

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜZEY KORUYUCU OLARAK TiO₂ TEMELLİ NANOKAPLAMALARIN
HAZIRLANMASI VE ÇEŞİTLİ MİMARİ YÜZEYLERDE
UYGULANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Hatice ÇAĞLAR YILMAZ

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU

TEMMUZ 2020

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜZEY KORUYUCU OLARAK TiO₂ TEMELLİ NANOKAPLAMALARIN
HAZIRLANMASI VE ÇEŞİTLİ MİMARİ YÜZEYLERDE
UYGULANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**



DOKTORA TEZİ

**Hatice ÇAĞLAR YILMAZ
(23613130301)**

Kimya Anabilim Dalı

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU
Eş Danışman: Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK**

TEMMUZ 2020

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının her aşamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgemedi, engin tecrübelerinden faydalandığım, manevi olarak da her zaman yanımda olan çok saygıdeğer danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU'na,

Deneysel çalışmalarım boyunca bana destek veren saygı değer eş danışmanım Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK'e,

Tez konumun belirlenmesi aşamansında önderlik ederek, yeni ufuklar açmama sebep olan saygıdeğer hocam, Prof. Dr. Turgay SEÇKİN'e,

Antibakteriyel çalışmalar konusunda benden yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocam, Prof. Dr. Özfer YEŞİLADA'ya,

Deneysel çalışmalarımın bir kısmını yürüttüğüm İnönü Üniversitesi İBTAM laboratuvarlarında yer alan Malzeme Bilimi Laboratuvarları'nın alt yapısının kurulmasına ön ayak olan ve gelişmesini sağlayan merhum Prof. Dr. Hikmet SAYILKAN'nın aziz anısına saygılarımı sunuyorum. Bu laboratuvarlarda çalışma olanağı sağlayan Doç. Dr. Funda OKUŞLUK'a ayrıca teşekkür ederim.

Polimerik malzemenin sentezi ve hazırlanması konusunda yardımcı olan Arş. Gör. Fadime Nilüfer KIVRILCIM'a, BET ölçümlerinin alınması konusunda destek olan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Funda ATALAY'a, XRD ve FTIR ölçümleri konusunda yardımcı olan ve arkadaşlıkları ile moral veren ve yüzümü güldüren Ayşegül YÜCEL ve Selda SEZER'e, aynı laboratuvar ortamını paylaşmaktan mutluluk duyduğum, akademik anlamda kader ortağım Öğr. Gör. Emrah AKGEYİK'e,

Tezin uygulama aşamasında FDK-2019-1769 proje kodlu doktora projesini destekleyerek vermiş oldukları maddi destekten dolayı, İnönü Üniversitesi BAP birimine,

Beni bugünlere getiren, bana her zaman güvenen ve inanan, sevgilerini ve anlayışlarını benden esirgemeyen, hayatımın sonuna kadar yanımda olacaklarını bildiğim çok kıymetli aileme, tezimin her aşamasında bana moral veren, bütün sorunlarımı sıkılmadan dinleyen ve beni her zaman desteklediğini bildiğim sevgili eşim Dr. Serkan YILMAZ'a ve bana her zaman sevgi dolu gözlerle bakan, yaşama sevincim canım oğlum Deniz Kayra YILMAZ'a

Sonsuz Teşekkürler.

ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum “Yüzey Koruyucu Olarak TiO₂ Temelli Nanokaplamaların Hazırlanması ve Çeşitli Mimari Yüzeylerde Uygulanabilirliğinin Araştırılması” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Hatice ÇAĞLAR YILMAZ

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	9
2.1 Taş/Mermer Yüzeylerin Bozulmasında Etkili Olan Başlıca Etkenler	9
2.1.1 Hava kirliliği	10
2.1.2 Tuz oluşumu	11
2.1.3 Biyotik faktörler	11
2.2 Taş/Mermer Temelli Yüzeylerde Bozulmaların Belirlenmesi	12
2.3 Taş/Mermer Temelli Yüzeylerin Sağlamlaştırılması/Korunmasına Yönelik Çalışmalar	14
2.3.1 Lazerle temizleme	14
2.3.2 Lateksle kaplama	15
2.3.3 Biyolojik temizleme	15
2.4 Aktif Koruma-Tuz Giderme	16
2.5 Aktif Koruma-Sağlamlaştırma	16
2.5.1 Organik polimerler	17
2.5.2 Alkoksisilanlar	17
2.5.3 Epoksiler	18
2.5.4 Akrilikler	18
2.5.5 Diğer materyaller	19
2.5.6 Emülsiyonlar	19
2.5.7 Yüzey kaplama	19
2.5.8 Su iticiler	20
2.5.9 Anti-grafiti kaplamalar	20
2.5.10 Okzalat oluşumu	20
2.5.11 Kolloidal silika	21
2.6 Yüzeyleri Sağlamlaştırma/Korumaya Yönelik Yenilikçi-Akıllı Hibrid Materyaller	21
2.6.1 Nano TiO ₂ içeren kaplamalar.....	22
2.6.2 Silika partikülleri içeren kaplamalar	27
2.6.2.1 Polihedral Oligomerik Silseskioksan (POSS)	27
3. MATERYAL ve YÖNTEM	42
3.1 Materyal	42
3.1.1 Deneyisel çalışmalarda kullanılan reaktifler	44
3.1.2 Deneyisel çalışmalarda kullanılan cihazlar	45
3.1.3 Fotokatalitik giderim çalışmalarında kullanılan ışınlama ünitesi	46
3.2 Yöntem	47
3.2.1 Deneyisel işlemlerde kullanılan kimyasal çözeltilerin hazırlanması	47
3.2.2 Nanokompozit malzemenin hazırlanması	47
3.2.2.1 Oktakloro polihedral oligomerik silseskioksan (POSS-CL ₈) sentezi	47
3.2.2.2 TiO ₂ ve Zn katkılanmış TiO ₂ 'in sol-jel yöntemle sentezi	48

