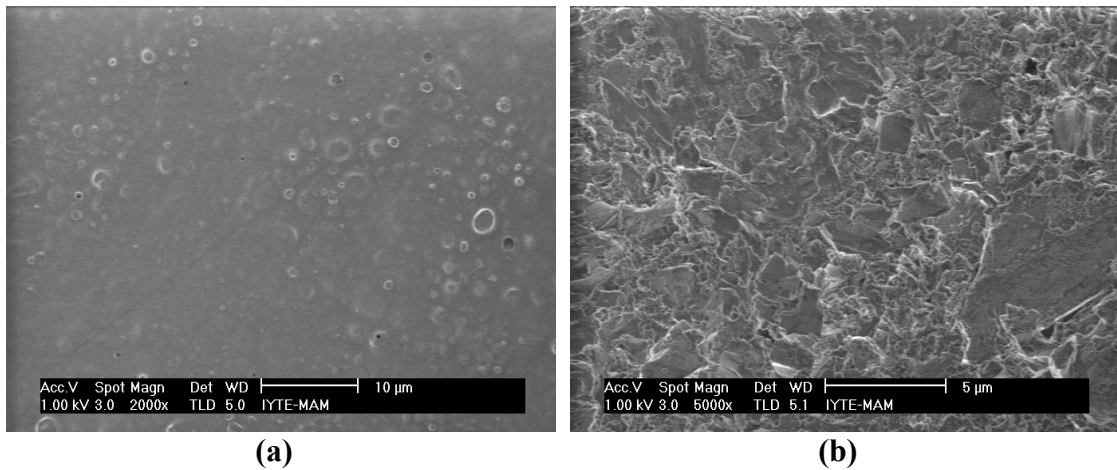




Şekil 11. Marmara mermerini oluşturan kalsit kristallerinin IR spektrumu (A), 35 gün SO₂ ile reaksiyona girmiş kaplanmamış mermerde (B), ve zein polimeri ile kaplanmış mermerlerde (C) oluşan kalsiyum sülfat hemihidratın ve alçı taşının IR spektrumları (C: CaCO₃, S: CaSO₃ . 2H₂O, G: CaSO₄ . 2H₂O)

Mermer yüzeylerinde oluşan sülfatlanma ürünleri, polimer filmindeki bozulmalar ve alçı taşının mermer yüzeylerinde nasıl ilerlediği SEM analizleri ile tespit edilmiştir.

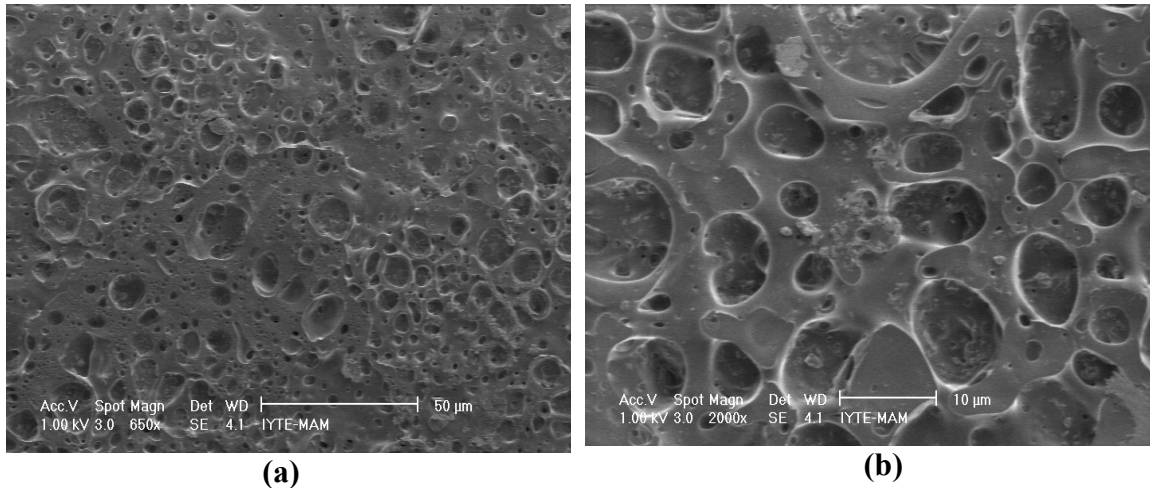
Zein polimeri ile mermerlerin homojen bir şekilde kaplandığı ve yüzeylerinde çatlakların oluşmadığı fakat solventin buharlaşması sırasında hava kabarcıklarının oluştuğu görülmüştür (Şekil 12 a). Gözlenen hava kabarcıkları yüzeyde oluşan kabarcıklardır ve mermer yüzeylerine kadar inmemektedir. Bu nedenle yüzeylerin, tamamen zein polimeri ile kaplandığı söylenebilir. Kaplanmamış mermer örnekleri ise kalsit kristallerinden oluşmaktadır (Şekil 12 b).



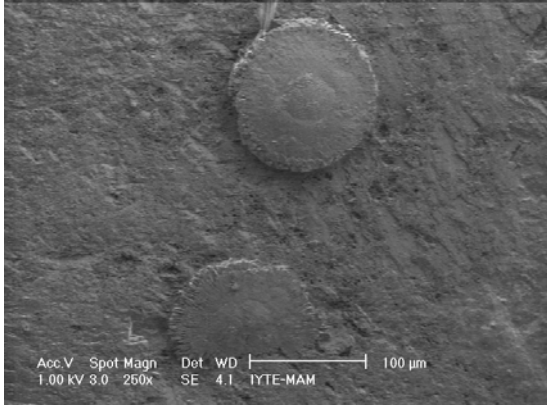
Şekil 12. Zein polimeri ile kaplanmış (a) ve kaplanmamış (b) mermer örneklerinin SO₂ ile reaksiyona girmeden önceki SEM görüntüleri

Zein polimeri ile kaplı mermer örneklerinin 8.1 ppm SO₂ ile 7 gün süren reaksiyonundan sonra polimer yüzeylerinde oyukların oluşmaya başladığı fakat yüzeyde sülfatlanma ürünlerinin oluşmadığı tespit edilmiştir (Şekil 13 a,b). IC ile yapılan analizlerde bu gözlemin tersine sulfat iyonları belirlenmiştir. Bu, sülfatlanma ürünlerinin polimer filminin altında oluştuğunu ve bu nedenle SEM analizlerinde tespit edilemediğini göstermektedir.

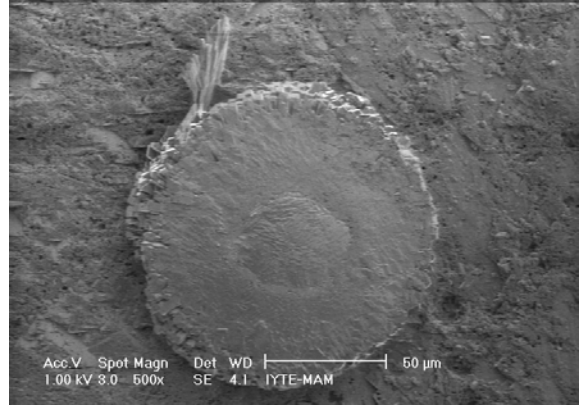
Polimer ile kaplı olmayan mermer yüzeylerinde ise *stellate* demetlerinden oluşan kalsiyum sülfat hemihidrat kristalleri (Şekil 14 a-b) ve prizmatik alçı kristallerinin (Şekil 14 c-d) mermer yüzeyinin belirli bölgelerinde oluşmaya başladığı tespit edilmiştir. Bu oluşumların mermer yüzeyinde homojen bir şekilde oluşmaması kalsit kristallerinin yüzeyde homojen bir mikro yapıya sahip olmadıklarını göstermektedir. Benzer özellik ve oluşan sülfatlanma ürünlerinin benzer kristal yapıları daha önce yapılan çalışmalarda da tespit edilmiştir (GAURI 1999).



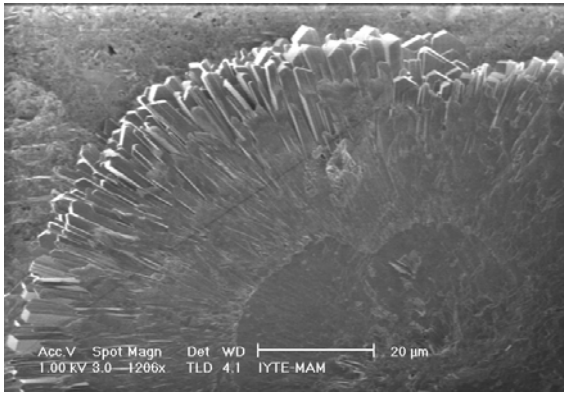
Şekil 13. Zein polimerinde gözlenen oyuk oluşumlarının SEM görüntüleri (7 gün SO₂ ile reaksiyona girdikten sonra)



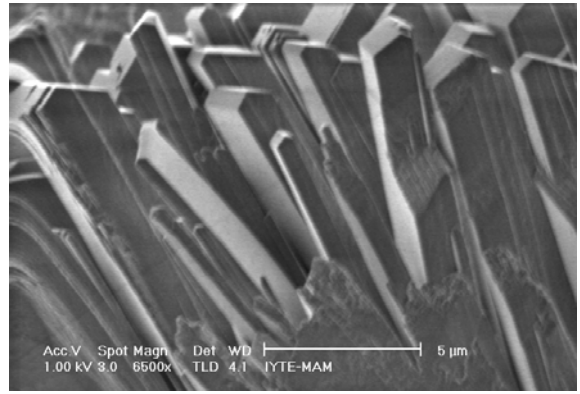
(a)



(b)



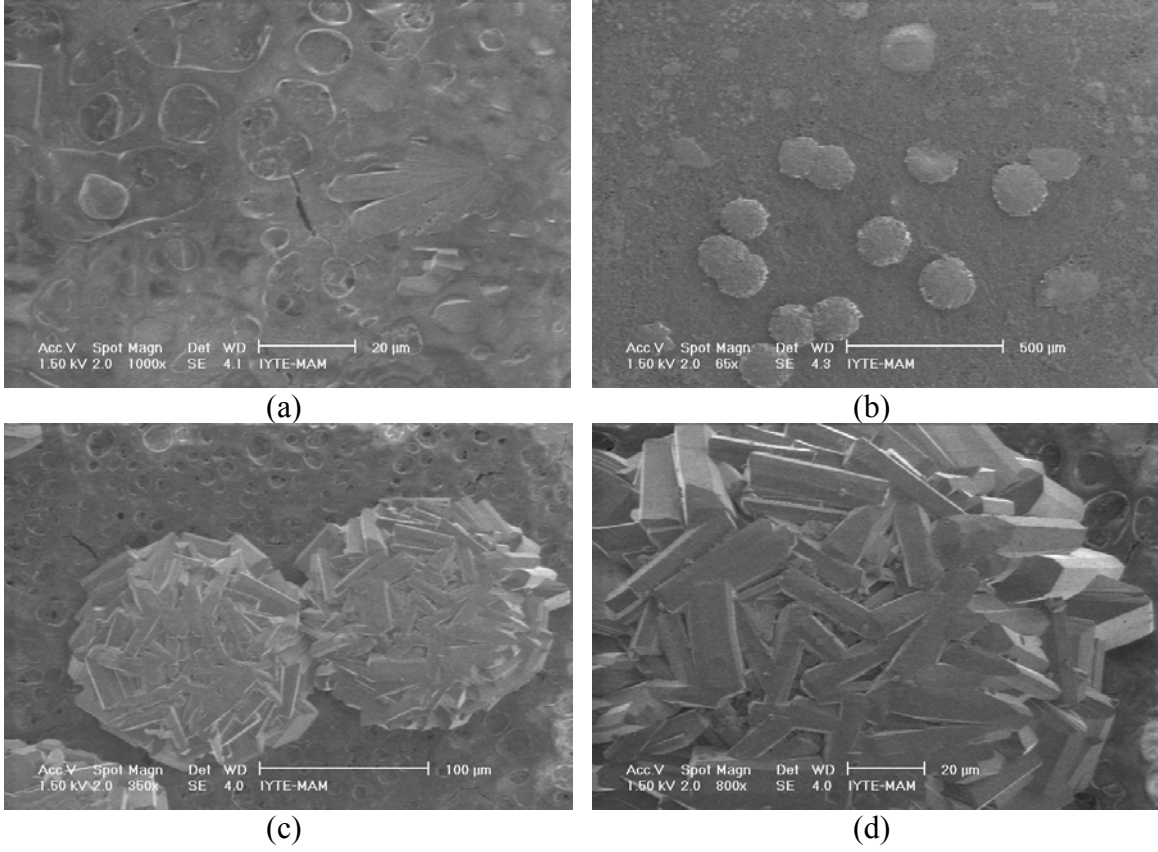
(c)



(d)

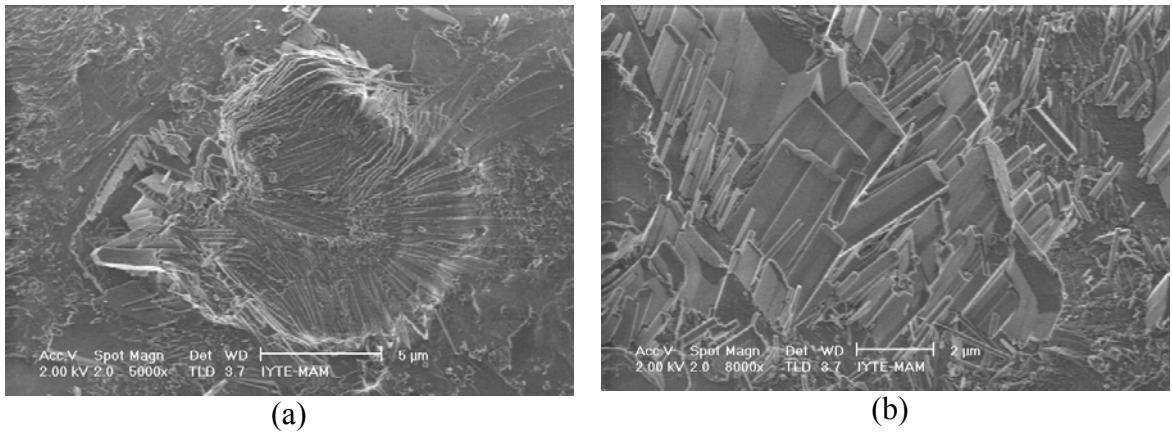
Şekil 14. Kaplanmamış mermer yüzeylerinde oluşan *stellate* demetlerinden oluşan $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (a,b) ve prizmatik $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin SEM görüntüleri (7 gün SO_2 ile reaksiyona girdikten sonra)

Zein polimeri ile kaplı mermer örneklerinin SO_2 ile 14 gün süren reaksiyonundan sonra polimerin daha hızlı bir bozunma sürecine girdiğini ve polimer tabakasının üstünde sülfatlanma ürünlerinin oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 15 a-d). SEM görüntülerinden alçı taşının önce polimer filmin altında daha sonra ise bu kristallerin büyüyerek polimer filminin üstünde oluştuğunu söylemek mümkündür. Bu, SO_2 gazının ve su buharının polimer filminden geçerek mermer - polimer arayüzeyinde kalsit kristalleri ile reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ara yüzeyde homojen bir şekilde oluşmayan alçı daha sonra büyüyerek polimer filminin üstünde görülmektedir. IC analizlerinde toplam sülfatlanmanın bu yüzeylerde daha fazla bulunması, polimer -mermer ara yüzeyinde daha hızlı bir reaksiyon ortamının oluştuğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle, bu, SO_2 gazının polimer tarafından daha fazla tutulduğunu göstermektedir.



Şekil 15. SO₂ ile ondört gün reaksiyona girdikten sonra zein polimerinin altında (a) ve üstünde (b-d) oluşan prizmatik alçı kristallerinin SEM görüntüsü

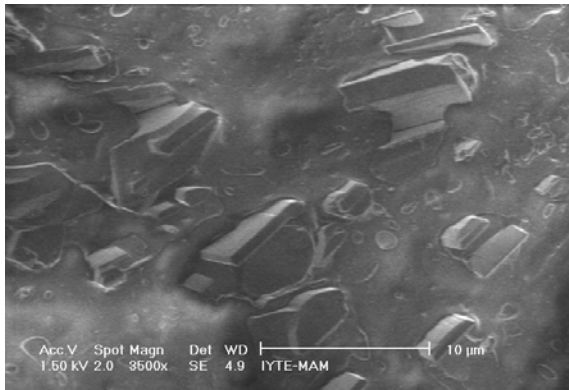
Zein ile kaplı olmayan mermer örneklerinde ise bir haftalık reaksiyon süresine oranla, on dört günlük reaksiyon sonunda yüzeyde daha fazla sülfatlanmanın oluştuğunu ve oluşan kristallerinde büyüdüğünü söylemek mümkündür (Şekil 16 a,b).



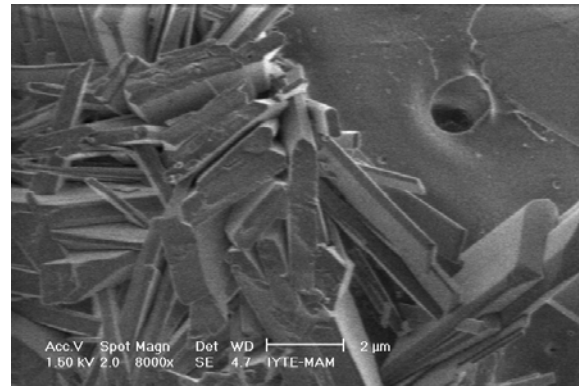
Şekil 16. Ondört gün SO₂ gazı ile reaksiyona girdikten sonra polimer ile kaplanmamış mermer yüzeylerinde oluşan prizmatik alçı kristallerinin SEM görüntüsü

Zein polimeri ile kaplı mermer örneklerinin SO₂ ile 21 ve 35 gün süren reaksiyonundan sonra yüzeyin büyük bir kısmında belirgin bir şekilde sülfatlanma ürünlerinin oluştuğu ve polimerdeki bozulmaların arttığı görülmektedir (Şekil 17 a-f).