3.2.2.3 Zn-TiO ₂ /POSS-CL ₈ nanokompozit partiküllerinin hazırlanması	49
3.2.2.4 Saf TiO ₂ /POSS-CL ₈ ve Zn-TiO ₂ /POSS-CL ₈ nanokompozit partiküllerinden kaplama malzemesinin hazırlanması	49
3.2.2.5 Kaplama malzemesinin ve metilen mavisinin mermer yüzeylere uygulanması	50
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	51
4.1 POSS-CL ₈ 'in Karakterizasyonu	51
4.1.1 FTIR analizi	51
4.1.2 NMR analizi	52
4.1.3 TGA analizi	52
4.2 Sentezlenen NP ve Kompozit Materyallerin Karakterizasyonu	53
4.2.1 XRD analizleri	53
4.2.2 SEM ve SEM-EDX analizleri	54
4.2.3 XRF analizleri	56
4.2.4 BET analizleri	57
4.2.5 Bant boşluk enerjilerinin belirlenmesi	58
4.2.6 FTIR analizleri	59
4.2.7 Zeta potansiyelinin belirlenmesi	60
4.2.8 Hidrodinamik çapın belirlenmesi (dinamik ışık saçılması)	61
4.3 Fotokatalitik Performansın Belirlenmesi	63
4.4 Mermer Örneklerinin Kaplama Öncesi ve Sonrası Karakterizasyonları	67
4.4.1 XRD analizleri	67
4.4.2 SEM ve SEM-EDX analizleri	69
4.4.3 XRF analizleri	72
4.4.4 Yüzde porozite (hacimce su emme) ve yüzde su emme (ağırlıkça su emme) miktarlarının belirlenmesi	73
4.4.5 AFM analizi	74
4.4.6 Viskozite ölçümü	76
4.4.7 TGA analizleri	76
4.4.8 Temas açısının belirlenmesi	77
4.4.9 Kapiler su adsorpsiyon testi	80
4.4.10 Kaplama işlemi uygulanmış mermer örneklerinde estetik değişiklikler	81
4.4.11 Zn-TiO ₂ /POSS-CL ₈ ile kaplanmış mermerlerin metilen mavisine karşı fotokatalitik performanslarının belirlenmesi	83
4.4.12 Zn-TiO ₂ /POSS-CL ₈ ile kaplanmış mermerlere grafiti testlerinin Uygulanması	86
4.4.13 Yaşlandırma testleri	88
4.4.13.1 Asidik ortamda yapılan yaşlandırma testleri	88
4.4.13.2 UV ışık altında yapılan yaşlandırma testleri	91
4.4.13.3 Tekrar Kullanımlar Sonunda Kaplama Malzemesinin Fotokatalitik Performansının Değerlendirilmesi	92
4.4.14 Antimikrobiyal çalışmalar	93
5. SONUÇ ve TARTIŞMA	95
5.1 POSS-CL ₈ ve Nanopartiküllere Ait Verilerin Değerlendirilmesi	95
5.1.1 POSS-CL ₈ ve NP'lere ait karakterizasyon verilerinin değerlendirilmesi	95
5.1.2 POSS-CL ₈ ve NP'lere ait fotokatalitik performans verilerinin Değerlendirilmesi	99
5.2 Mermer Örneklerine Ait Verilerin Değerlendirilmesi	102
5.2.1 Mermer örneklerinin kaplama öncesi ve sonrası karakterizasyon verilerinin değerlendirilmesi	102

5.2.2 Mermer örneklerinin kaplama öncesi ve sonrası karakterizasyon verilerinin değerlendirilmesi	110
KAYNAKLAR	118
ÖZGEÇMİŞ	128