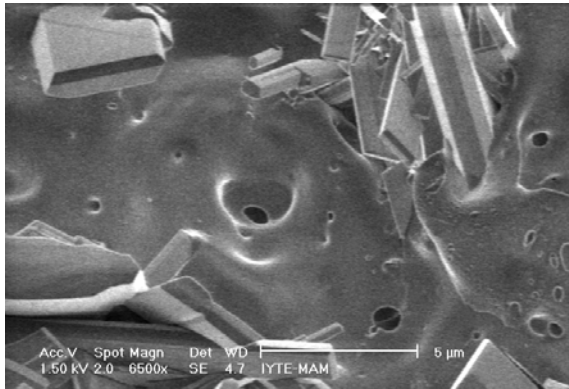
Zein ile kaplı olmayan mermer örneklerinde ise 21 ve 35 günün sonunda mermer yüzeyinin tamamına yakın bir kısmında homojen bir şekilde sülfatlanma ürünleri gözlenmiştir. 1 haftalık reaksiyon süresine oranla yüzeyde daha fazla sülfatlanmanın oluştuğunu söylemek mümkündür (Şekil 18).



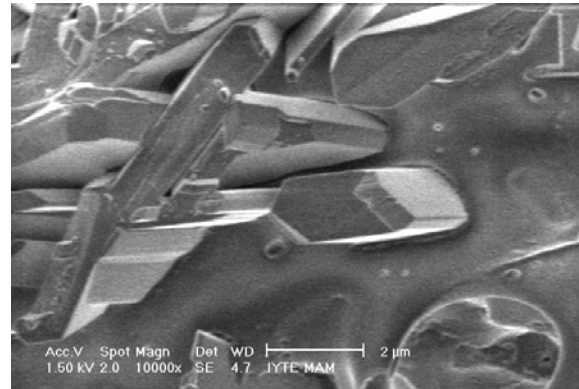
(a)



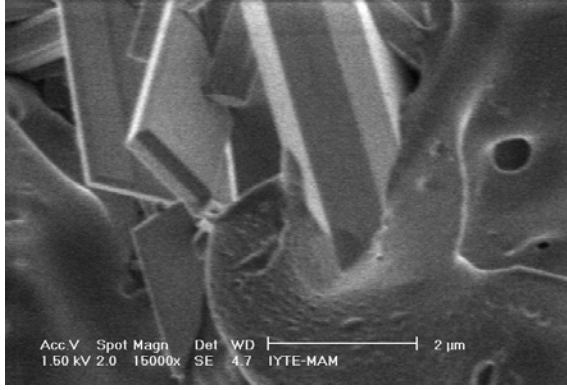
(b)



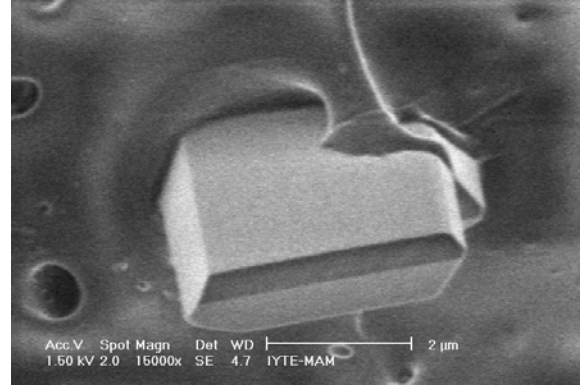
(c)



(d)

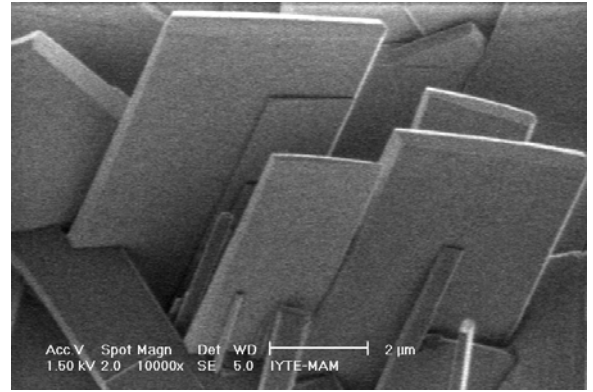
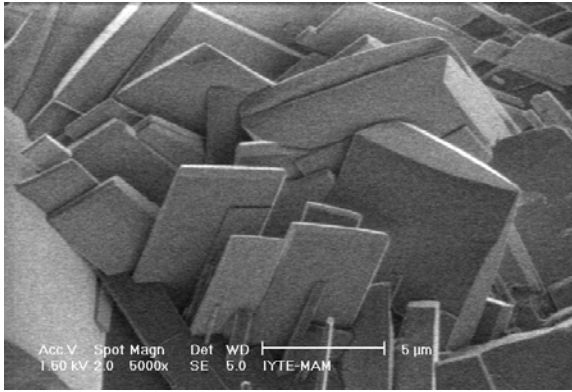


(e)



(f)

Şekil 17. Zein polimerinin yüzeyinde oluşan prizmatik alçı kristallerinin SEM görüntüleri



Şekil 18. Kaplı olmayan örneklerde oluşan prizmatik alçı kristalleri (21 günlük reaksiyon)

3.2. SO₂-Mermer Reaksiyonuna Yüzey Koruyucu Olarak Kullanılan Polylactic Asidin (PLA) ve Polyhydroxybutyrate'in (PHB) Etkisi

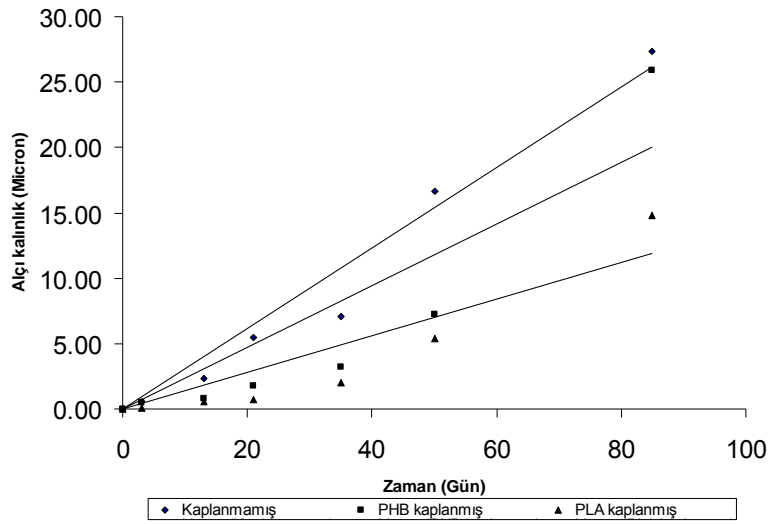
PLA ve PHB polimerleri ile kaplanmış ve kaplanmamış mermerler, reaksiyon odasında 3, 13, 21, 35, 50 ve 85 gün zaman aralıklarında reaksiyona tutulmuşlardır. Örneklerde bu zaman dilimlerinde oluşan alçı miktarları ve kalınlıkları Ek Tablo 3, reaksiyon hızları, hız sabitleri, ve depolanma hızları Tablo 3 da verilmektedir. Mermer yüzeylerinde bu reaksiyon sürelerinde oluşan alçı kalınlıklarında Şekil 19 da gösterilmektedir.

Deney sonuçları, mermer yüzeylerinde koruyucu olarak kullanılan PLA ve PHB polimerinin kükürt dioksitin etkisini ilk 50 günde azalttığını göstermektedir. Bu azalma PLA kaplı mermerlerde %70, PHB kaplı mermerlerde ise %55 civarındadır. 50 günden sonra ise PHB kaplı örneklerde bu etki kaybolmuş fakat PLA kaplı olanlarda ise devam etmiştir (Şekil 20). Bu sonuçlar, PLA ve PHB polimerlerinin mermer yüzeylerinde kükürt dioksitin etkisine karşı koruyucu olarak davrandıklarını göstermektedir. PHB polimerinin PLA polimerinin koruyucu

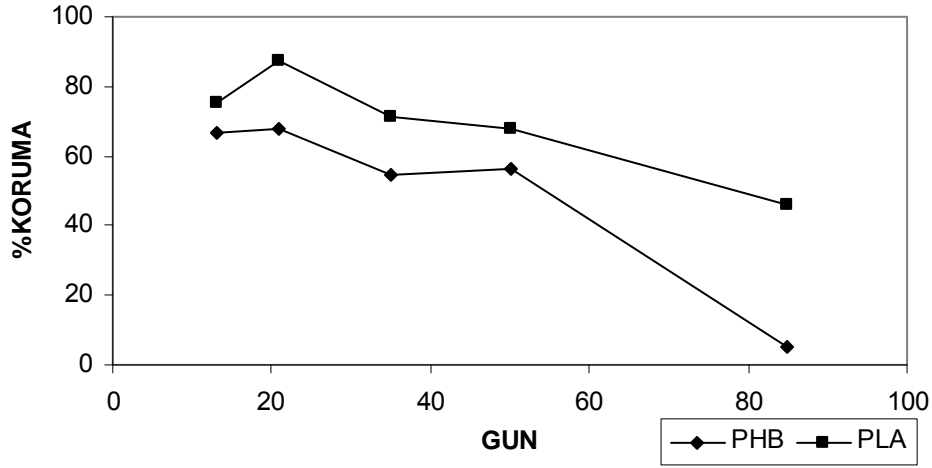
etki süresinin PHB polimerinden daha fazladır. Bu, PLA polimerinin bozulmasının PHB den daha uzun bir zamanda gerçekleştiğini göstermektedir

Tablo 3. PHB, PLA kaplanmış ve kaplanmamış mermer yüzeylerinde reaksiyon hızı, hız sabiti ve SO₂ gazının kuru depolanma hızları

Örnek	Reaksiyon Hızı (cm saat ⁻¹) x 10 ⁻⁶	Hız Sabiti	Depolanma Hızı (cm/saniye)
Kaplanmamış	1.37	62.92	0.015
PHB kaplanmış	1.19	54.80	0.013
PLA kaplanmış	0.71	32.36	0.008



Şekil 19. PLA ve PHB polimerleri ile kaplanmış ve kaplanmamış mermerlerde oluşan alçı taşı kalınlıkları (a) ve polimerlerin % koruma faktörleri (b)

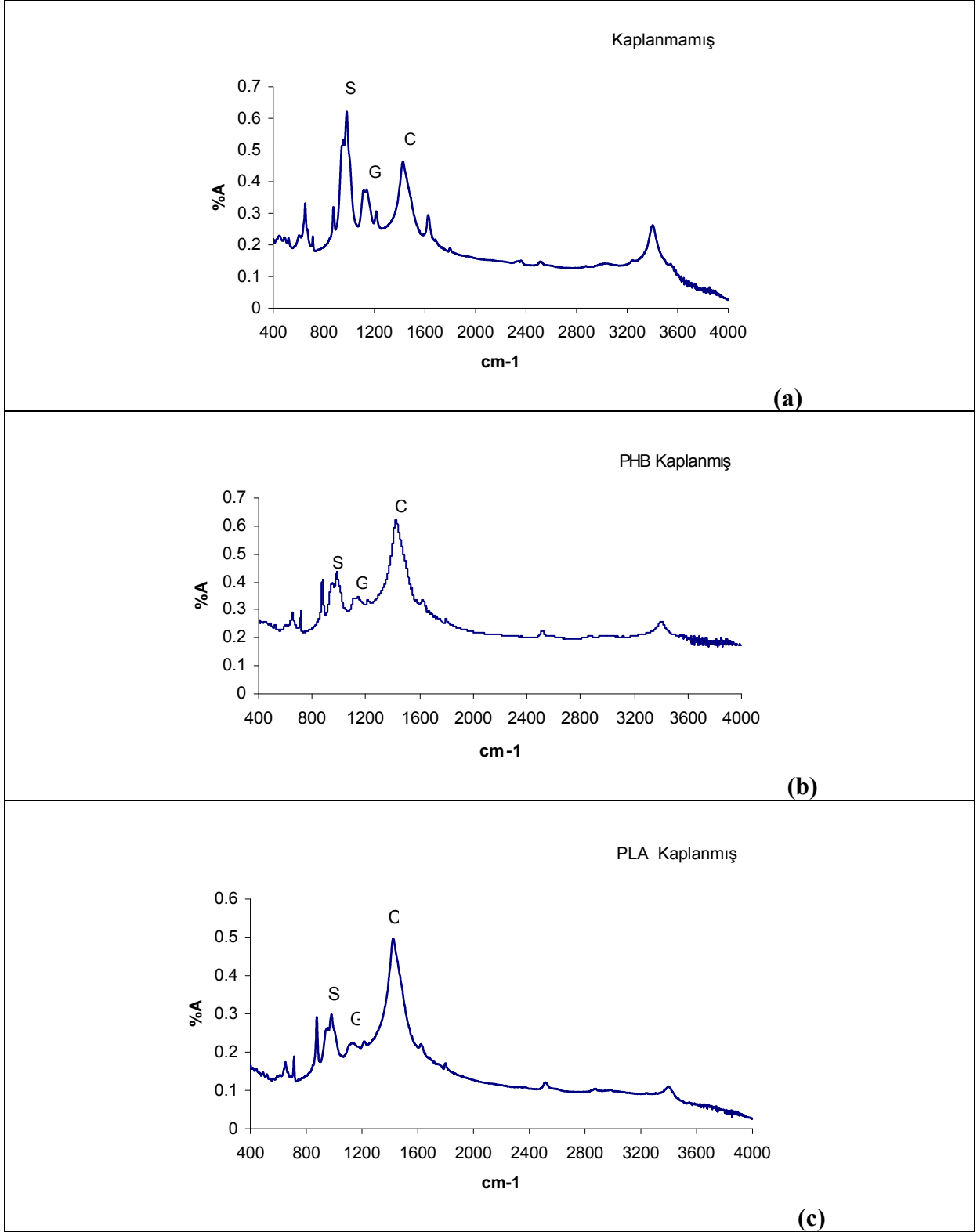


Şekil 20. PLA ve PHB polimerleri ile kaplanmış mermerlerde gözlenen % koruma faktörleri

PLA ve PHB polimerleri ile kaplanmış ve kaplanmamış mermer yüzeylerinde gözlenen $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oluşumu IR analizleri ile belirlenmiştir (Tablo 4, Şekil 21). Tablo 7 den görüldüğü gibi PHB polimeri 85 günün sonunda bozunmaya uğrayarak koruyucu etkisini kaybetmesine rağmen bu etki PLA polimerinde devam etmektedir.

Tablo 4. SO_2 ile 85 gün reaksiyona girmiş PHB, PLA kaplanmış ve kaplanmamış mermer örneklerinin yüzeyinde oluşan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ miktarları

Örnek	A_{CaSO_3}	A_{CaSO_4}	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mg)	$\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mg)	Toplam SO_4 (mg)
Kaplanmamış	0.36	0.11	9.5	22.09	21.70
PHB kaplanmış	0.14	0.04	8.95	22.27	21.55
PLA kaplanmış	0.10	0.03	5.09	12.05	11.80



Şekil 21. Kaplanmamış mermerlerin SO₂ ile 85 gün reaksiyona girdikten sonraki IR spektrumu (a), 85 gün SO₂ ile reaksiyona girmiş PHB kaplanmış mermerin IR spektrumu (b), ve PLA kaplanmış mermerin IR spektrumu (c), (C: CaCO₃, S: CaSO₃ . 2H₂O, G: CaSO₄ . 2H₂O)

PLA ve PHB kaplanmış ve kaplanmamış mermer yüzeylerinde oluşan sülfatlanma ürünlerinin mermer yüzeylerinde nasıl ilerlediği ve polimer filmde meydana gelen bozulmalar SEM analizleri ile tespit edilmiştir.

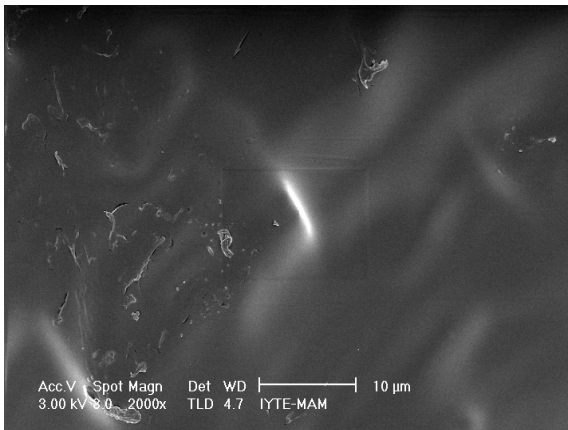
Mermerlerin PLA ve PHB polimerleri ile homojen bir şekilde kaplandığı ve yüzeylerinde çatlakların oluşmadığı fakat solventin buharlaşması sırasında hava kabarcıklarının oluştuğu görülmüştür (Şekil 22). Gözlenen hava kabarcıkları yüzeyde oluşan kabarcıklardır ve mermer yüzeylerine kadar inmemektedir. Bu nedenle yüzeylerin, tamamen polimerler ile kaplandığı söylenebilir.

PLA ve PHB polimerleri ile kaplı mermer örneklerinin 8.1 ppm SO₂ ile 3 gün süren reaksiyonundan sonra polimerlerinin henüz bozulmaya başlamadığını ve yüzeylerde sülfatlanma ürünlerinin oluşmadığı tespit edilmiştir (Şekil 23 a,b). IC ile yapılan analizlerinde düşük miktarlarda sülfat tespit edilmesi ise kalsiyum sülfid hemihidrat ve alçı taşının polimer filminin altında oluşmaya başladığını göstermektedir. Kaplanmamış mermer örneklerinde ise yüzeylerin bazı kısımlarında sülfatlanma ürünlerinin oluştuğu tespit edilmiştir (23 c).

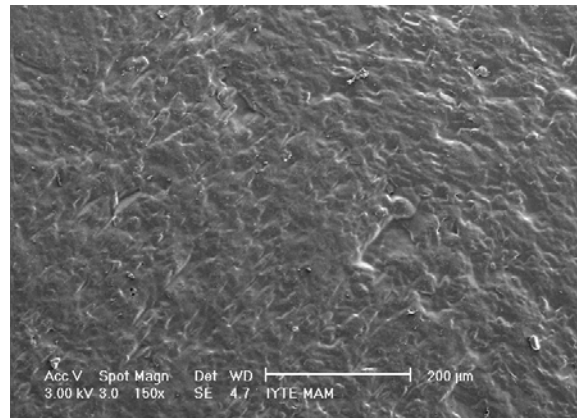
Mermer örneklerinin 8.1 ppm SO₂ ile 13 gün süren reaksiyonundan sonra mermer yüzeyindeki PLA polimerinde PHB polimerine göre daha az bozulma tespit edilmiştir (Şekil 24 a,b). IC ile yapılan analizlerde düşük miktarlarda da olsa sülfat tespit edilmesi, 3 günlük reaksiyon süresinde olduğu gibi kalsiyum sülfid hemihidrat ve alçı taşının polimer filminin altında oluştuğunu fakat bunların polimer filmi üzerinde henüz ilerlemediğini göstermektedir.

Kaplanmamış mermer örneklerinde ise 3 günlük reaksiyon süresinden daha fazla sülfatlanma ürünlerinin oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 24 c). 21 gün SO₂ ile süren reaksiyonundan sonra PLA polimerinde gözlenen bozulmaların PHB polimerinden daha az olduğu görülmüştür (Şekil 25 a,b). Kaplanmamış mermer örneklerinde ise yüzeyin büyük bir kısmında sülfatlanma ürünleri gözükmemektedir (Şekil 25 c). IC ile yapılan toplam sülfat analizleri bu gözlemleri doğrulamaktadır. Bu sonuçlar PLA polimerinin mermer yüzeylerinde koruyucu olarak PHB polimerinden daha etkili olduğunu göstermektedir. Bu etki PLA polimerinin SO₂ ve su buharı geçirgenliklerinin PHB polimerinden daha düşük olması ile açıklanabilir.

Mermer örneklerinin 8.1 ppm SO₂ ile 35 gün süren reaksiyonundan sonra PLA polimerinin henüz bozulmaya başlamadığını (Şekil 26 a) fakat PHB polimerinde bozulmaların başladığı görülmektedir (Şekil 26 b). Kaplanmamış mermer örneklerin yüzeylerinde ise sülfatlanma ürünlerinin oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 24 c). Mermer örneklerinin 50 gün süren reaksiyonundan sonra PLA polimeri yüzeyinde bozunmalar görünmeye başlamış fakat polimer yüzeylerinde sülfatlanma ürünleri tespit edilemiştir. (Şekil 27 a). PHB polimeri kaplı mermer yüzeylerinde ise polimerin bozunmaya başladığı ve yüzeyde sülfatlanma ürünleri oluşmaya başlamıştır. SEM görüntülerinden alçı kristallerinin önce polimer filmin altındaki mermer – polimer arayüzeyinde oluştuğu daha sonra bu kristallerin büyüyerek polimer filminin üstünde oluşmaya başladığı görülmektedir (Şekil 27 b). Kaplanmamış mermer örneklerinin yüzeyleri büyük ölçüde kalsiyum sülfat hemihidrat ve alçı kristalleri ile kaplanmıştır (Şekil 27 c). 85 gün sonra ise PLA ve PHB kaplı mermer yüzeylerinde sülfatlanma ürünleri görünmeye başlamıştır (Şekil 28 a,b). PHB polimerinin büyük bir kısmının bozulduğu ve kalsiyum sülfat hemihidrat ve alçı kristallerinin mermer yüzeyinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür (Şekil 28 b). PLA polimeri ile kaplı mermer yüzeyinde ise sülfatlanma ürünleri yer yer gözükmeye başlamıştır (Şekil 28 a). Kaplanmamış mermer yüzeyinin tamamına yakın bir kısmı SO₂ ile reaksiyona girerek sülfatlanma ürünlerini oluşturmuştur (Şekil 28 c). Bu sonuçlar PHB ve PLA polimerlerinin Mermer - SO₂ reaksiyonunu yavaşlattığını fakat bozunmaya başlamaları ile birlikte bu etkinin azalmaya başladığı söylenebilir. Deney sonuçları aynı zamanda PLA polimerinin kükürt dioksitin etkisine karşı PHB polimerinden daha dayanıklı olduğunu göstermektedir. Bu iki polimerin nem ve O₂ geçirgenlik değerleri benzer özellik gösteriyor olmasına rağmen, PLA polimerinin yapısı yarı kristal, PHB polimerinin ise amorfudur. PLA'nın PHB den daha yavaş bozunması bu farklılıktan kaynaklanabilir.

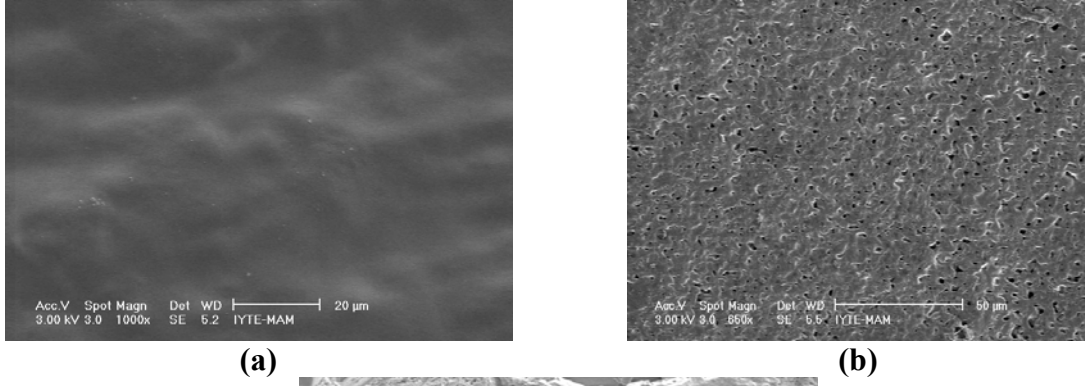


(a)



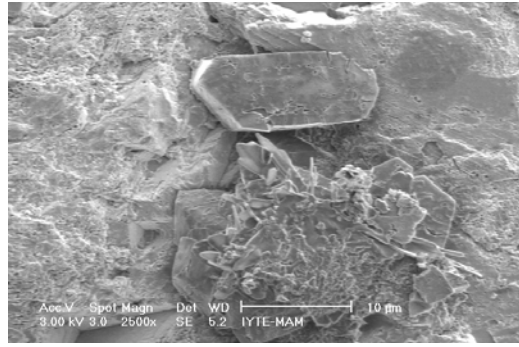
(b)

Şekil 22. PLA (a) ve PHB (b) polimerleri ile kaplanmış örneklerinin SO₂ ile reaksiyona girmeden önceki SEM görüntüleri



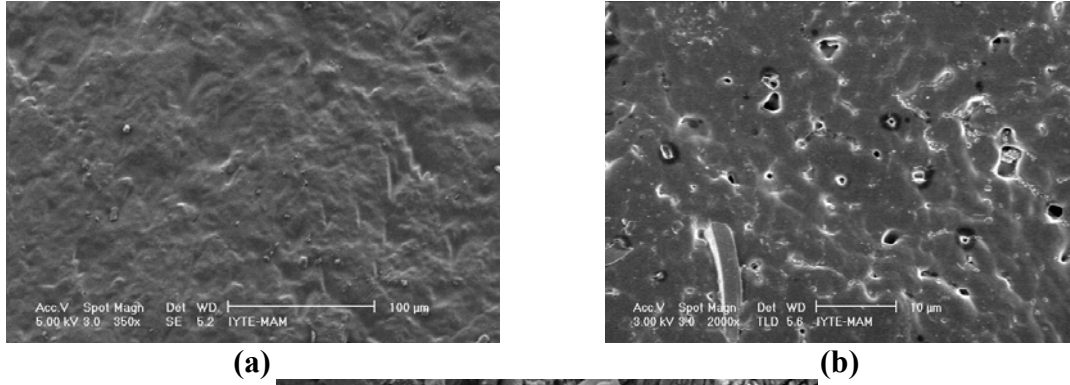
(a)

(b)



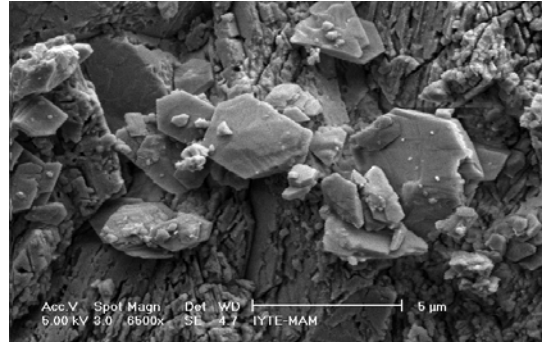
(c)

Şekil 23. Üç gün SO₂ ile reaksiyona girdikten sonra PLA kaplı (a), PHB kaplı (b) ve kaplanmamış (c) mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri



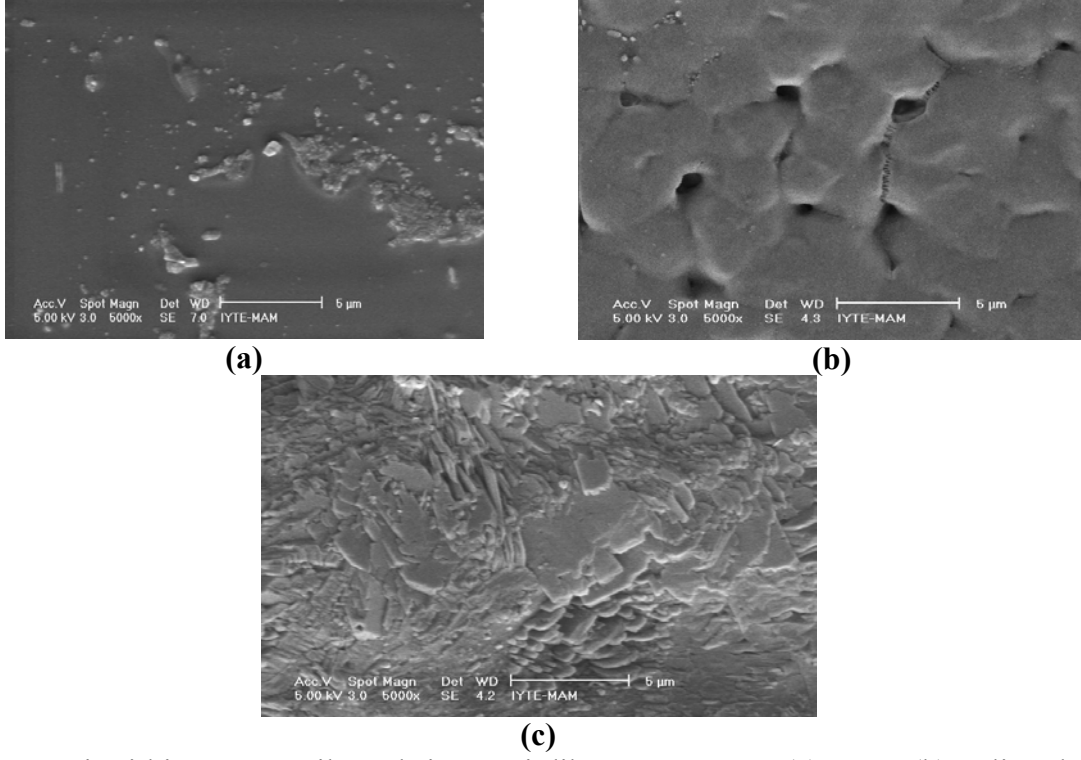
(a)

(b)

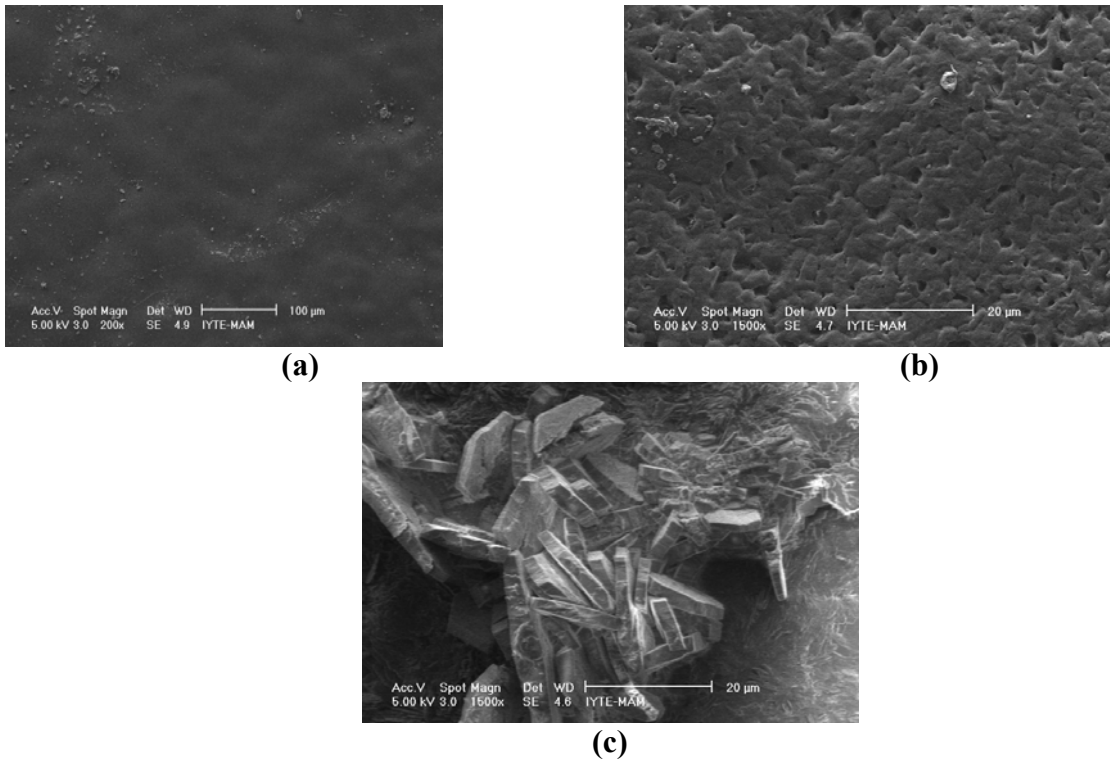


(c)

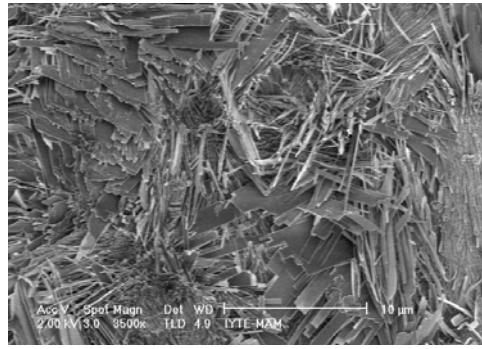
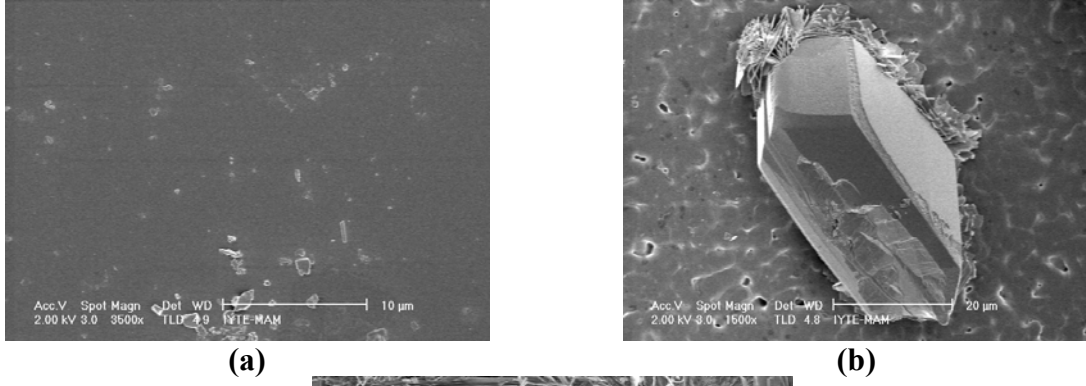
Şekil 24. Onüç gün SO₂ ile reaksiyona girdikten sonra PLA (a), PHB (b) polimerleri ile kaplanmış ve kaplanmamış (c) mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri