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 : Paraloid B72 ve TiO_2 'nin kaplama malzemesi olarak kullanıldığı literatür örneğinin özetlendiği çizelge.	34
Çizelge 2.2 : TiO_2 'nin kaplama malzemesi olarak kullanıldığı literatür örneğinin özetlendiği çizelge.	36
Çizelge 2.3 : POSS, epoksi ve TiO_2 'nin kaplama malzemesi olarak kullanıldığı literatür örneğinin özetlendiği çizelge.	40
Çizelge 3.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan reaktifler ve özellikleri.	44
Çizelge 3.2: Metilen mavi boyasının fiziksel ve kimyasal özellikleri.	44
Çizelge 3.3: Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar ve özellikleri.	45
Çizelge 4.1 : Sentezlenen fotokatalizörlerin Scherrer eşitliğinden hesaplanan kristal boyutları.	54
Çizelge 4.2: XRF ölçüm koşulları.	57
Çizelge 4.3 : Sentezlenen materyallere ait XRF sonuçları.	57
Çizelge 4.4 : Fotokatalizörlere ait yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve gözenek hacmi verileri.	58
Çizelge 4.5: Fotokatalizörlere ait bant boşluk enerjisi değerleri.	59
Çizelge 4.6 : Fotokatalizörlere ait partikül boyut dağılımları.	62
Çizelge 4.7 : $Zn-TiO_2$ ve POSS- CL_8 oranı belirleme çalışmasına ait sonuç çizelgesi.	64
Çizelge 4.8 : Fotokatalitik çalışmalara ait veriler (katalizör miktarı:0,01 g, boya derişimi: 25 mg/L, pH=4,3).	66
Çizelge 4.9: Kaplanmamış mermer örneklerine ait XRF sonuçları.	66
Çizelge 4.10 : Kaplanmış ve kaplanmamış mermer örneklerine ait yoğunluk, yüzde porozite ve yüzde su emme değerleri.	66
Çizelge 4.11 : Nanokompozit kaplama malzemesinin viskozite değerleri.	66
Çizelge 4.12 : Mermer örneklerine ait kaplama öncesi ve sonrası temas açısı değerleri.	66
Çizelge 4.13 : Kaplanmış ve kaplanmamış mermer örneklerinin kılcal su penetrasyonu ve adsorpsiyon katsayısındaki değişime ait çizelge.	66
Çizelge 4.14 : Mermer örneklerinin kolorometrik olarak belirlenen ΔE değerleri.	66
Çizelge 4.15 : Işınlama sonrası kaplanmış mermer örneklerinin dekolorizasyon değerleri.	66
Çizelge 4.16: Asitle yaşlandırma sonrası sulu ortama geçen kalsiyum yüzdeleri.	66
Çizelge 5.1 : NP'lere ve POSS- CL_8 'e ait karakterizasyon verileri.	66
Çizelge 5.2 : Fotokatalizörlere ait kütlece yüzde element bileşimi.	66
Çizelge 5.3 : $Zn-TiO_2$, $Zn-TiO_2/POSS-CL_8$ ve POSS- CL_8 'e ait FTIR verilerinin karşılaştırılması.	66
Çizelge 5.4 : Mermer örneklerine ait kütlece yüzde element bileşimi.	66
Çizelge 5.5 : Kaplama öncesi ve sonrası mermer örneklerinin yüzde porozite ve yüzde su emme değerlerindeki değişim miktarları.	66
Çizelge 5.6 : TiO_2 içerikli kaplama malzemelerinin uygulanma şeklini, kaplama sonrası meydana gelen estetik değişiklikleri ve kaplanmış yüzeylerin suya karşı davranışlarını gösteren literatür özetine ait çizelge.	66
Çizelge 5.7 : Kaplanmış mermer örneklerinin ışınlama sonrası dekolorizasyon değerleri.	66
Çizelge 5.8 : TiO_2 içerikli kaplama malzemelerinin kendi kendini temizleme, kirlilik giderimi ve biyosidal etkinliğini gösteren literatür özetine ait çizelge.	66
Çizelge 5.9 : Asit yağmurunun sulu ortama geçen kalsiyum yüzdeleri üzerine etkisi.	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1: Tezin grafiksel olarak özetlendiği şema.	8
Şekil 2.1 : Dış yüzeyi TiO ₂ ile kaplanmış Dives in Misericordia Kilisesi.	23
Şekil 2.2 : TiO ₂ 'in fotokatalitik mekanizması.	24
Şekil 2.3 : Kafes yapıli POSS'un genel yapısı.	28
Şekil 2.4 : POSS'un katılabileceği polimer matrisler ve oluşan ürünler.	30
Şekil 3.1 : Farklı boyutlardaki mermer numuneleri.	42
Şekil 3.2 : Fotoreaktör sistemi.	46
Şekil 3.3 : POSS-CL ₈ polimerine ait sentez şeması.	47
Şekil 3.4 : Zn-TiO ₂ nanopartiküllerinin sentez şeması.	48
Şekil 3.5 : Nanokompozit malzemenin hazırlanmasına ait sentez şeması.	49
Şekil 3.6 : Nanokompozit kaplama malzemenin hazırlanması.	49
Şekil 3.7 : Mermer yüzeylere sprej kaplamanın uygulanması.	50
Şekil 4.1 : POSS-CL ₈ molekülüne ait FTIR spektrumu.	51
Şekil 4.2 : POSS-CL ₈ molekülüne ait ¹ H NMR spektrumu.	52
Şekil 4.3 : POSS-CL ₈ molekülüne ait TGA termogramı.	52
Şekil 4.4 : Fotokatalizörlere ait XRD kırınım desenleri.	53
Şekil 4.5 : (a) Saf TiO ₂ , (b) Saf TiO ₂ /POSS-CL ₈ , (c) Zn-TiO ₂ ve (d) Zn-TiO ₂ /POSS-CL ₈ 'ye ait SEM görüntüleri.	55
Şekil 4.6a : Saf TiO ₂ nanopartikülüne ait EDX spektrumu ve yüzde elementel bileşimi. .	55
Şekil 4.6b : Saf TiO ₂ /POSS-CL ₈ nanopartikülüne ait EDX spektrumu ve yüzde elementel bileşimi.	55
Şekil 4.6c : Zn-TiO ₂ nanopartikülüne ait EDX spektrumu ve yüzde elementel bileşimi. ..	56
Şekil 4.6d : Zn-TiO ₂ /POSS-CL ₈ nanopartikülüne ait EDX spektrumu ve yüzde elementel bileşimi.	56
Şekil 4.7 : Saf TiO ₂ ve Zn-TiO ₂ 'in sulu ortamdaki UV-Vis spektrumu.	59
Şekil 4.8 : Zn-TiO ₂ ve Zn-TiO ₂ /POSS-CL ₈ 'e ait FTIR spektrumu.	59
Şekil 4.9 : Zn-TiO ₂ , saf TiO ₂ ve Zn-TiO ₂ /POSS-CL ₈ 'in pH'a bağıli zeta potansiyelleri. ...	61
Şekil 4.10 : (a) Saf TiO ₂ , (b) Saf TiO ₂ /POSS-CL ₈ (c) Zn-TiO ₂ , (d) Zn-TiO ₂ /POSS-CL ₈ 'e ait partikül boyut dağılım grafikleri.	63
Şekil 4.11 : Katalizör içeren ortamda metilen mavisinin UV/Vis Spek.ile kalibrasyon grafiğı.	64
Şekil 4.12 : Fotokatalitik aktivite için optimum Zn-TiO ₂ ve POSS-CL ₈ oranın belirlenmesi.	65
Şekil 4.13 : UV ışık altında metilen mavisinin Zn-TiO ₂ /POSS-CL ₈ ile giderimine ait spektrum.	66
Şekil 4.14 : Görünür bölge ışık altında metilen mavisinin Zn-TiO ₂ /POSS-CL ₈ ile giderimine ait spektrum.	66
Şekil 4.15 : Kaplama öncesi mermer örneklerine ait XRD kırınım desenleri.	66
Şekil 4.16 : Kaplama sonrası mermer örneklerine ait XRD kırınım desenleri.	66
Şekil 4.17 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Adıyaman Light Emperador mermer örneğinin SEM görüntüsü.	66
Şekil 4.18 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Afyon Beyazı mermer örneğinin SEM görüntüsü.	66
Şekil 4.19 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Marmara Gri mermer örneğinin SEM görüntüsü.	66
Şekil 4.20 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Adıyaman Light Emperador mermer örneğinin SEM -EDX spektrumu ve yüzde elementel bileşimi.	66

Şekil 4.21 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Afyon Beyazı mermer örneğinin SEM-EDX spektrumu ve yüzde elementel bileşimi.	66
Şekil 4.22 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Marmara Gri mermer örneğinin SEM-EDX spektrumu ve yüzde elementel bileşimi.	66
Şekil 4.23 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Adıyaman Light Emperador mermer örneğinin AFM görüntüleri.....	66
Şekil 4.24 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Afyon Beyazı mermer örneğinin AFM görüntüleri.....	66
Şekil 4.25 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Marmara Gri mermer örneğinin AFM görüntüleri.....	66
Şekil 4.26 : Kaplanmamış mermer örneklerine ait TGA termogramı.....	66
Şekil 4.27 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Adıyaman Light Emperador mermer örneğinin temas açısı ölçüm görüntüsü.	66
Şekil 4.28 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Afyon Beyazı mermer örneğinin temas açısı ölçüm görüntüsü.	66
Şekil 4.29 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Marmara Gri mermer örneğine ait temas açısı ölçüm görüntüsü.	66
Şekil 4.30 : Kaplanmış ve kaplanmamış mermer örneklerinin kapiler su adsorpsiyon grafiği.....	66
Şekil 4.31 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Adıyaman Light Emperador mermer örneğinin yüzey görüntüleri.....	66
Şekil 4.32 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Afyon Beyazı mermer örneğinin yüzey görüntüleri.....	66
Şekil 4.33 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Marmara Gri mermer örneğinin yüzey görüntüleri.....	66
Şekil 4.34 : (a) Işınlama öncesi ve (b) 270 dk görünür ışık altında ışınlama sonrası Adıyaman Light Emperador mermer örneğinin görüntüleri.....	66
Şekil 4.35 : (a) Işınlama öncesi ve (b) 270 dk görünür ışık altında ışınlama sonrası Afyon beyazı mermer örneğinin görüntüleri.	66
Şekil 4.36 : (a) Işınlama öncesi ve (b) 270 dk görünür ışık altında ışınlama Marmara Gri mermer örneğinin görüntüleri.....	66
Şekil 4.37 : Adıyaman Light Emperador mermer örneğinin zamana bağlı dekolorizasyon grafiği.....	66
Şekil 4.38 : Afyon Beyazı mermer örneğinin zamana bağlı dekolorizasyon grafiği.	66
Şekil 4.39 : Marmara Gri mermer örneğinin zamana bağlı dekolorizasyon grafiği.	66
Şekil 4.40 : Kaplanmamış, kaplanmış ve UV ışınlama sonrası (a,d,g) Marmara Gri; (b,e,h) Adıyaman Light Emperador mermeri; (c,f,i) Afyon Beyazı mermer örneklerine ait görüntüler.	66
Şekil 4.41 : Kaplanmamış, kaplanmış ve görünür ışık altında ışınlama sonrası (a,d,g) Adıyaman Light Emperador; (b,e,h) Afyon Beyazı; (c,f,i) Marmara Gri mermer örneklerine ait görüntüler.	66
Şekil 4.42 : FAAS yöntemi ile oluşturulan Ca^{2+} kalibrasyon grafiği.	66
Şekil 4.43 : Kaplanmış mermer örneklerinin ışınlama süresiyle temas açılarındaki değişime ait grafik.	66
Şekil 4.44 : Tekrar çalışmaların UV bölgede fotokatalitik performans üzerine etkisine ait grafik.....	66
Şekil 4.45 : Tekrar çalışmaların görünür bölgede fotokatalitik performans üzerine etkisine ait grafik.....	66
Şekil 5.1 : (a) Işınlama öncesi, (b) ışınlama sonrası metilen mavisinin $Zn-TiO_2/POSS-CL_8$ ile fotokatalitik giderimi.	66

Şekil 5.2 : Zn-TiO ₂ ve POSS-CL ₈ 'in farklı oranlarının fotokatalitik aktivite üzerine etkisi.	66
Şekil 5.3 : Fotokatalizörlerin ve POSS-CL ₈ 'in UV bölgede ki fotokatalitik performanslarına ait grafik (katalizör miktarı:0,01 g, boya derişimi: 25 mg/L, pH=4,3).	66
Şekil 5.4 : Fotokatalizörlerin ve POSS-CL ₈ 'in görünür bölgedeki fotokatalitik performanslarına ait grafik (katalizör miktarı:0,01 g, boya derişimi: 25 mg/L, pH=4,3).	66
Şekil 5.5 : TiO ₂ , Zn-TiO ₂ ve nötral oksijen boşluklu Zn-TiO ₂ 'ye ait bant boşluk enerjileri.	66
Şekil 5.6 : Kaplama sayısının temas açısı üzerine etkisine ait grafik.	66



SEMBOLLER VE KISALTMALAR

TEOS	: Tetraetil ortosilikat
PLA	: Polilaktik asit
PHB	: Polihidroksibütirat
POSS	: Polihedral oligomerik silseskioksan
POSS-CL₈	: Oktakloro polihedral oligomerik silseskioksan
Zn-TiO₂	: Zn metali katkılanmış TiO ₂
NP	: Nanopartikül
XRD	: X-ışını difraktometresi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDX	: Enerji yayımlı X ışını
Abs	: Absorbans
XRF	: X-ışını floresans spektrometresi
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
DTA	: Diferansiyel termal analiz
TGA	: Termogravimetrik analiz
TTIP	: Titanyum izoproporoksit
TMODS	: Trimetoksi(oktadesil)silan
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrofotometresi
BET	: Brunauer Emmett ve Teller teorisi kullanılarak yüzey alanı ölçümü
NMR	: Nükleer manyetik rezonans spektrofotometresi
TOC	: Toplam organik karbon
UV	: Ultraviyole
FAAS	: Alevli adsorpsiyon spektrometresi
PAHs	: Poliaromatik hidrokarbonlar
LIDAR	: Light detection and ranging
MRI	: Manyetik rezonans görüntüleme
TMA	: Termo mekanik analizler
ESEM	: Çevresel taramalı elektron mikroskobu
HF	: Hidroflorik asit
EDS	: Enerji dağılım spektrometresi
EDTA	: Etilendiamin tetraasetik asit
MTMOS	: Metilmetoksisilan
PP	: Polipropilen
PS	: Polistiren

PMAM	: Polimetilmetakrilat
OLEDs	: Termal kararlılığı yüksek ışık yayan diyodlar
LDPE	: Düşük yoğunluklu polietilen
PET	: Polietilen tetaftalat
FD-POSS	: Florododesil POSS
PDMS	: Polidimetilsiloksan
DLS	: Dinamik ışık saçılımı spektrometresi
HAc	: Asetik asit
Ebg	: Bant boşluk emerjisi