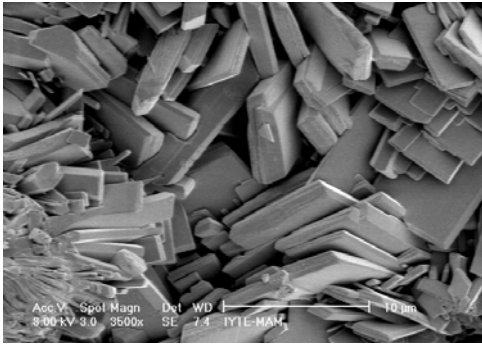
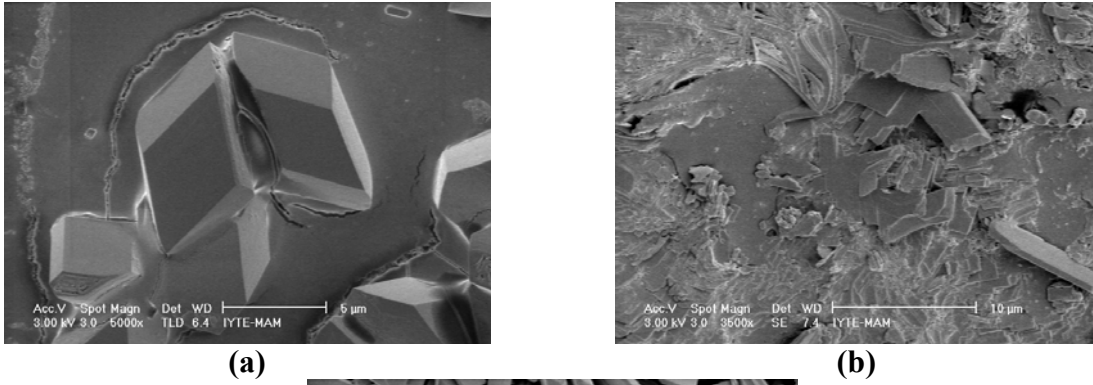
Şekil 25. Yirmi bir gün SO₂ ile reaksiyona girdikten sonra PLA (a), PHB (b) polimerleri ile kaplanmış ve kaplanmamış (c) mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri



Şekil 26. Otuzbeş gün SO₂ ile reaksiyona girdikten sonra PLA (a), PHB (b) polimerleri ile kaplanmış ve kaplanmamış (c) mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri



Şekil 27. Elli gün SO₂ ile reaksiyona girdikten sonra PLA (a), PHB (b) polimerleri ile kaplanmış ve kaplanmamış (c) mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri



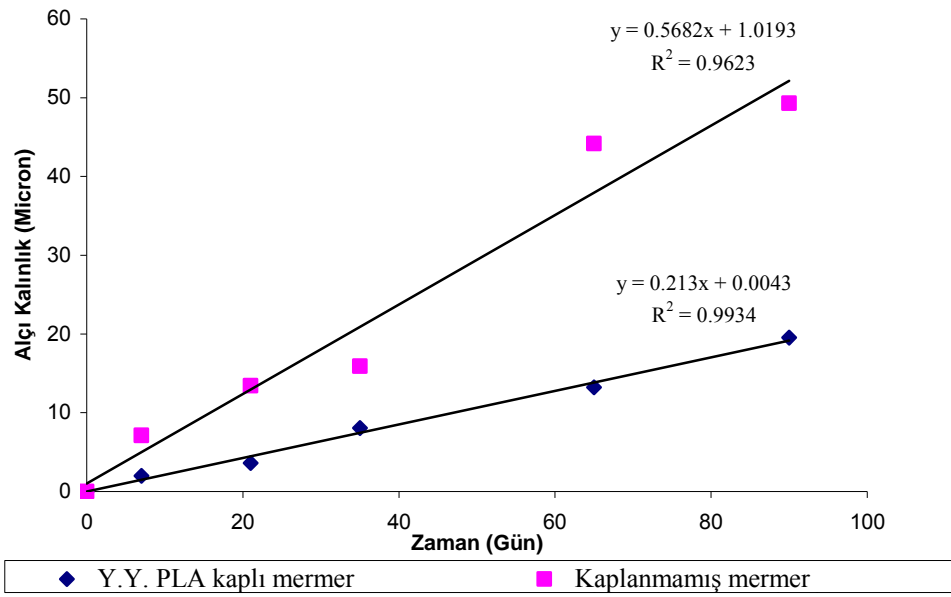
Şekil 28. Seksenbeş gün SO₂ ile reaksiyona girdikten sonra PLA (a), PHB (b) polimerleri ile kaplanmış ve kaplanmamış (c) mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri

3.3. SO₂-Mermer Reaksiyonuna Yüksek Molekül Ağırlına Sahip PLA Polimerinin Etkisi

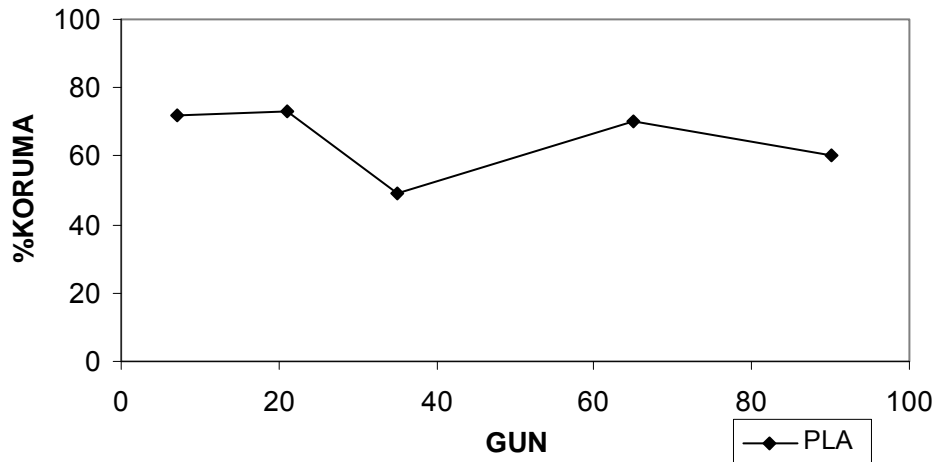
Bir önceki deneyde PLA polimerinin kükürt dioksitin etkisine karşı PHB polimerinden daha dayanıklı olduğu ve mermer yüzeylerinde bu etkiye karşı koruyucu olarak davrandığı belirlenmiştir. Gözlenen bu etki üzerine yüksek molekül ağırlığına sahip PLA'da bu çalışmada denenmiştir. Bu deneysel çalışma ayrı bir set halinde ve yukarıdaki deneyden bağımsız olarak gerçekleştirilmiştir.

Yüksek moleküler ağırlıktaki PLA polimeri ile kaplanmış ve kaplanmamış mermerler, reaksiyon odasında 7, 21, 35, 65 ve 90 gün zaman aralıklarında reaksiyona tutulmuşlardır. Örneklerde bu zaman dilimlerinde oluşan alçı taşı miktarları ve kalınlıkları Ek Tablo 4 de verilmekte ve Şekil 29da gösterilmektedir. Şekil 29 de görüldüğü gibi mermer yüzeylerinde koruyucu olarak kullanılan yüksek moleküler ağırlığa sahip PLA polimeri kükürt dioksitin etkisini azaltmaktadır. Bu koruyuculuk etkisi reaksiyon süresi boyunca (90 gün) azalmasına rağmen devam etmektedir (Şekil 30).

Yüksek moleküler ağırlığa sahip PLA kaplı mermer örneklerinde SO₂-mermer reaksiyonunun hız sabitleri ve SO₂ gazının kuru depolanma hızları Tablo 5 verilmektedir. Tablo 5 den görüldüğü gibi PLA kaplı mermer yüzeylerinde depolanma hızı ve buna bağlı olarak reaksiyon hızı kaplanmamış örneklerden daha azdır. Bu sonuçlar, yüksek molekül ağırlına sahip PLA polimerlerin mermer yüzeylerinde koruyucu bir film olarak kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 29. PLA ve PHB polimerleri ile kaplanmış ve kaplanmamış mermerlerde oluşan alçı taşı kalınlıkları



Şekil 30. PLA polimerleri ile kaplanmış mermerlerde % koruma faktörü (b).

Tablo 5. Yüksek moleküler ağırlığa sahip PLA kaplanmış ve kaplanmamış mermer yüzeylerinde 90 gün sonunda, reaksiyon hızı, hız sabiti ve SO₂ gazının kuru depolanma hızları

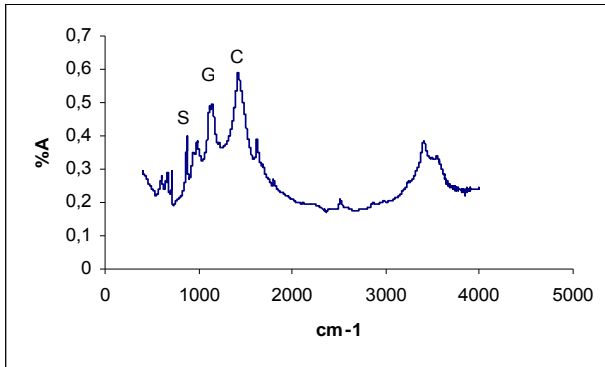
Örnek	Reaksiyon Hızı (cm saat ⁻¹) x 10 ⁻⁶	Hız Sabiti	Depolanma Hızı (cm/saniye)
Kaplanmamış	2,37	108,65	0,026
PLA kaplanmış	0,89	40,73	0,009

IR ile yapılan analizlerde, PLA polimeri ile kaplanmış mermer yüzeylerinde $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oluşumu tespit edilemiştir. Bu sonuç, oluşan sülfatlanma ürünlerinin polimer yüzeyinde henüz oluşmadığını, fakat IC analizlerinde gözlenen sülfat miktarları göz önüne alındığında bu ürünlerin polimer filmi ile mermer ara yüzeyinde oluştuğunu göstermektedir. (Tablo 6, Şekil 31) .

Tablo 6. SO_2 ile 7,21,35,65 ve 90 gün reaksiyona girmiş PLA kaplanmış ve kaplanmamış mermer örneklerinin yüzeyinde oluşan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ miktarlarının IR analiz sonuçları ve IC ile tespit edilen toplam sülfat miktarı

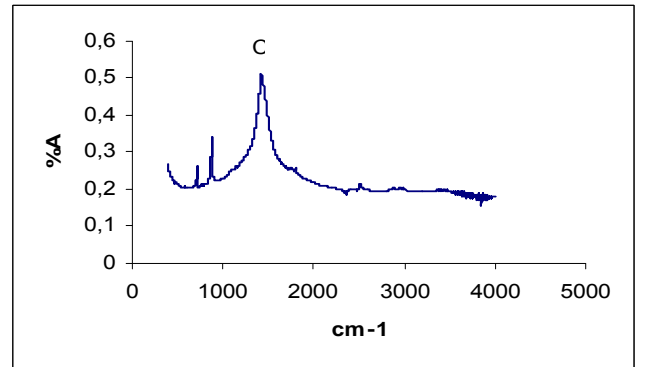
Örnek	A_{CaSO_3}	A_{CaSO_4}	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mg)	$\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mg)	Toplam SO_4 (mg)
PLA Kaplanmış (7 gün)	--	--	--	--	1,48
PLA Kaplanmış (21 gün)	--	--	--	--	2,60
PLA Kaplanmış (35 gün)	--	--	--	--	6,35
PLA Kaplanmış (65 gün)	--	--	--	--	10,21
PLA kaplanmış (90 gün)	--	--	--	--	16,68
Kaplanmamış (7 gün)	0,06	0,01	1,41	6,01	5,26
Kaplanmamış (21 gün)	0,02	0,13	17,73	2,03	11,39
Kaplanmamış (35 gün)	0,22	0,24	12,62	8,27	13,18
Kaplanmamış (65 gün)	0,11	0,21	43,72	16,46	36,62
Kaplanmamış (90 gün)	0,047	1,153	67,83	2,32	39,55

KAPLANMAMIŞ

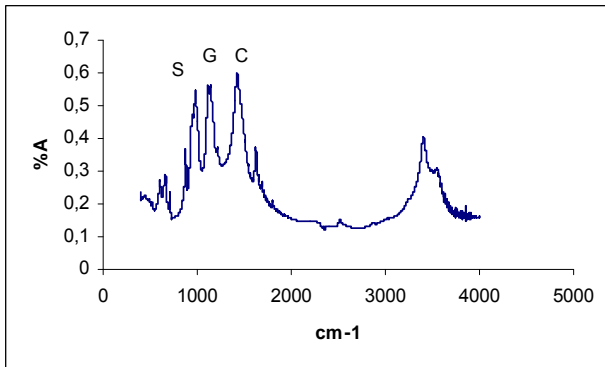


(21 Gün)

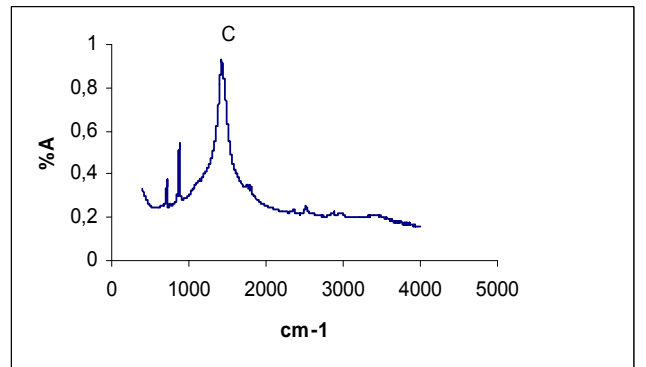
PLA KAPLANMIŞ



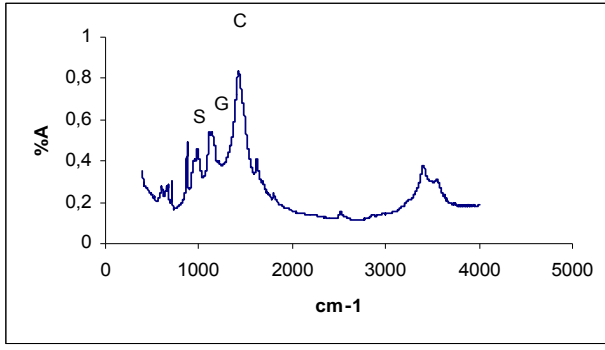
(21 Gün)



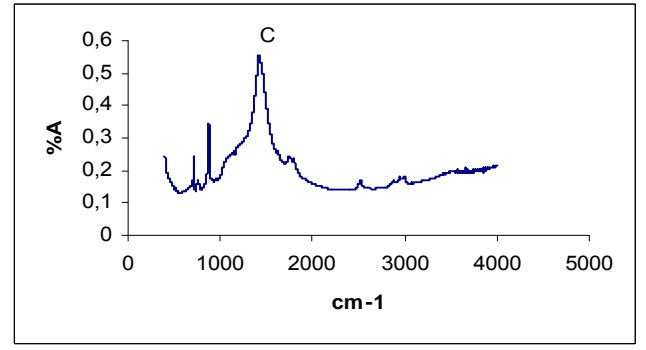
(35 Gün)



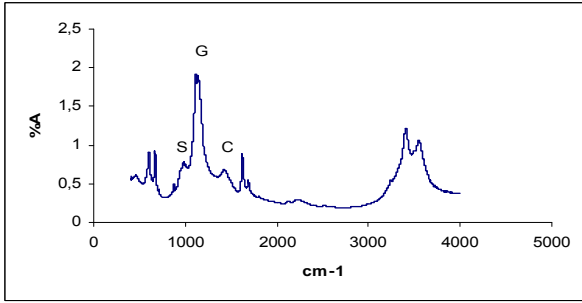
(35 Gün)



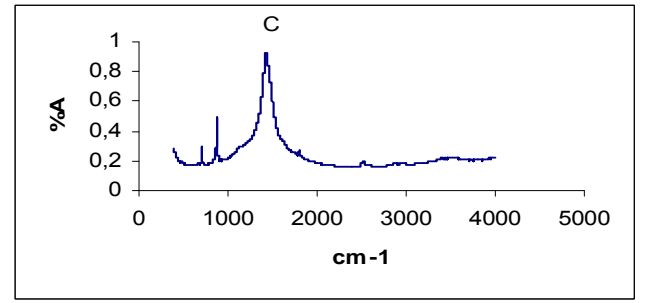
(65 Gün)



(65 Gün)



(90 Gün)



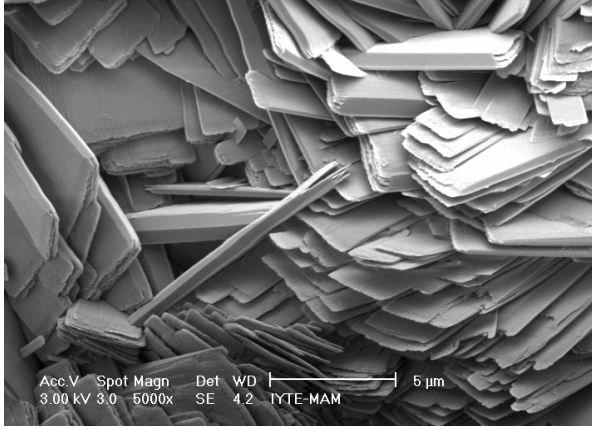
(90 Gün)

Şekil 31. Kaplanmamış ve PLA kaplanmış mermerlerin mermerlerin SO₂ ile 21, 35, 65 ve 90 gün reaksiyona girdikten sonraki IR spektrumları (C: CaCO₃, S: CaSO₃ . 0.5H₂O, G: CaSO₄ . 2H₂O)

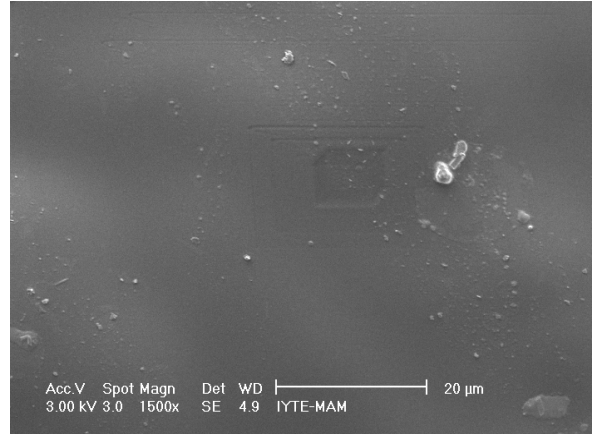
Yüksek moleküler ağırlığa sahip PLA kaplanmış ve kaplanmamış mermer yüzeylerinde oluşan sülfatlanma ürünleri, polimer filmde meydana gelen bozulmalar ve alçı taşının mermer yüzeylerinde nasıl ilerlediği SEM analizleri ile de tespit edilmiştir.

Polimer kaplı olmayan mermer yüzeylerinde sülfatlanma ürünlerinin tüm yüzeyde oluştuğu (CaSO₄ . 2 H₂O ve CaSO₃ . 2 H₂O) gözlenmiştir (Şekil 32).

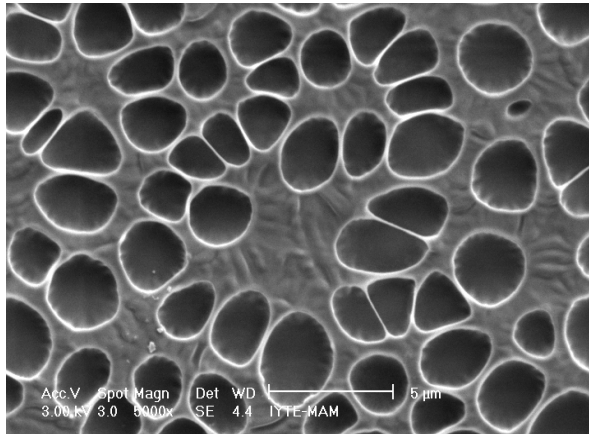
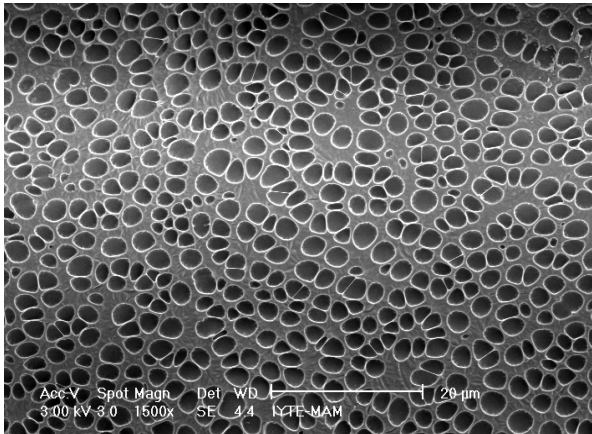
Mermerlerin PLA polimeri ile homojen bir şekilde kaplandığı ve yüzeylerinde çatlakların oluşmadığı gözükmemektedir (Şekil 33 a). Polimer filminin yüzeyinde, SO₂ ile olan reaksiyon sonucunda polimer filmde oyuklar oluşmaya başlamıştır (Şekil 33 b,c). Bu oluşum zamanla artmış ve gözlenen oyukların sahip olduğu alanlar artmıştır (Şekil 33 d,e).

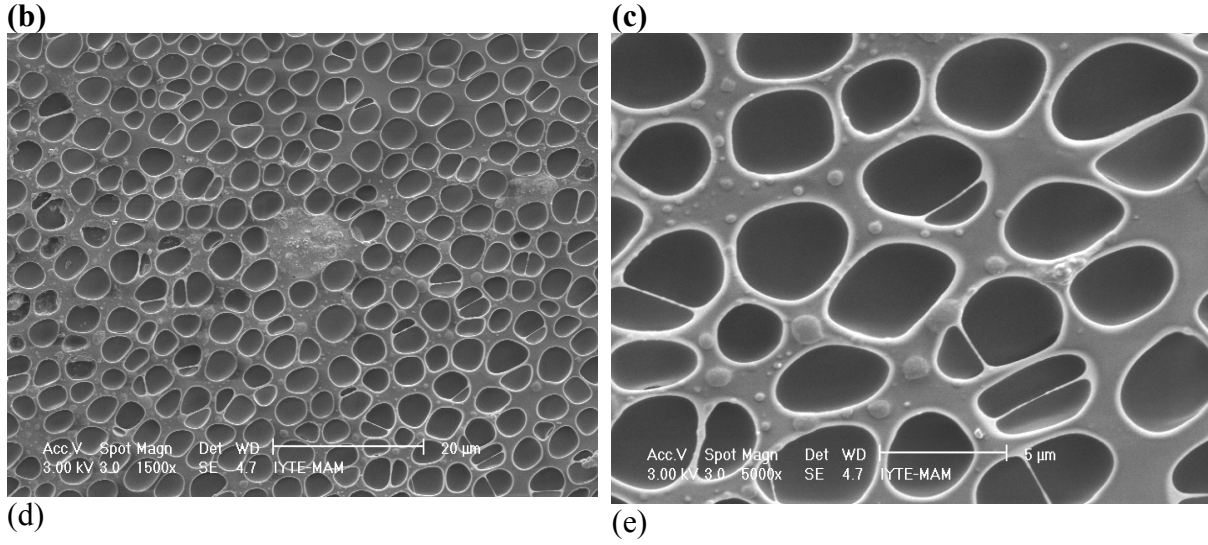


Şekil 32. Kaplanmamış mermer yüzeylerinin SO₂ ile olan (35 gün) reaksiyonu sonucu oluşan sülfatlanma ürünlerinin SEM görüntüleri



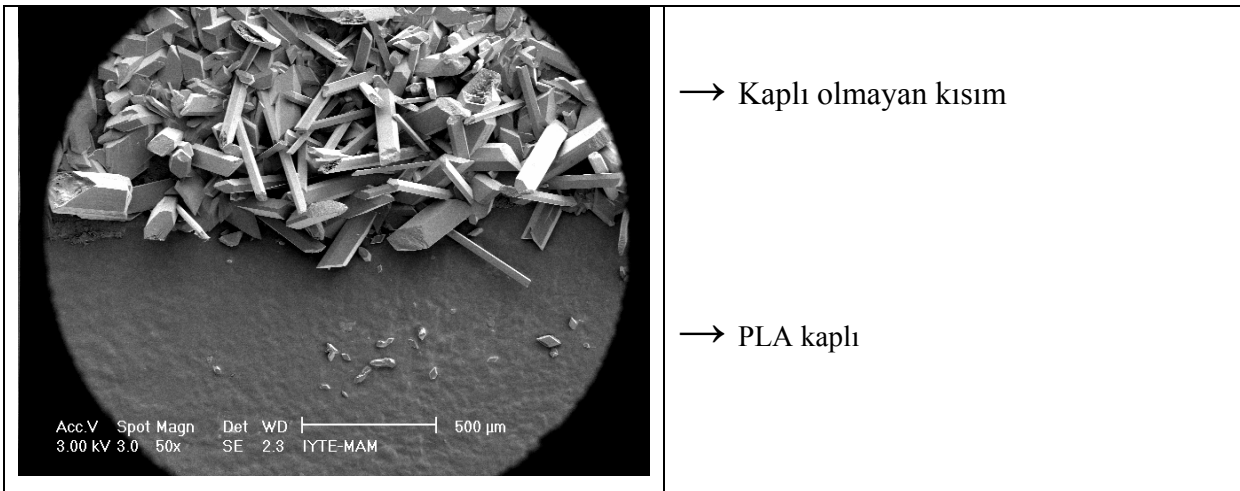
(a)





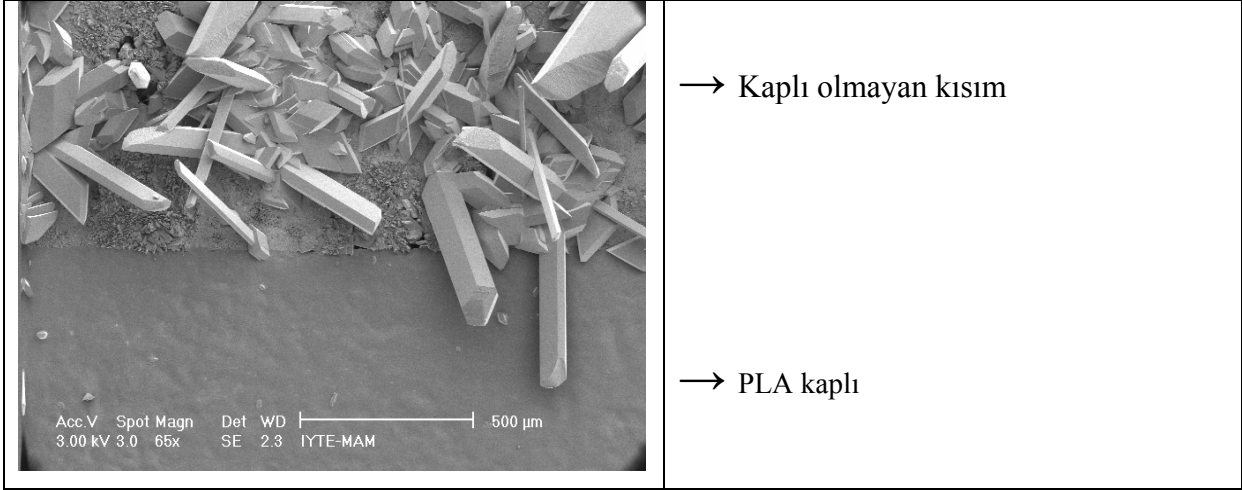
Şekil 33. PLA kaplı mermer yüzeylerinin SO₂ ile reaksiyona girmeden (a), 21 (b,c) ve 35 gün (d,e) reaksiyona girdikten sonraki SEM görüntüleri.

PLA polimerinin koruyucu etkisi, bir mermer blokun yarısı polimer ile kaplanarak da takip edilmiştir. Mermerin kaplı olmayan kısmında reaksiyonun ilk günlerinde alçı oluşumu tesbit edilirken, PLA ile kaplı olan kısmında tesbit edilememiştir (Şekil 34, 35). 90 günlük reaksiyon sonunda ise polimer filminin altında alçı kristallerinin oluşmaya başladığı ve yer yer polimer filminin üstündede gözükmeye başladığı tespit edilmiştir (Şekil 36). Yine aynı şekilde 90 günün sonunda polimer filminin yüzeyinde çatlakların oluştuğu ve filmin kabuklar şeklinde ayrıldığı görülmüştür (Şekil 36). Bu sonuçlardan, yüzey koruyucu olarak test edilen bio-bozunur polimerlerin içinde PLA polimerinin en etkili koruyucu olduğu söylenebilir.

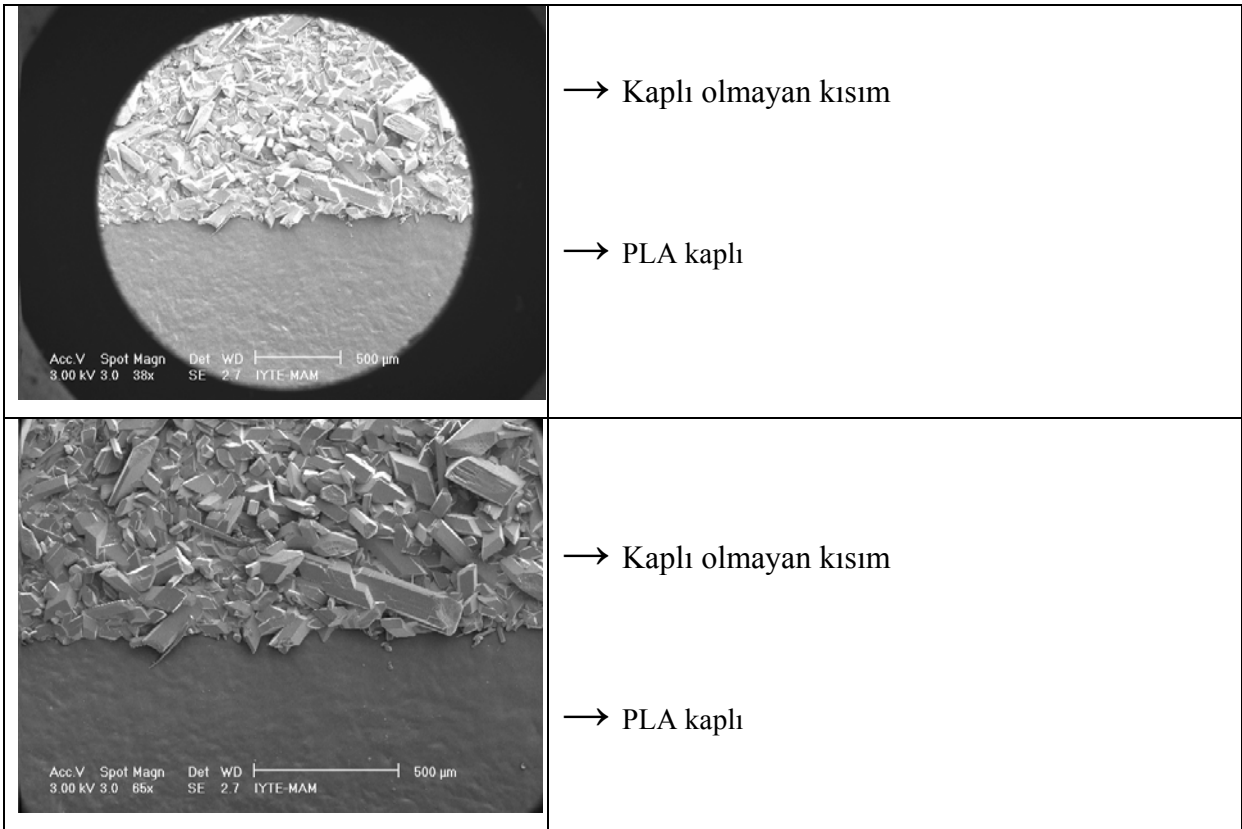


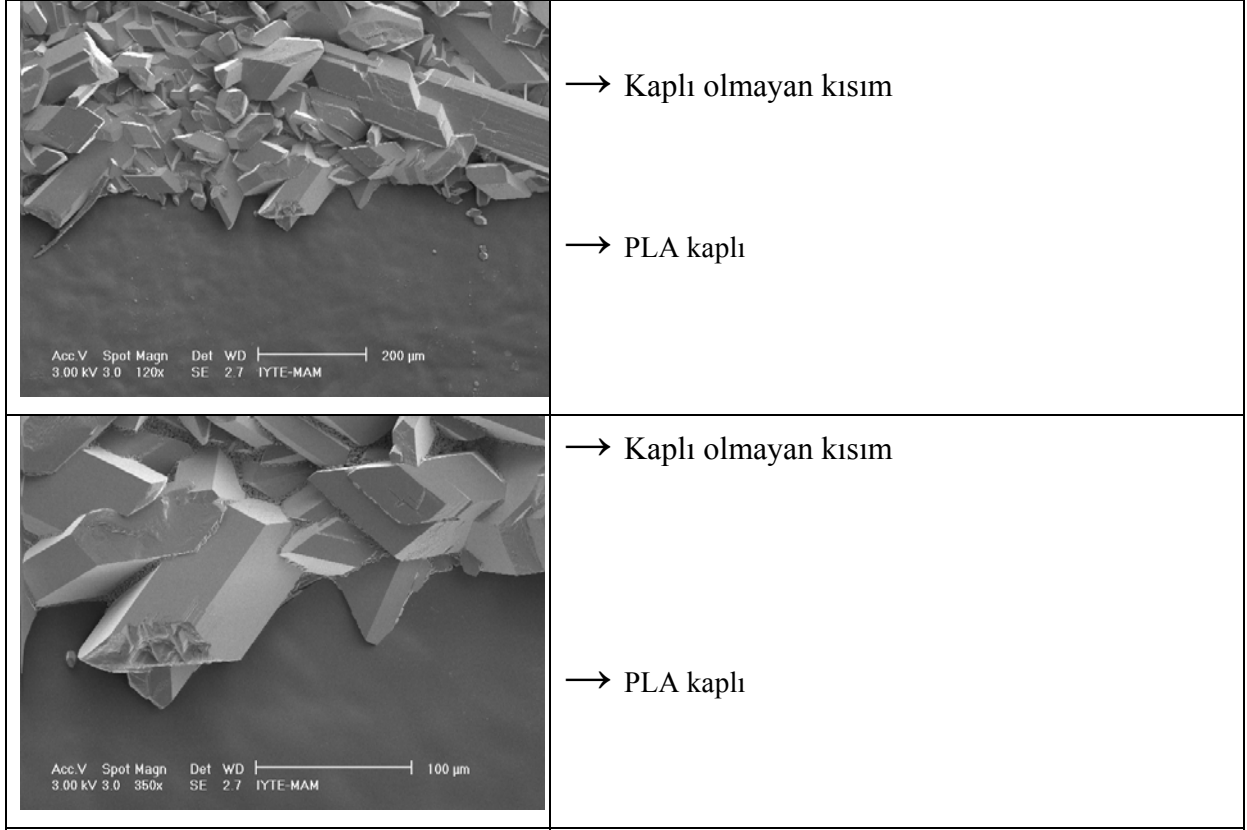
→ Kaplı olmayan kısım

→ PLA kaplı

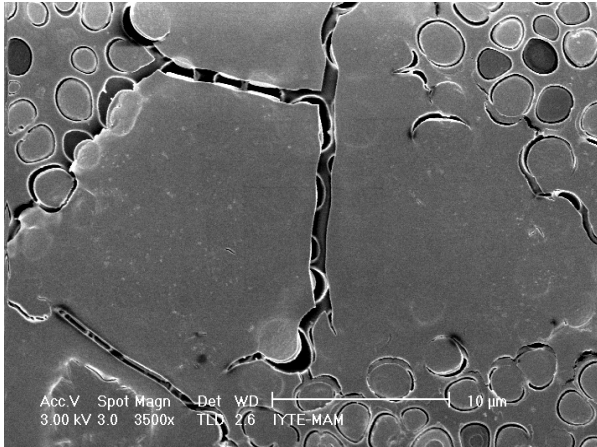


Şekil 34. Bir mermer blokun 65 gün SO₂ ile reaksiyona girdikten sonra, polimer kaplı olan ve olmayan kısımlarında gözlenen alçı oluşumlarının SEM görüntüleri