ÖZET

Doktora Tezi

YÜZEY KORUYUCU OLARAK TiO_2 TEMELLİ NANOKAPLAMALARIN HAZIRLANMASI VE ÇEŞİTLİ MİMARİ YÜZEYLERDE UYGULANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

HATİCE ÇAĞLAR YILMAZ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

132+XIII sayfa

2020

Danışman: Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU
İkinci Danışman: Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK

Bu tez kapsamında, çeşitli arkeolojik ve mimari eserlerin ve modern binaların dış yüzeylerinde kullanılan mermer temelli materyallerin yüzeylerinin, çevresel etkilere bağlı olarak zarar görmesini engelleyecek, koruyucu/sağlamlaştırıcı özellik taşıyan bir organik/inorganik hibrid malzeme sentezlendi. Bu amaçla, farklı coğrafi bölgelere ait üç farklı mermer örneği çalışmalarda kullanılmak üzere farklı boyutlarda kestirildi ve temizlenerek sabit tartıma getirildi. Okta- γ -kloropropiloktasilseskioksan (POSS-CL₈) ve Zn katkılanmış TiO_2 NP'leri ayrı ayrı sentezlendikten sonra graft tekniği ile Zn- TiO_2 nanopartikülleri, POSS-CL₈ matris içerisine graft tekniğiyle katıldı. Hazırlanan Zn- TiO_2 /POSS-CL₈ nanokompozit materyalin XRD, FTIR, TGA, SEM-EDX, XRF, partikül boyut dağılımı, BET, zeta potansiyel ölçümleri ve viskozite ölçümleri ile karakterizasyonları yapıldı. Kaplama malzemesinin kendi kendini temizleme ve hidrofobik özellikleri ile biyosidal etkinliği değerlendirildi. Kaplamanın etkinliğini ve hidrofobikliği göstermek açısından temas açısı ve AFM ile pürüzlülük (yüzey enerjileri ve hidrofobisitesi), gözeneklilik, UV ışık ile yaşlandırma deneylerinden sonra, kromatik renk değişikliği, gözeneklilik, ıslanabilirlik ve biyosidal etkiler araştırılmıştır. Yapılan fotokatalitik çalışmalar sonunda UV bölgede 150 dk sonunda kaplanmış Adıyaman light emperador mermer örneğinde %98,99, kaplanmış Afyon beyazı mermer örneğinde %99,61 ve kaplanmış Marmara gri mermer örneğinde %99,05'lik bir giderim belirlenmiştir. Temas açısı ölçümlerinde ise, kaplama sonrası temas değerleri Adıyaman light emperador mermer örneğinde 48,663°'den 102,974°'ye, Afyon beyazı mermer örneğinde 49,107°'den 99,527°'ye ve Marmara gri örneğinde 49,269°'den 106,267°'ye yükselmiştir.

Anahtar Kelimeler: POSS-CL₈, Zn- TiO_2 , fotokatalizör, hidrofobik koruyucu kaplama.

ABSTRACT

Phd. Thesis

PREPARATION OF TiO₂-BASED NANO COATINGS AS A SURFACE PROTECTOR AND INVESTIGATION OF APPLICABILITY ON VARIOUS ARCHITECTURAL SURFACES

HATİCE ÇAĞLAR YILMAZ

Inonu University
Graduate School of Nature and Applied Sciences
Department of Chemistry

132+XIII pages

2020

Supervisor: Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU
Co-Supervisor: Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK

In this thesis, an organic/inorganic hybrid material was synthesized to prevent environmental influences damage on the surfaces of various archaeological and architectural monuments (sculpture, monument, etc.) and stone / marble based materials used on the exterior surfaces of modern buildings. For this purpose, three different marble samples belonging to different geographical regions were cut in different sizes for using experiment. It were cleaned and brought to constant weigh. Octa- γ -chloropropyloctasylesquioxane (POSS-CL₈) and Zn doped TiO₂ NPs were prepared separately, then graft technique and Zn-TiO₂ nanoparticle was introduced into POSS-CL₈ matrix by grafting technique. The prepared Zn-TiO₂/POSS-CL₈ nanocomposite material characterized with XRD, FTIR, TGA, SEM-EDX, XRF, particle size measurement, BET zeta potential measurements and viscosity measurements. Self-cleaning and hydrophobic properties of the coating material and its biocidal activity were evaluated. Contact angle and roughness with AFM (surface energies and hydrophobicity), porosity, UV light aging, chromatic discoloration, porosity, wettability and biocidal effects were investigated to demonstrate hydrophobicity to demonstrate the effectiveness of the coating. As a result of the photocatalytic studies, it has been determined that at the end of 150 minutes, in the UV region, after 98.99% degradation in the coated Adıyaman light emperor marble sample, 99.61% in the coated Afyon white marble sample and 99.05% in the coated Marmara gray marble sample. In contact angle measurements, the contact angle values after coating increased from 48,663° to 102,974° in the Adıyaman light emperor marble sample, from 49,107° to 99,527° in the Afyon white marble sample and from 49,269° to 106,267° in the Marmara gray sample.

Keywords: POSS-CL₈, Zn-TiO₂, photocatalyst, hydrophobic protective coating.

1. GİRİŞ

Günümüzde, taş/mermer temelli malzemelerden yapılmış mimari yapıların ve başta heykel olmak üzere sanat eserlerinin veya inşaat materyallerinin karakterizasyonu ve korunması üzerine çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Mimari yapılarda veya sanat eserlerinde kullanılan bazı taşlar/mermerler benzer bileşimlere sahip olsalar da, farklı özellikler gösterebilirler. Örneğin, İstrian taşı, Lecce kireçtaşı ve Carrara mermerinin tümünde karbonat ana bileşen olmasına rağmen; bunların bozulmaları kimyasal yapılarından daha çok, gözenek boyutlarının şekillerine, dağılımlarına, gözeneklerine ve tane boylarına bağlı olarak farklılık gösterir. Ayrıca, yüksek porozite oranı, gözeneklerdeki çatlaklar, higroskopik olarak yüksek şişme oranları ve zayıf mukavemet göstermeleri bu malzemelerin inşaat malzemesi olarak kullanımlarını da sınırlamaktadır.