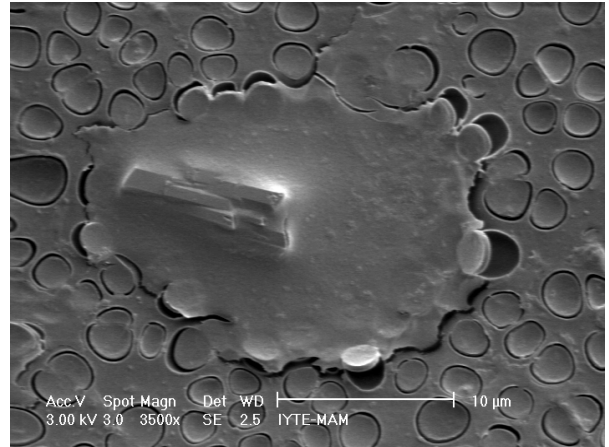




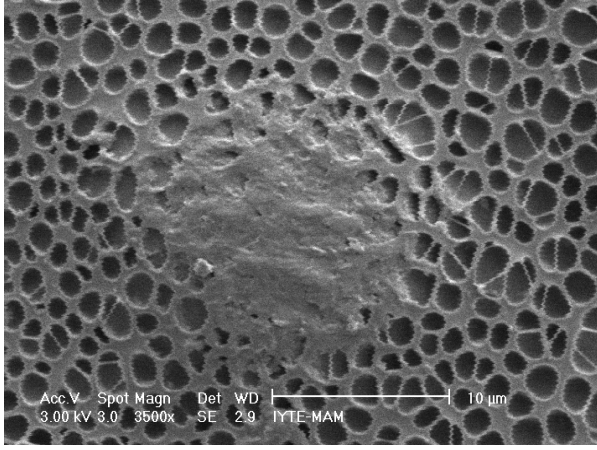
Şekil 35. Bir mermer bloğun 90 gün SO₂ ile reaksiyona girdikten sonra, polimer kaplı olan ve olmayan kısımlarında gözlenen alçı oluşumlarının SEM görüntüleri



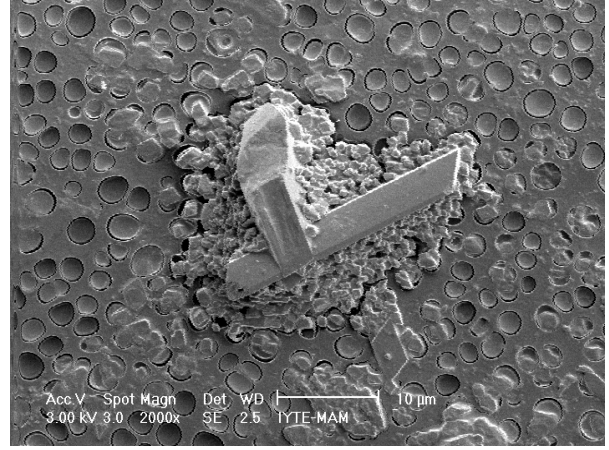
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 36. 90 gün SO₂ ile reaksiyona girdikten sonra PLA polimerinde gözlenen kabuk kalkma ve çatlama (a-c) ile yüzeyinde alçı oluşumunun (d) SEM görüntüleri

4. SONUÇLAR

Tarihi veya günümüz yapılarında kullanılan mermerler kükürt dioksit gazı içeren kirli havada daha hızlı bozulmaktadır. Bu hızlı bozulma, kükürt dioksit gazının mermeri oluşturan kalsit kristalleri ile reaksiyona girip onları alçıya dönüştürerek gerçekleşmektedir. Oluşan alçının çözünürlüğünün ve molar hacminin kalsitten daha büyük olması bozulmayı hızlandırmaktadır.

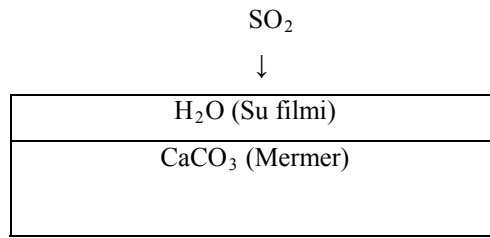
Mermerlerde alçı oluşum mekanizması gaz-likid-katı reaksiyonları ile açıklanabilir. Mermerin polimer ile kaplı olması bu reaksiyonu değiştirmemekle birlikte bazı farklılıklar

göstermektedir. Polimer ile kaplı olan ve kaplı olmayan mermer yüzeylerinde alçı oluşumunun nasıl geliştiğine ilişkin elde edilen bulgulardan aşağıdaki sonuçları çıkartmak mümkündür.

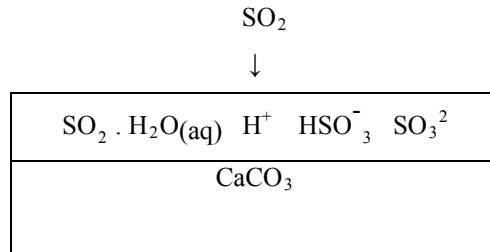
Polimer kaplı olmayan mermerlerde alçı oluşumu

Alçı taşı, SO_2 gazının mermer yüzeyinde bulunan su filmi içinde absorblanarak su filmi asidik hale getirmesi ($\text{pH} \cong 4$), mermeri oluşturan kalsit kristallerinin asidik su filminde çözünmesi, su filmde bulunan kalsiyum iyonlarının sülfite iyonları ile birleşerek çökmesi, sülfite iyonlarının oksijenle sulfata yükseltgenmesi ve kalsiyum iyonları ile birleşmesi sonucunda oluşmaktadır. Bu aşamalar aşağıda şematik olarak gösterilmektedir.

- %100 bağıl nem ortamında SO_2 gazının, mermer yüzeyinde bulunan su filmine difüzyonu

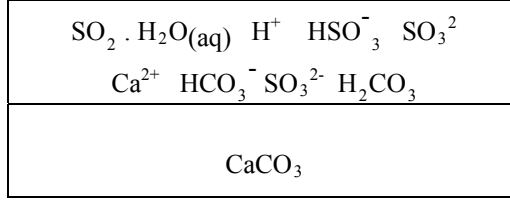


- SO_2 gazının su filmi içinde çözülmesi

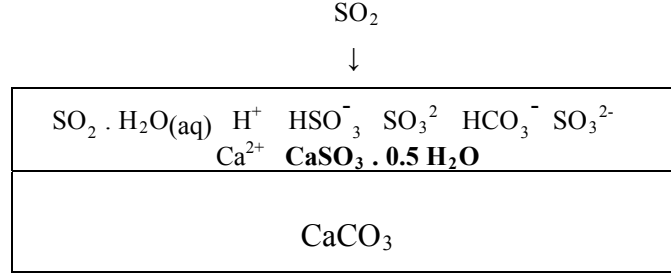


- Mermeri oluşturan kalsit kristallerinin su filmde çözünmesi

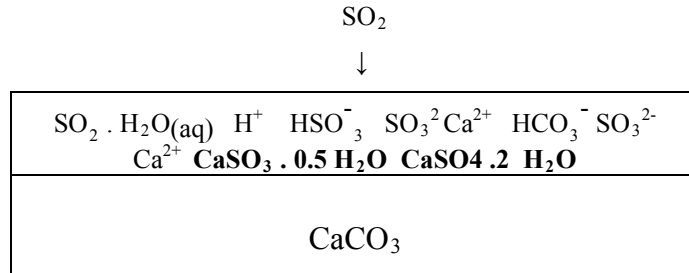




- $CaSO_3 \cdot 0.5 H_2O$ 'ın su filminde çökmesi ve çözünmesi



- Sülfite iyonlarının oksidasyonu sonucu oluşan sülfatın kalsiyum iyonları ile çökerek alçıyı oluşturması

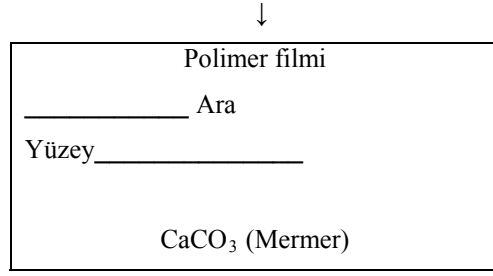


Polimer ile kaplı olan mermerlerde alçı oluşumu

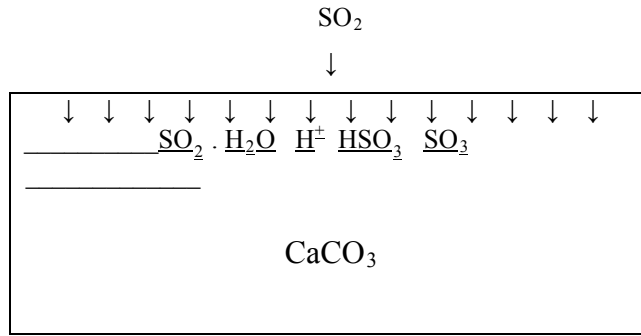
Mermer yüzeyleri polimer filmi ile kaplı olduğunda, alçı oluşumu mermer-polimer arayüzeyinde oluşmakta ve daha sonra oluşan kristallerin büyümesi sonucunda polimer filmini parçalayarak yüzeyde görülmektedir. Polimer kaplı mermerlerde de alçı oluşumunun gaz-likid-katı reaksiyonları sonucunda oluştuğunu söylemek mümkündür. Bu reaksiyonların aşamaları aşağıda gösterilmektedir.

- SO_2 gazının ve su buharının gaz fazından, polimer yüzeyinde bulunan su filmine ve polimer – mermer ara yüzeyine difüzyonu

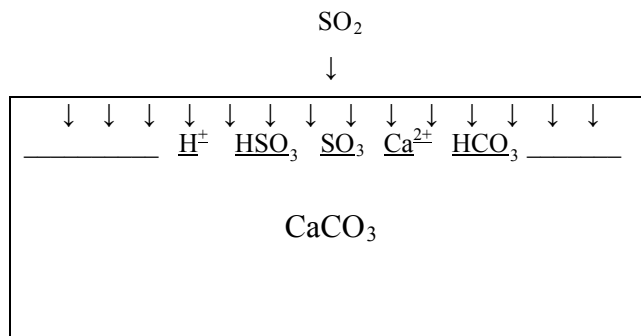




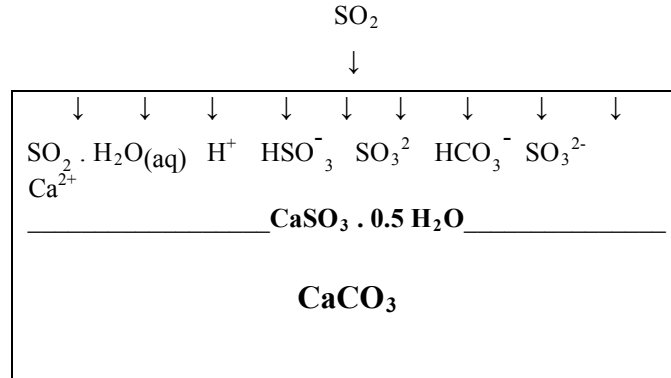
- SO₂ gazının polimer yüzeyinde ve polimer – mermer ara yüzeyinde oluşan su filmi içinde çözülmesi



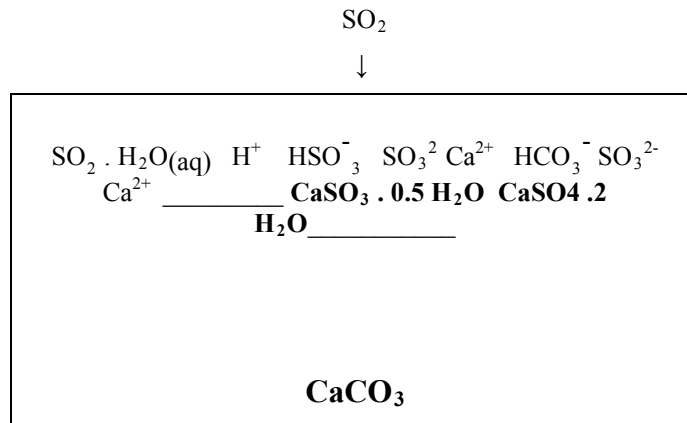
- Kalsit kristallerinin polimer – mermer ara yüzeyinde oluşan su filmi içinde çözünmesi ve polimer filminin bozulmaya başlaması



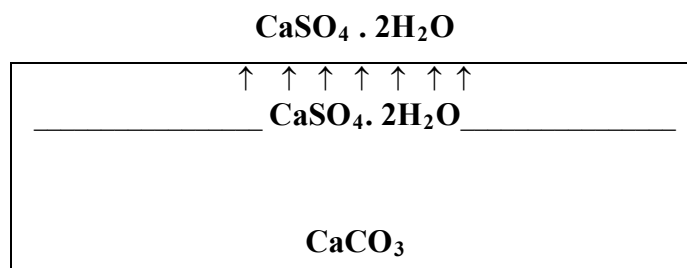
- $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ ' ın polimer – mermer ara yüzeyinde çökmesi ve çözünmesi



- Sülfite iyonlarının oksidasyonu sonucu oluşan sulfatın kalsiyum iyonları ile çökmesi sonucunda alçı oluşumu



- Alçı kristallerinin büyüyerek polimer filminin üstünde oluşması



Bio-Bozunur polimerlerin alçı oluşumuna etkileri

Bu çalışmada Zein, polyhydroxybutyrate ve polylactic acidin yüzey koruyucu olarak alçı oluşumuna etkileri laboratuvar koşullarında test örnekleri ile karşılaştırılarak incelenmiştir. Elde edilen bulgulardan aşağıdaki sonuçları çıkartmak mümkündür. Bunlar;

- Zein polimeri ile kaplı mermer örneklerinde alçı oluşumu kaplanmamış örneklerden daha hızlı gerçekleşmiştir. Bu, zein polimerinin kükürt dioksit gazını ve su buharını polimer kaplı olmayan örneklerden daha fazla absorblaması ile açıklanabilir. Bu sonuç zein polimerinin yüzey koruyucu olarak mermer yüzeylerinde kullanılamayacağını göstermektedir.
- Düşük molekül ağırlığına sahip polylactic asit ve polyhydroxybutyrate polimerleri SO₂ gazının mermer yüzeyindeki etkisini azaltmaktadır. Bu azalma polimer filminin bozunmasına bağlı olarak değişmektedir. Reaksiyon süresi arttıkça polimer bozulmakta ve etkisi azalmaktadır.
- PLA polimeri, kükürt dioksitin etkisine karşı PHB polimerinden daha dayanıklıdır.
- Yüksek molekül ağırlığına sahip polylactic asit, düşük molekül ağırlığına sahip polylactic asitten daha fazla koruyucu etki göstermektedir. Bu etki bu polimerin daha geç sürede bozunmaya başlaması ile açıklanabilir.
- PLA polimerinin ve PHB polimerlerinin, geriye dönüşür ve yeni müdahalelere olanak tanıma özelliklerine sahip olmasından dolayı, tarihi mermer yüzeylerinin kirli havada bulunan SO₂ gazına karşı yüzey koruyucu olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Ancak, laboratuvar koşullarında yapılan bu çalışmanın kirli şehir atmosferinde de yapılması gereklidir.

REFERANSLAR

ALTWICKER R.E., Kleinstreuer C., Sulfur Dioxide Absorption, Oxidation and Oxidation Inhibition in Falling Drops: An Experimental/Modelling Approach, Heterogeneous Atmospheric Chemistry, Geophysical Monograph, American Geophysical Union, Washington D.C, (1982), pp.178-186.

AMOROSSA G.G., Fassina V., Stone decay and conservation – Atmospheric pollution, cleaning consolidation and protection, Materials Science Monographs, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, (1983), pp. 256.

ALESSANDRINI G., Toniola L., Antonioli A., Silvestro A.D., Piacenti F., Ponticelli S.R, Formica L., On the Cleaning of Deteriorated Stone Minerals, Conservation of Stone and Other materials, Proceedings of the international RILEM/UNESCO Congress, (1993), pp.503-511.

ATLAS R. M., Chowdhury A.N., Gauri K. L., Microbial calcification of gypsum-rock and sulfated marble, Studies in conservation, 33, 149-153, (1988)

AUSSET P., Crovisier J.L, Monte M.D., Furlan V., Girardet F., Hammecker C., Jeannette D.L., Experimental Study of Limestone and Sandstone Sulphation in Polluted Realistic Conditions: the Lausanne Atmospheric Simulation Chamber (LASC), Atmospheric Environment, 30, 3197-3207, (1996).

BARRIE L.A., An Improved Model of Reversible SO₂ Washout by Rain, Atmospheric Environment, 12, 407-412, (1978).

BEILKE S., Lamb., Remarks on the Rate of Formation of bisulfite ions in Aqueous Solution, American Institute Chemical Engineering Journal, 21, 402-404, (1975)

BÖKE H, Göktürk H., Caner – Saltık E.N., Demirci Ş., Effect of Airborne Particles on SO₂ – Calcite Reaction, Applied Surface Science, 140, 70-82, (1999)

BÖKE H., Göktürk H., Caner – Saltık E.N., Effect of Some Surfactants on SO₂-Marble Reaction, Materials Letters, 57, 935-939, (2002).

BÖKE H., Gauri K.L., Reducing Marble-SO₂ Reaction Rate by the Application of Certain Surfactants, Water Air and Soil Pollution, 142, 59-70, (2003).

BÖKE H., Akkurt S., Özdemir S., Göktürk E.H.Caner-Saltık E.N., Quantification of CaCO₃ – CaSO₃ . 0.5 H₂O – CaSO₄ . 2 H₂O Mixtures by FTIR Analysis and Its ANN Model, Materials Letters, 58, 723-726, (2004).

CANER, E.N., Göktürk, H., Türkmenoğlu, A.G., Eseller, G., Effects of Air Pollution on the Monuments in Ankara, Case Study: Temple of Augustus, *Durability of Building Materials*, 5, 463-473, (1989).

CHEN C. C., Chueh J. Y., Tseng H., Huang H. M., Lee S. Y., "Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends", *Biomaterials*, 24, 1167, (2003).

CHENG J.R., Hwu R., Kim J.T., Leu S.M., Deterioration of Marble Structures, *Analytical Chemistry*, 59, 104-106, (1987).

CIMITAN L, Rossi P.P., Torraco G., Accelerated Sulphation of Calcareous Materials in a Climatic Chamber: Effect of Protective Coatings and Inhibitors, *Proceedings of the 3rd International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Venedik İtalya*, (1994) pp. 233-239.

CUQ B., Gontard N., and Guilbert S., "Proteins as Agricultural Polymers for Packaging Production", *The American Association of Cereal Chemists*, 75, No. 1, (1998).

DEAN A.H., Hobbs P.V., Oxidation of Sulfur Dioxide in Aqueous Systems with Particular Reference to the Atmosphere, *Atmospheric Environment*, 12, 241-253, (1978).

ELFVING P., Panas I., Lindqvist O., Model Study of the First Steps in the Deterioration of Calcareous Stone I. Initial Surface Sulphite Formation on Calcite, *Applied Surface Science*, 74, 91-98, (1994)

ELFVING P., Johannson L.G., Lindquist, A study of the Sulphation of Silane-Treated Sandstone, *Studies in Conservation*, 39, 199-209, (1994).

GADSDEN J.A., *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*, Sussex: Butterworth, 1975.

GARLAND J.A., Dry and Wet Removal of Sulphur from the Atmosphere, *Atmospheric Environment*, 12, 349-362, (1978).

GAURI K.Lal, Bandyopadhyay J.K., Carbonate Stone, Chemical Behavior, Durability and Conservation, JohnWiley & Sons, New York, (1999), Pp. 284.

GAURI K.L, Popli R., Sarma A.C., Effect of relative humidity and grain size on the reaction rates of marble at high concentration of SO₂, Durability of Building Materials, 1, 209-216, (1982/1983).

GAURI K.L., Kulshreshtha N.P., Punuru A.R., Chowdhury A., Rate of Decay of Marble in Laboratory and Outdoor Exposure, Journal of Materials in Civil Engineering, 1, 73-83, (1989).

GAURI K.L., Doderer G.C., Limscomp N.T., Sarma A.C., Reactivity of treated and untreated Marble Specimens in an SO₂ Atmosphere, Studies in Conservation, 18, 25-35, (1973).

GOKTURK H., Volkan S, Kahveci S., Sulfation Mechanisms of Travertines: Effects of of SO₂ concentration, Relative Humidity and Temperature, Conservation of Stone and Other Materials, RILEM, Paris-Fransa, (1993), pp:83-90.

GUIDOBALDI F., MecchiA.M., Corrosion of Ancient Marble Monuments by Rain: Evaluation of Pre-Industrial Recession Rates by Laboratory Simulations, Atmospheric Environment, 27 B, 339-351, (1993).

HALES J.M., Wet Removal of Sulphur Compounds from the Atmosphere, Atmospheric Environment, 12, 389-399, (1967).

HENRIKSEN H., Dry Deposition on Stone Surfaces, 3rd International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Italya-Venedik, (1994) pp:189-193.

JIMENEZ S.C., Deposition of Airborne Organic Pollutants on Historic Buildings, Atmospheric Environment, 27 B, 77-85, (1993).

JOHANSSON L.G., Lindquist O., Mangio R.E., Corrosion of Calcareous Stones in Humid Air Containing SO₂ and NO₂, Durability of Building Materials, 5, 439-449, (1988).

JUDEIKIS H.S., Siegel S., Particle-Catalyzed Oxidation of Atmospheric Pollutants, *Atmospheric Environment*, 7, 619-631, (1973).

KOZLOWSKI R., Tokarz M., Persson M., Gypstop –A Novel Protective Treatment, 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Portekiz-Lizbon, (1992) pp:1187-1196.

KULSHRESHTHA N.P., Punuru A.R., Gauri K.L., Kinetics of Reaction of SO₂ with Marble, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 1, 60-72, (1989).

LAI H. M., and Padua G.W., “Properties and Microstructure of Plasticized Zein Films”, *Cereal Chemistry*, 74(6), 771, (1997).

PETERSON K., Nielsen P. V., and Olsen M. B., “Physical and Mechanical Properties of Biobased Materials – Starch, Polylactate and Polyhydroxybutyrate”, *Starch/Stärke*, 53, 356, (2001).

RAJU K., Atkinson G., The Thermodynamics of Scale Mineral Solubilities: 3. Calcium Sulfate in Aqueous NaCl, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 35, 361-367, (1990).

REDDY C.S.K., Ghai R., Rashmi, Kalia V.C., “Polyhydroxyalkanoates: an overview”, *Bioresource Technology*, 87, 137, (2003).

SABBIONI C., Zappia G., GOBBI G., Pauri M.G., Deterioration of Ancient and Modern Buildings Materials due to Environmental Factors, III International Congress on Structural Repair and Maintenance of Historical Buildings, (1993), pp.235-242.

SADA E., Kumazava H., Hashizuma I., Nishimura H., Absorption of Dilute SO₂ into Aqueous Slurries of CaSO₃, *Chemical Engineering Science*, 37, 361-367, (1982).

SCOTT W.D., The Formation of Sulphate in Water Droplets, *Journal of Atmospheric Science*, 24, 54-57, (1978).

SERRA M., STRACE G., Study of the Reactions Between Gaseous Sulphur Dioxide and Calcium Carbonate, *Rilem*, 1, 3-7, (1978).

SHUKLA R., Cheryan M., "Zein: the industrial protein from corn", *Industrial Crops and Products*, 13, p. 171, (2001).

SKOULIKIDIS T.N., Beloyannis N., Inversion of Marble Sulfation – Reconversion of Gypsum Films into Calcite on the Surfaces of Monuments and Statues, *Studies in Conservation*, 29, 1733-1743, (1984).

STRIEGEL M.F. Guin E.B., Hallett K., Sandoval D., Swingle R., Knox K., Best F., Fornea S., Air Pollution, Coatings, and Cultural Resources, *Progress in Organic Coatings*, 48, 281-288, (2003).

THOMPSON M., Shelley J., Compton R.G., Viles H.A., Polymer Coatings to Passivate Calcite from Acid Attack: Polyacrylic Acid and Polyacrylonitrile, *Journal of Colloidal Interface Science*, 260, 204-210, (2003).

THOMPSON M., Wilkins S.J., Compton R.G., Viles H.A., Channel Flow Cell Studies on the Evaluation of Surface Pretreatments Using Phosphoric Acid or Polymaleic Acid for Calcite Stone Protection, *J. Colloid Interface Sci.* 259 (2003) 338-345.

ZAPPIA G., Sabbioni C., Gobbi G., Carbonaceous Aerosol on Marble and Limestone Monuments, *Journal of Aerosol Science*, 22, 581-584, (1991);

WEBER C.J., "Biobased Packaging Materials for the Food Industry: Status and Perspectives", *Food Biopack Project*, (2000)

EKLER

Tablo 1. 30 °C sıcaklıkta SO₂ tüpünde zamana göre tespit edilen ağırlık azalmaları

Gün	Ağırlık azalması (gram)
0	0
3	0.0369
7	0.061
11	0.0917
14	0.1116
18	0.1381
28	0.1942
39	0.271
52	0.3583
63	0.4304

Tablo 2. Zein kaplanmış ve kaplanmamış Mermer yüzeylerinde oluşan alçı taşının miktarı ve kalınlıkları

Örnek	Boy (cm)	En (cm)	Kalınlık (cm)	Alan (cm ²)	ppm.SO ₄	Alçı (gr) x10 ⁻⁴	Alçı Kalınlık (µm)
Kaplanmamış (3 gün)	2.81	1.71	0.22	11.60	3.23	1.45	0.09

Kaplanmamış (7 gün)	2.90	1.48	0.22	10.51	29.74	13.33	0.94
Kaplanmamış (14 gün)	2.86	1.68	0.23	11.74	122.62	54.94	3.47
Kaplanmamış (21 gün)	2.91	1.70	0.21	11.83	180.87	81.05	5.08
Kaplanmamış (35 gün)	2.84	1.51	0.24	10.60	441.58	197.87	13.84
Zein Kaplı (3 gün)	2.79	1.67	0.23	11.39	10.79	4.84	0.32
Zein Kaplı (7 gün)	2.86	1.76	0.22	12.11	31.29	14.02	0.86
Zein Kaplı (14 gün)	2.78	1.44	0.24	9.97	158.70	71.11	5.29
Zein Kaplı (21 gün)	2.88	1.47	0.24	10.52	267.76	119.98	8.45
Zein Kaplı (35 gün)	2.80	1.46	0.24	10.20	465.92	208.77	15.18

Tablo 3. PHB ve PLA kaplanmış ve kaplanmamış mermer yüzeylerinde oluşan alçı taşının miktarı ve kalınlıkları

Örnek	Boy (cm)	En (cm)	Kalınlık (cm)	Alan (cm ²)	ppm.SO ₄	Alçı(gr) x10 ⁻⁴	Alçı Kalınlık (µm)
Kaplanmamış(3 Gün)	2.75	1.69	0.20	11.06	19.38	8.68	0.58
Kaplanmamış(13 Gün)	2.77	1.63	0.25	11.22	80.57	35.85	2.37
Kaplanmamış(21 Gün)	2.72	1.64	0.20	10.63	175.77	78.76	5.50
Kaplanmamış(35 Gün)	2.60	1.50	0.20	9.44	202.23	90.62	7.1
Kaplanmamış(50 Gün)	2.70	1.50	0.17	9.53	477.55	213.98	16.7
Kaplanmamış(85 Gün)	2.68	1.64	0.20	10.55	868.86	389.32	27.4
PHB kaplı (3 Gün)	2.77	1.49	0.22	10.13	13.61	6.1	0.45
PHB kaplı (13Gün)	2.88	1.66	0.20	11.36	26.94	12.07	0.79
PHB kaplı (21 Gün)	2.85	1.37	0.22	9.71	51.92	23.27	1.78
PHB kaplı (35 Gün)	2.64	1.67	0.20	10.47	102.03	45.72	3.24
PHB kaplı (50 Gün)	2.73	1.71	0.21	11.18	244.55	109.58	7.27
PHB kaplı (85 Gün)	2.80	1.59	0.24	11.05	861.88	386.20	25.92
PLA Kaplı (3 Gün)	2.62	1.64	0.18	10.09	2.76	1.24	0.09
PLA Kaplı (13 Gün)	2.72	1.68	0.19	10.78	19.09	8.55	0.59
PLA Kaplı (21 Gün)	2.74	1.64	0.24	11.05	23.13	10.36	0.70
PLA Kaplı (35 Gün)	2.75	1.60	0.23	10.80	66.62	29.85	2.05
PLA Kaplı (50 Gün)	2.70	1.66	0.17	10.44	169.87	76.12	5.41
PLA Kaplı (85 Gün)	2.78	1.48	0.28	10.60	471.96	211.48	14.79

Tablo 4. Yüksek molekül ağırlığına sahip PLA ile kaplanmış ve kaplanmamış mermer yüzeylerinde oluşan alçı taşının miktarı ve kalınlıkları

Örnek	Boy (cm)	En (cm)	Kalınlık (cm)	Alan (cm ²)	ppm.SO ₄	Alçı(gr) x10 ⁻⁴	Alçı Kalınlık (µm)
Kaplanmamış (7 Gün)	2.81	1.46	0.19	9.84	210.33	94.25	7.11
Kaplanmamış (21 Gün)	2.93	1.58	0.22	11.26	4.55.75	204.22	13.45
Kaplanmamış(35 Gün)	2.95	1.52	0.23	10.99	527.26	236.26	15.93
Kaplanmamış(65 Gün)	2.90	1.59	0.20	11.01	1464.70	656.31	44.18
Kaplanmamış(90 Gün)	2.89	1.53	0.21	10.66	1581.90	708.83	49.31
PLA Kaplı (7 Gün)	2.79	1.44	0.21	9.84	59.06	26.47	1.99
PLA Kaplı (21 Gün)	2.69	1.52	0.16	9.53	103.905	46.56	3.62
PLA Kaplı (35 Gün)	2.80	1.49	0.25	10.48	254.155	113.88	8.06
PLA Kaplı (65 Gün)	2.92	1.47	0.19	10.25	408.36	182.98	13.24
PLA Kaplı (90 Gün)	2.93	1.58	0.23	11.35	667.32	299.02	19.54

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 104M564
Proje Başlığı: Tarihi Yapılarda Mermer Yüzeylerinin Bio-Bozunur Polimer ile Korunması
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof. Dr. Hasan Böke (Yürütücü) Y. Lis. Öğr. (Arş. Gör.) Yılmaz Ocak (Araştırmacı) Yrd. Doç. Dr. Aysun Çakan Sofuoğlu (Araştırmacı) Doç. Dr. Funda Tihminlioğlu (Araştırmacı) Prof. Dr. Başak İpekoğlu (Araştırmacı)
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü 35430 Urla/İzmir

Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:

İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Araştırma Merkezi 3540 Urla/İzmir

Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1 Temmuz 2005 - 1 Temmuz 2007

Öz (en çok 70 kelime)

Kirli havada bulunan kükürt dioksit gazı tarihi yapılarda kullanılmış olan mermerlerin bozulmasını hızlandırmaktadır. Bu çalışmada, bazı bio-bozunur polimerlerin mermer yüzeylerinde koruyucu olarak kullanılıp kullanılmayacağı araştırılmıştır. Çalışma laboratuvar koşullarında kurulan gaz odasında, mermer plakalar ve yüzey koruyucu olarak polylactide, polyhydroxybutyrate, zein gibi bio polimerler kullanılarak yürütülmüştür. Polimer kaplanmış ve kaplanmamış mermer yüzeylerinde kükürt dioksitin etkisi ile oluşan ürünlerin mineralojik yapıları, miktarları ve bozulmanın nasıl ilerlediği FT-IR, IC ve SEM-EDS kullanılarak belirlenmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda, polylactide ve polyhydroxybutyrate polimerlerinin hava kirliliğinin etkisini azaltıkları görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Hava Kirliliği, Mermer, Alçı, Bio-Bozunur Polimerler, Koruma

Projeden Yapılan Yayınlar:

Kuzey Kıbrıs'da (19-24 Şubat 2007) yapılan "International Conference on Environment: Survival and Sustainability" adlı sempozyuma "Protection of Marble using Biodegradable Polymers" adlı çalışma gönderilmiştir. Çalışma sunuş için kabul edilmiş ve 19-24 Şubat tarihleri arasında sunulmuştur. Çalışma yayınlanacaktır

ÖNSÖZ

Artan hava kirliliğinin küresel iklim değişikliğine yol açması, tüm dünya ülkelerinin sahip olduğu en büyük çevre sorununu oluşturmaktadır. İklim değişikliği, mevcut olan ekolojik dengeleri olumsuz yönde etkilemekte ve tüm canlı varlıkların yaşamını tehdit etmektedir. Hava kirliliği aynı zamanda oluşturduğu olumsuz çevre koşulları ile sahip olduğumuz kültür varlıklarının bozulma süreçlerini hızlandırmaktadır. Bu bozulma, en fazla kalkerli taşlardan yapılmış (mermer, traverten, v.b) anıtlarda ve eserlerde gözlenmektedir.

Kirli havada bulunan kükürt dioksit gazı, kalkerli taşları oluşturan kalsiyum karbonatı alçı taşına dönüştürmektedir. Alçı taşının sudaki çözünürlüğünün ve sahip olduğu hacmin kalsit kristallerinden daha büyük olması kalkerli taşların bozulmasını hızlandırmaktadır. Bu nedenle alçı taşı oluşum mekanizması, buna etki eden koşullar ve taş yüzeylerin korunmasına yönelik birçok çalışma yapılmıştır. Korumaya ilişkin yapılan çalışmaların büyük bir kısmını, polimerlerin taş yüzeylerinde koruyucu olarak kullanılmasına yönelik olmuştur. Elde edilen sonuçlardan, kullanılan polimerlerin bozulmayı önleyemediği hatta bazılarının hızlandırdığı tespit edilmiştir.