Konunun önemini ve etkilerini vurgulamak açısından “taş/mermer yüzeylerde bozulmaya sebep olan etkenler” aşağıda kısaca özetlenmiştir. Antropojenik etkenler, iklim değişiklikleri veya ekolojik koşullar, atmosferik kirlilikler ve biyotik faktörler gibi pek çok çevresel faktörlere bağlı olarak,

- ✚ Fiziksel veya kimyasal değişiklikler,
- ✚ Işık ve nem etkisiyle estetik görünüşte kararma ve dolayısıyla renk değişikliklerinin olması,
- ✚ Çatlama-kırılma gibi mekanik yollarla oluşan kayıplar,
- ✚ Sıvı temasıyla veya nem etkisiyle dağılmalar,
- ✚ Asit yağmurlarının etkisiyle oluşan aşınmalar/soyulmalar,
- ✚ Yağmur-kaynaklı suyun neden olduğu donma/çözülme döngüsünün etkisiyle dağılmalar,
- ✚ Gözenekli yapılarda suyun etkisiyle tuzların çözülmesi/kristallenmesi ve bunun sonucunda oluşan kristal büyümeyle çatlakların oluşumu ve mikroorganizmalara bağlı olarak biyolojik (fungal, bakteriyel vb.) bozulmalar meydana gelmektedir.

Bir taş/mermer yüzeyindeki gözeneklilik ve fraktal boyutlar arttıkça, doğal olarak o taş yüzeyin aşınması da o oranda artmaktadır [1,2]. Bütün bu süreçlerin sonucunda; kirlenici gazlar ve ince partiküllerden kaynaklı bozulmaların yanında, taşın gözenekli ağırları

içindeki çözünebilir tuzların kristalizasyonu sonucu veya asit yağmurları nedeniyle taş yüzeyler aşınmakta, **ayırışma/dağılma** meydana gelmekte veya siyah kabuk şeklinde görüntülerle ortaya çıkmaktadır. Taş/mermer yapılar, havanın etkisiyle yavaş yavaş soyulabilir, üzerinde kabarcıklar oluşabilir, parçalanabilir ve böylece bütünlüğünü kaybedebilirler ve bu bozulmalara bağlı olarak da farklı formlar alabilirler. “**Ayrışma**” yani taşların bütünlüğünün bozulması genellikle doğal atmosferik olayların sonucunda meydana gelirken; **bozulma-çürüme** “taşların çeşitli etkilere bağlı olarak yapısal özelliklerinin, herhangi bir kimyasal veya fiziksel modifikasyonu sonucunda değer kaybetmesi veya kullanım alanlarının sınırlandırılması” şeklinde tanımlanmaktadır. Bu durumda taşların kalitesi ve işlevsel kapasiteleri ve buna bağlı olarak da kullanım alanları azalmaktadır. Tarihi ve arkeolojik anıt heykeller düşünüldüğünde bu bozulmalar daha da önem kazanmaktadır. Aynı zamanda modern binaların dış cephe yüzeyleri de bu aktivitelerden etkilenmektedirler [1,3,4].

Bütün bu gerekçeler gösteriyor ki, kullanımı oldukça yaygın olan taş/mermer temelli yüzeylerde koruma/sağlamlaştırma çalışmalarının sürdürülmesi gerekmektedir. Bu sadece tarihi eserler için değil modern bina materyallerinin korunması için de gereklidir. Yukarıda belirtilen sorunlar, bu tez çalışmasının konusunun önemini de ortaya koymaktadır.

Arkeolojik, tarihi ve kültürel pek çok eserin yanında modern binaların dış yüzeylerinin fiziksel, kimyasal ve biyolojik bozulmalara karşı korunmasını sağlamak için İtalya, İspanya, Fransa İngiltere ve Yunanistan başta olmak üzere pek çok ülkede “**koruma-sağlamlaştırma**” konusunda oldukça yoğun çalışmalar yapıldığı ve multidisipliner bilimsel çalışmaların önem kazandığı görülmektedir. Bu alanda özellikle İtalya’da ve İspanya’da gerek laboratuvar ve gerekse saha çalışmalarının oldukça aktif yürütüldüğü görülmektedir [1,4]. Bu konuda özellikle “*Horizon 2020 Cultural Heritage and European Identities List of Projects, 2014-2017*” listesine bakıldığında Avrupa Birliği’ne bağlı olarak yürütülen ve desteklenen çok kapsamlı ve multidisipliner projelerin olduğu görülmektedir. “Innovative materials and techniques for the conservation of 20th century concrete-based cultural heritage” ve “Nanomaterials for conservation of European architectural heritage developed by research on characteristic lithotypes” başlığı altında yürütülen projeler [5] bunlara birer örnektir. Ülkemizde, koruma ve sağlamlaştırmaya yönelik malzemelerin hazırlanması, kullanılması ve uygulanabilirliğine yönelik çözüm önerileri konusunda ne yazık ki, sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır, çalışmalar daha çok arkeolojik sahalara yönelik petrografik, minerolojik, arkeometrik analizler ve ayrıca bu

eserlerde meydana gelen tahribat ve bozulmaların tespiti ve kaynakları konusunda olup “durum tespitine” yönelik çalışmalardır. Durumun daha iyi anlaşılması açısından ülkemizde bu kapsamda yapılan çalışmalara bir örnek olarak; UNESCO Dünya Miras Listesi’ne alınmış Nemrut Dağı Tümülüsü’nün korunmasına yönelik 2006 yılında ODTÜ-Mimarlık Fakültesi tarafından verilen ve Kültür Bakanlığı tarafından desteklenen araştırma ve uygulama projesi verilebilir. Bu proje daha çok yerinde korumaya yönelik problem tanımı ve durum değerlendirmesi şeklinde tamamlanan bir projedir [6,7].