Son yıllarda özellikle tıp alanında kullanılan bio bozunur polimerler, gerek geriye dönüşür olması gerekse başka müdahalelere olanak tanınması açısından korumada kullanılacak malzemelerde aranılan en temel özelliklere sahiptir. Bu çalışmada, bazı bio-bozunur polimerlerin alçı taşı oluşumuna etkileri araştırılmıştır. Çalışma sonucunda, yüzey koruyucu olarak kullanılan bazı bio-bozunur polimerlerin alçı taşı oluşumunu kendileri bozunmaya uğrayana kadar geçen süreler içinde azaltıkları tespit edilmiştir.

Kültür varlıklarımız, olumsuz çevre koşullarının ve bilinçsizce yapılan uygulamaların etkisi ile sahip oldukları niteliklerini yitirmektedir. Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK), sahip olduğumuz kültür varlıklarını korumaya yönelik olarak yürüttüğümüz bu çalışmayı desteklemiştir. Proje ekibi olarak verdiği bu destekten dolayı TÜBİTAK' a teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ	viii
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Hava Kirliliği	2
1.2. Kalkerli Taşlarda Alçı Oluşumu	3
1.3. Alçı Oluşumu Sonucunda Gözlenen Bozulmalar	5
1.4. Kalkerli Taşların Hava Kirliliğinden Korunması.....	6
1.5. Biyo-Bozunur Polimerler.....	8
1.6. Çalışmanın Amacı.....	9
2. DENEYSEL YÖNTEMLER VE HESAPLAMA.....	10
2.1. Mermer Örneklerin Hazırlanması.....	10
2.2. Biyo-Bozunur Polimerlerin Hazırlanması.....	10
2.3. Mermer Yüzeylerin Polimerler ile Kaplanması.....	11
2.4. DeneYlerin Yürütüldüğü Sistem.....	12
2.5. Deney Süreleri	14
2.6. SO ₂ – Mermer Reaksiyonu Sonucu Oluşan Toplam Sülfatın Belirlenmesi	14
2.7. FT-IR Analizleri.....	16
2.8. Morfolojik ve Mikroyapısal Analizler.....	18
2.9. Mermer - SO ₂ reaksiyonu sonucu oluşan CaSO ₄ .2H ₂ O miktarının ve kalınlığının belirlenmesi	18
2.10. Polimerlerin % Koruma Faktörlerinin Belirlenmesi.....	19

2.11. Mermer- SO ₂ Reaksiyonunun Hız Sabiti ve SO ₂ Gazının Kuru Depolanma Hızlarının Belirlenmesi	20
2.12. Mermer - SO ₂ Reaksiyonu Sonucu Oluşan CaSO ₃ . 0.5 H ₂ O ve CaSO ₄ .2H ₂ O Miktarlarının Belirlenmesi.....	21
3. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	24
3.1. SO ₂ -Mermer Reaksiyonuna Zein Polimerinin Etkisi	24
3.2. SO ₂ -Mermer Reaksiyonuna Polylactic Asid ve Polyhydroxybutyrate'in etkisi.....	32
3.3. SO ₂ -Mermer Reaksiyonuna Yüksek Molekül Ağırlığına Sahip PLA Polimerinin Etkisi	41
4. SONUÇLAR.....	50
REFERANSLAR	55
EKLER.....	61
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU.....	63

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 1	İzmir Agorada hava kirliliğinin etkisi ile erozyona uğrayan tarihi Roma dönemi eseri; yağmur gören dış yüzeylerinde gözlenen erozyon (a), yağmur görmeyen iç yüzeylerinde oluşan siyah patinalar (b).....	2
Şekil 2	İzmir Arkeoloji müzesi giriş kapısında bulunan kalkerli kayalarda hava kirliliğinden dolayı oluşan siyah patinalar.....	6
Şekil 3	Polimer kaplamanın yapıldığı “Dip Coating” cihazı	12
Şekil 4	Deneylerin yürütüldüğü düzenek.....	13
Şekil 5	30 °C sıcaklıkta permation tüpünde tespit edilen ağırlık azalması.....	14
Şekil 6	IC ile yapılan analizler sonucu elde edilen kalibrasyon eğrisi.....	16
Şekil 7	CaCO ₃ (a), CaSO ₃ . 0.5 H ₂ O (b) ve CaSO ₄ . 2 H ₂ O (c) FT-IR spektrumları.....	17
Şekil 8	CaSO ₃ /CaSO ₄ IR absorpsiyon oranlarına karşılık gelen konsantrasyon oranları (mol)	17
Şekil 9	Zein polimeri ile kaplı ve kapsız mermerlerde oluşan alçı taşı kalınlıkları	24
Şekil 10	Zein polimerinin % koruma faktörü	25
Şekil 11	Marmara mermerini oluşturan kalsit kristallerinin IR spektrumu (A), 35 gün SO ₂ ile reaksiyona girmiş kaplanmamış mermerde (B), ve zein polimeri ile kaplanmış mermerlerde (C) oluşan kalsiyum sülfid hemihidratın ve alçı taşının IR spektrumları	26
Şekil 12	Zein polimeri ile kaplanmış (a) ve kaplanmamış (b) mermer örneklerinin SO ₂ ile reaksiyona girmeden önceki SEM görüntüleri	27
Şekil 13	Zein polimerinde gözlenen oyuk oluşumlarının SEM görüntüleri (7 gün SO ₂ ile reaksiyona girdikten sonra).....	28
Şekil 14	Kaplanmamış mermer yüzeylerinde oluşan stellate demetlerinden oluşan CaSO ₃ . 0.5H ₂ O (a,b) ve prizmatik CaSO ₄ . 2H ₂ O kristallerinin SEM görüntüleri (7 gün SO ₂ ile reaksiyona girdikten sonra).....	28
Şekil 15	SO ₂ ile ondört gün reaksiyona girdikten sonra zein polimerinin altında (a) ve üstünde (b-d) oluşan prizmatik alçı kristallerinin SEM görüntüsü	29

Şekil 16	Ondört gün SO ₂ gazı ile reaksiyona girdikten sonra polimer ile kaplanmamış mermer yüzeylerinde oluşan prizmatik alçı kristallerinin SEM görüntüsü	30
Şekil 17	Zein polimerinin yüzeyinde oluşan prizmatik alçı kristallerinin SEM görüntüleri	31
Şekil 18	Kaplı olmayan örneklerde oluşan prizmatik alçı kristalleri (21 günlük reaksiyon)	31
Şekil 19	PLA ve PHB polimerleri ile kaplanmış ve kaplanmamış mermerlerde oluşan alçı taşı kalınlıkları (a) ve polimerlerin % koruma faktörleri (b).....	33
Şekil 20	PLA ve PHB polimerleri ile kaplanmış mermerlerde gözlenen % koruma faktörleri	33
Şekil 21	Kaplanmamış mermerlerin SO ₂ ile 85 gün reaksiyona girdikten sonraki IR spektrumu (a), 85 gün SO ₂ ile reaksiyona girmiş PHB kaplanmış mermerin IR spektrumu (b), ve PLA kaplanmış mermerin IR spektrumu (c)	35
Şekil 22	PLA (a) ve PHB (b) polimerleri ile kaplanmış örneklerinin SO ₂ ile reaksiyona girmeden önceki SEM görüntüleri	37
Şekil 23	Üç gün SO ₂ ile reaksiyona girdikten sonra PLA (a), PHB (b) polimerleri ile kaplanmış ve kaplanmamış (c) mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	37
Şekil 24	Onüç gün SO ₂ ile reaksiyona girdikten sonra PLA (a), PHB (b) polimerleri ile kaplanmış ve kaplanmamış (c) mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	38
Şekil 25	Yirmi bir gün SO ₂ ile reaksiyona girdikten sonra PLA (a), PHB (b) polimerleri ile kaplanmış ve kaplanmamış (c) mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	38
Şekil 26	Otuzbeş gün SO ₂ ile reaksiyona girdikten sonra PLA (a), PHB (b) polimerleri ile kaplanmış ve kaplanmamış (c) mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri	39
Şekil 27	Elli gün SO ₂ ile reaksiyona girdikten sonra PLA (a), PHB (b) polimerleri ile kaplanmış ve kaplanmamış (c) mermer yüzeylerinin	

	SEM görüntüleri.....	39
Şekil 28	Seksenbeş gün SO ₂ ile reaksiyona girdikten sonra PLA (a), PHB (b) polimerleri ile kaplanmış ve kaplanmamış (c) mermer yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	40
Şekil 29	PLA ve PHB polimerleri ile kaplanmış ve kaplanmamış mermerlerde oluşan alçı taşı kalınlıkları	41
Şekil 30	PLA polimerleri ile kaplanmış mermerlerde % koruma faktörü (b).....	42
Şekil 31	Kaplanmamış ve PLA kaplanmış mermerlerin mermerlerin SO ₂ ile 21, 35, 65 ve 90 gün reaksiyona girdikten sonraki IR spektrumları	44
Şekil 32	Kaplanmamış mermer yüzeylerinin SO ₂ ile olan (35 gün) reaksiyonu sonucu oluşan sülfatlanma ürünlerinin SEM görüntüleri.....	45
Şekil 33	PLA kaplı mermer yüzeylerinin SO ₂ ile reaksiyona girmeden (a), 21 (b,c) ve 35 gün (d,e) reaksiyona girdikten sonraki SEM görüntüleri.....	46
Şekil 34.	Bir mermer blokun 65 gün SO ₂ ile reaksiyona girdikten sonra, polimer kaplı olan ve olmayan kısımlarında gözlenen alçı oluşumlarının SEM görüntüleri.....	47
Şekil 35.	Bir mermer blokun 90 gün SO ₂ ile reaksiyona girdikten sonra, polimer kaplı olan ve olmayan kısımlarında gözlenen alçı oluşumlarının SEM görüntüleri.....	48
Şekil 36.	90 gün SO ₂ ile reaksiyona girdikten sonra PLA polimerinde gözlenen kabuk kalkma ve çatlama (a-d) ile yüzeyinde alçı oluşumun (e) SEM görüntüleri.....	49

TABLULARIN LİSTESİ

Tablo 1	Mermer yüzeylerinde oluşan alçının kalınlığı, reaksiyon hızı, hız sabiti ve SO ₂ gazının kuru depolanma hızları	26
Tablo 2	SO ₂ ile 35 gün reaksiyona girmiş zein kaplanmış ve kaplanmamış mermer örneklerinin yüzeyinde oluşan CaSO ₄ .2H ₂ O, CaSO ₃ .0.5 H ₂ O miktarlarının IR analiz sonuçları ile IC ile tespit edilen toplam sülfat miktarı	26
Tablo 3	PHB, PLA kaplanmış ve kaplanmamış mermer yüzeylerinde oluşan alçının kalınlığı, reaksiyon hızı, hız sabiti ve SO ₂ gazının kuru depolanma hızları.....	32
Tablo 4	SO ₂ ile 85 gün reaksiyona girmiş PHB, PLA kaplanmış ve kaplanmamış mermer örneklerinin yüzeyinde oluşan CaSO ₄ . 2H ₂ O, CaSO ₃ . 0.5H ₂ O miktarları	34
Tablo 5	Yüksek moleküler ağırlığa sahip PLA kaplanmış ve kaplanmamış mermer yüzeylerinde oluşan alçının kalınlığı, reaksiyon hızı, hız sabiti ve SO ₂ gazının kuru depolanma hızları.....	42
Tablo 6	SO ₂ ile 35 gün reaksiyona girmiş yüksek moleküler ağırlığa sahip PLA kaplanmış ve kaplanmamış mermer örneklerinin yüzeyinde oluşan CaSO ₄ . 2H ₂ O, CaSO ₃ . 0.5H ₂ O miktarlarının IR analiz sonuçları ile IC ile tespit edilen toplam sülfat miktarı	43

EKLER

Tablo 1. 30 °C sıcaklıkta SO ₂ tüpünde zamana göre tespit edilen ağırlık azalmaları.....	61
Tablo 2. Zein kaplanmış ve kaplanmamış Mermer yüzeylerinde oluşan alçı taşının miktarı ve kalınlıkları.....	61
Tablo 3. PHB ve PLA kaplanmış ve kaplanmamış mermer yüzeylerinde oluşan alçı taşının miktarı ve kalınlıkları.....	62
Tablo 4. Yüksek molekül ağırlığına sahip PLA ile kaplanmış ve kaplanmamış mermer yüzeylerinde oluşan alçı taşının miktarı ve kalınlıkları.....	62

ÖZET

Son yıllarda artan hava kirliliği, anıtlardaki mermer malzemelerin bozulmalarını hızlandırmıştır. Bu bozulmaya kirli havada bulunan kükürt dioksit gazı (SO₂) yol açmaktadır. Kükürt dioksit gazı mermerin yapısını oluşturan kalsit (CaCO₃) kristalleri ile reaksiyona girerek alçı taşını (CaSO₄. 2 H₂O) oluşturmaktadır. Oluşan alçı taşının sudaki çözünürlüğünün kalsit kristallerinden daha fazla olması sonucunda, yağmura açık bölgelerde bulunan anıtlardaki mermerlerin erozyonu hızlanmaktadır. Eğer anıtlar yağmurdan korunan bir bölgede ise bu oluşum mermer yüzeylerinin bir süre sonra kabuklanmasına ve giderek dökülmesine yol açmaktadır. Oluşan bozulmalar ile ilgili olarak gerek anıtlardan alınan örnekler üzerinde, gerekse laboratuvar koşullarında kirli hava yaratılarak bir çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların yanı sıra, taş yüzeylerinin polimer filmi ile kaplanarak korunmasına yönelik olarak da birçok çalışma yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan, polimer filmlerin bozulmayı önleyemediği gibi bazen hızlandırdığı da tespit edilmiştir.

Son yıllarda özellikle tıp alanında kullanılan bio-bozunur polimerler gerek geriye dönüşür olması, gerekse başka müdahalelere olanak tanınması açısından korumada kullanılacak malzemelerde aranılan en temel özelliklere sahiptir. Daha önce yapılan bazı çalışmalarda Poly (L-lactide), ve poly (hydroxybutyrate) gibi bio-bozunur polimerlerin nem bariyer özelliklerinin iyi olduğu görülmüştür. Bu özellikleri göz önüne alarak, projede taş yüzeylerinin bio bozunur polimerler ile kaplanarak hava kirliliğinden korunması araştırılmıştır. Çalışma laboratuvar koşullarında kurulan gaz odasında yürütülmüştür. Çalışmada kalkerli taş olarak düzgün kesilmiş mermer plakalar ve yüzey koruyucu olarak polylactide, polyhydroxybutyrate, zein gibi bio-bozunur polimerler kullanılmıştır. Polimer kaplanmış ve kaplanmamış mermer yüzeylerinde kükürt dioksitin etkisi ile oluşan ürünlerin mineralojik yapıları FTIR kullanarak belirlenmiştir. Mermer yüzeylerinde oluşan ürünlerin miktarları FTIR ve iyon kromatografisi kullanılarak belirlenmiştir. Yüzey morfolojilerindeki değişimler ve oluşan ürünler ise taramalı elektron mikroskop (SEM) kullanılarak belirlenmiştir. Çalışmanın sonucunda, polylactide ve polyhydroxybutyrate polimerlerinin mermer yüzeylerinde alçı taşı oluşumunu azaltıkları ve bu özellikleri ile korumada kullanılabilecekleri görülmüştür.

Anahtar Sözcükler: Hava Kirliliği, Mermer, Alçı, Bio-Bozunur Polimerler, Koruma

ABSTRACT

The decay of historic buildings and monuments constructed by marble has been accelerated to a great extent in the past century due to air pollution. Sulphur dioxide is mainly responsible for this decay by producing gypsum. Gypsum, being a relatively soluble substance develops crust at rain – sheltered surfaces and accelerates erosion at the areas exposed to rain. In the recent past, calcareous stone – SO₂ reaction has been the subject of many investigations., ranging from field studies to laboratory investigations. Aiming to cure the deterioration, various types of synthetic polymeric coatings have been used both in laboratory conditions and in situ on marble surfaces. Such coatings, particularly when applied upon rain-protected surfaces, have often been found more harmful than if the marble was left untreated.

Biodegradable polymers have attracted considerable recent interest for a variety of applications, such as medicine, and food packaging. Since these polymers are reversible and degrade by time, it will allow new treatment of the material to be protected. These properties comply with the generally accepted conservation principles. Based upon certain earlier work, it was reported that some of these biopolymers have moisture barrier properties.

In this study, the possibilities of slowing down the SO₂-marble reactions were investigated by using some bio-degradable polymers; polylactide, polyhydroxybutyrate and zein as protective coatings on marble surfaces. For this purpose, marble slabs were coated with these polymers and then they were exposed at nearly 8 ppm SO₂ concentration at 100 % relative humidity conditions together with uncoated ones in a reaction chamber for several days. The reaction products formed on marble surfaces were determined by using FTIR and ion chromatography. The change of the surface morphologies of the marble was determined by using SEM. The efficiency of polymer treatments was expressed as comparing the gypsum crust thickness of the coated and uncoated marble plates. It was found that polylactide and polyhydroxybutyrate treatments provided considerable reductions in the marble–SO₂ reaction.

Keywords : Air pollution, Marble, Gypsum, Biodegradable polymers, Conservation