“Tarihi Yapılarda Kullanılan Volkanik Tüflerin Koruması Üzerine Bir Araştırma: Od Taşı Örneği” [8] başlıklı doktora tez çalışması ülkemizde bu konuda yapılan çalışmalara bir diğer güzel örnektir. Üç adet farklı konum ve yerde bulunan tarihi yapıdan alınan taş örnekleri üzerinde bozulmaya uğramış ve sağlam kısımların; fiziksel, mekanik özellik deneyleri, kimyasal analiz ve petrografik analizleri yapılarak taşın mikro ve makro yapısı belirlenmiştir. İkinci adımda bozulmaya uğramış taşlarda koruma “konservasyon” çalışmaları yapılmıştır. Taş koruma çalışmaları, koruyucu ve sağlamlaştırıcı özellik taşıyan kimyasalların, yapıdan alınan taşlar üzerinde birlikte ve tek basına uygulaması ve su itici koruyucu kimyasalların uygulama çalışmalarını içermektedir. Sağlamlaştırıcı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS) kullanılırken; su itici olarak metil-oktil etoksisiloksan, metil-oktil metoksisiloksan, silan/siloksan gibi piyasada bulunan ticari materyal karışımları emülsiyon şeklinde uygulanmıştır. Sonraki adımlarda ise; kimyasalların uygunluğunun değerlendirilmesi eskitme deneylerinin sonuçlarına bağlı olarak yapılmıştır. Bu aşamada, kimyasal emdirilmiş kum taşları üzerinde eskitme (yaşlandırma) deneyleri olarak adlandırılan; ıslanma-kuruma, donma-çözülme, sodyum sülfat tuz çözeltisi etkilerine ve SO₂ buharına dayanıklılık deneyleri yapılmıştır. Ayrıca fiziksel ve mekanik özellik kontrol deneyleri yapılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır.

104M564 nolu TÜBİTAK Projesi tarafından desteklenen “Protection of the Marble Monument Surfaces by Using Biodegradable Polymers” başlıklı bir diğer lisansüstü tez çalışmasında ise [9] taş yüzeylerinin biyo-bozunur polimerlerle kaplanarak hava kirliliğinden korunması araştırılmıştır. Çalışmada mermer yüzeylerinde polilaktik asit (PLA), polihidroksibütirat (PHB), zein ve chitosan gibi biyo-polimerler kullanılmıştır. Çalışmanın sonucunda, PLA ve PHB polimerlerinin mermer yüzeylerinde alçı taşı oluşumunu azalttıkları ve bu özellikleri ile korumada kullanılabilecekleri belirtilmiştir.

Bütün bu bilgiler ışığında; tez konusunun gerekliliği aşağıda farklı açılardan verilmiştir:

✚ Literatür araştırmaları yapıldığında, ülkemizde bu konuda laboratuvar ve saha çalışmalarını kapsayan multidisipliner çalışmaların oldukça yetersiz olduğu görölmüştür. **Restorasyon çalışmalarının, öncelikle sadece arkeoloji ve mimari disiplinlerle sınırlı kaldığı, gerek mimari yüzeylerin ve gerekse taş/mermer temelli sanat eserlerinin korunmasına ilişkin “koruyucu kaplama malzemelerinin hazırlanması ve bunların saha çalışmalarına uygulanabilirliği” konusunda multidisipliner çalışmaların olmadığı görölmektedir.**

✚ Bu alanda yapılan sınırlı sayıdaki çalışmalar, daha çok arkeolojik sahalara yönelik petrografik, minerolojik, arkeometrik analizler ve ayrıca bu eserlerde meydana gelen tahribat ve bozulmaların tespiti ve kaynakları konusunda olup **“durum tespitine”** yönelik çalışmalardır. **Ülkemizde, koruma ve sağlamlaştırmaya yönelik malzemelerin hazırlanması, kullanılması ve uygulanabilirliğine yönelik çözüm önerileri konusunda ne yazık ki, sınırlı sayıda çalışmaya ulaşılabilmektedir.**

✚ Yapı materyali olarak kullanılmak üzere çeşitli kaplama malzemelerinin hazırlanması ve karakterizasyonu üzerine pek çok laboratuvar çalışması yapılmasına rağmen bunların taş, mermer vd., yüzeyler için pratik uygulamaları üzerine sınırlı sayıda çalışma vardır. Uygulamalar daha çok cam yüzeylere ince film kaplamalarını içermektedir.

✚ Sonuç olarak, bütün bu tespitler, Ülkemizde taş/mermer temelli mimari yapıların korunmasına ve sağlamlaştırılmasına yönelik materyallerin laboratuvar ortamlarında geliştirilmesinin ve bunların belirlenen sahalarda restorasyon amacıyla, uygulanabilirliğinin araştırılmasının,

✚ Taş ve mermerlerin kalitesi ve işlevsel kapasitelerinin artırılarak modern binalarda kullanım alanlarının artırılmasının ve,

✚ Tarihi ve arkeolojik anıt heykeller düşünöldüğünde korumaya/sağlamlaştırmaya yönelik birden fazla işlevselliğe sahip **“akıllı materyallerin”** sentezlenmesinin ve uygulama alanlarının genişletilmesinin daha da önem kazandığı görölmektedir.

Son 10 yılda modern teknolojiadaki gelişmeler ve yoğun araştırma faaliyetleri kaplama alanındaki geleneksel koruyucu ve dekoratif özelliklere yenilikçi bir takım özellikler kazandırmıştır. Modifiye edilmiş organik kaplamalar için hibridizasyon, fonksiyonel grupların aşılınması (grafting), özel katkı maddelerinin kullanımı ve nanobilimdeki pek çok gelişme akıllı kaplamaların üretimi için imkanlar sağlamıştır. Nanopartiküller eğer uygun oranda kaplama malzemeleri içerisinde dağıtılırsa (disperse edilirlirse), kirliliklerin fotokatalitik olarak parçalanması ve/veya mikroorganizmaların etkisiz hale getirilmesi için

kaplama malzemelerine biyosidal özellikler kazandırabilirler. TiO_2 'in ticari olarak satılan Degussa ve Hombikat 100 formları, çok küçük kristal büyüklüğüne sahip olmadıkları için sulu süspansiyonlarında şeffaf soler şeklinde dağılmazlar, bulk halinde kalırlar. Oysa film kaplamalarında özellikle fotokatalitik amaçla kullanılacaklarsa şeffaf olmaları gereklidir. Bu nedenle nano boyutta ve sadece UV ışık altında değil güneş ışığı altında da aktive olabilen metal veya ametal katkılanmış TiO_2 'in sentezi “kendi yüzeyini temizleyen, koruyucu kaplamalarda” temel amaçlardan birisi olmuştur.

Sonuç olarak tezin konusunu; (POSS) genel ismiyle verilen Polihedral Oligomerik Silseskioksan polimerik matris içerisine anataz, nano yapı Zn-TiO_2 fotokatalizörünün katılmasıyla $\text{Zn-TiO}_2/\text{POSS}$ kompozit materyallerin hazırlanması, karakterizasyonu ve mermer yüzeylere uygulanabilirliğinin araştırılması oluşturmaktadır. Böylece koruyucu, sağlamlaştırıcı, hidrofobik, fotokatalitik ve biyosidal etki gösteren çok amaçlı yani “akıllı materyal” hazırlanması hedeflenmiştir. Bu amaçlar doğrultusunda; sunulan tezin, bu alanda ülkemiz için proaktif bir çalışma olması ve sentezlenecek çok amaçlı “hibrid kaplama malzeme” ile taş/mermer temelli yüzeylerin koruma/sağlamlaştırmaya yönelik uygulama çalışmalarının yapılması hedeflenmektedir. Bu hedefler doğrultusunda, yapılan çalışmalar aşağıdaki başlıklar altında toplanabilir.

- ✓ Tez kapsamında, Adıyaman, Afyon ve Marmara Bölgesinde (Balıkesir) bulunan mermer ocaklarından çıkarılan mermer numuneleri materyal olarak seçildi ve belirli boyutlarda kesildikten sonra yüzeyleri saf suyla temizlenip kurutuldu.
- ✓ Mermer numunelerinin kaplama öncesi yapısal, morfolojik ve kimyasal bileşiminin belirlenmesi amacıyla; XRD, SEM-EDX, XRF, porozite tayini, temas açısı ölçümü, AFM, DTA-TGA analizleri yapıldı.
- ✓ Mermer numunelerinin yüzeyine kendi kendini temizleme ve biyosidal özellik katmak amacıyla Zn katkılanmış nanopatiküllerinin TiO_2 (Zn-TiO_2 NP) sentezi yapıldı.
- ✓ UV-C ve görünür ışık (UV-A) altında aktif olan fotokatalitik ve biyosidal etki gösteren anataz yapıda, geniş yüzey alanlı Zn katkılanmış TiO_2 nano partiküllerinin (Zn-TiO_2 NP) sentezi sol-jel yöntemle yapıldıktan sonra XRD, SEM-EDX, FTIR, XRF, BET, partikül boyut dağılımı, zeta potansiyel ölçümleri ile karakterize edildi.
- ✓ Mermer yüzeylerine hidrofobik özellik kazandırmak amacıyla; hidrolitik kondenzasyon polimerleşme tepkimesi ile Polihedral Oligomerik Silseskioksan (POSS-CL_8) sentezi yapıldı ve NMR, FTIR ve DTA-TGA analizleri ile karakterize edildi.

- ✓ Karakterizasyonları yapılan saf TiO_2 ve Zn-TiO_2 NP'lerinin fotokatalitik performansı 25 mg/L metilen mavisi boyası için hem UV hem de görünür bölge ışık altında test edildi. Çözelti ortamında kalan boya derişimleri UV-Vis Spektrofotometrik ölçümleriyle ve ayrıca toplam organik karbon (TOC) ölçümleriyle belirlendi.
- ✓ Hazırlanan Oktakloro Polihedral Oligomerik Silseskioksan (POSS-Cl_8) üzerine Zn-TiO_2 graft edildikten sonra elde edilen $\text{Zn-TiO}_2/\text{POSS-Cl}_8$ nano hibrid malzemesi alkollü ortamda disperse edildi ve hazırlanan sol çözeltileri spreylendirilerek kaplama yöntemiyle mermer numunelerin yüzeyine uygulandı. POSS-Cl_8 ve Zn-TiO_2 'in farklı oranları kullanılarak en iyi fotokatalitik aktiviteyi gösteren oran belirlendikten sonra bu işlem yapıldı. Hazırlanan nanokompozit malzemenin XRD, XRF, SEM-EDX, partikül boyut dağılımı, Zeta Potansiyel Ölçümü, FTIR, DTA-TGA analizleri gerçekleştirildi.
- ✓ Kaplama işlemi uygulanan mermer numunelerinin XRD, temas açısı, SEM-EDX, AFM analizleri ve porozite tayinleri yapıldı.
- ✓ Kaplama işlemi yapılan mermer yüzeyler kullanılarak, metilen mavisi için fotokatalitik aktivite belirlendi. Bunun için kaplanan numuneler üzerine belirli derişimdeki metilen mavisi spreylendirilerek kaplama ile püskürtülmüş ve UV ışık veya görünür ışık altında solar box içerisinde ışınladı ve renk giderim oranları kolorimetrik olarak belirlendi.
- ✓ Kaplama malzemesinin kalitesini test etmek amacıyla, aynı yüzeyler üzerinde fotokatalitik testler tekrar edildi ve böylece kaplama malzemesinin özelliğini kaç tekrar çalışmaya kadar koruduğu tespit edildi.
- ✓ Kaplama işlemi yapılan mermer örnekleri, pH'ı asit yağmurlarını temsil edecek şekilde ayarlanmış asidik çözelti ile yıkanarak aşınma-çözülme sonrası ortama geçen Ca derişimleri belirlenmeye çalışıldı. Bu işlemler sonrası asidik çözeltiye geçen Ca derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) ile belirlendi. Böylece kaplama malzemesinin mermer yapıyı asit yağmurlarına karşı koruma performansı test edildi.

Sunulan tez çalışmasını mevcut çalışmalardan ayıran en önemli farklılıklar aşağıda kısaca belirtilmiştir.

■ Taş/mermer yüzeylerin koruma/sağlamlaştırma amacıyla kaplanmasına yönelik mevcut çalışmalarda TiO_2 NP'leri, SiO_2 NP'leri ve polimerik kaplama malzemeleri ya ayrı ayrı ya da polimer matris içerisinde NP'lerin disperse edilmesiyle hazırlanmış ve yüzeylere spreylendirilerek veya fırça tekniği kullanılarak uygulanmıştır. Bu çalışmalarda, pürüzlülüğe dayalı ve/veya polimerik kaplamayla hidrofobik etki oluşturulmaya dayalı çalışmalar ön plandadır. Sadece TiO_2 tek başına veya bir polimer matris içerisinde dağıtılmasıyla elde edilen kaplama malzemelerinde fotokatalitik etkiye bakılmıştır. Fotokatalitik etki için TiO_2

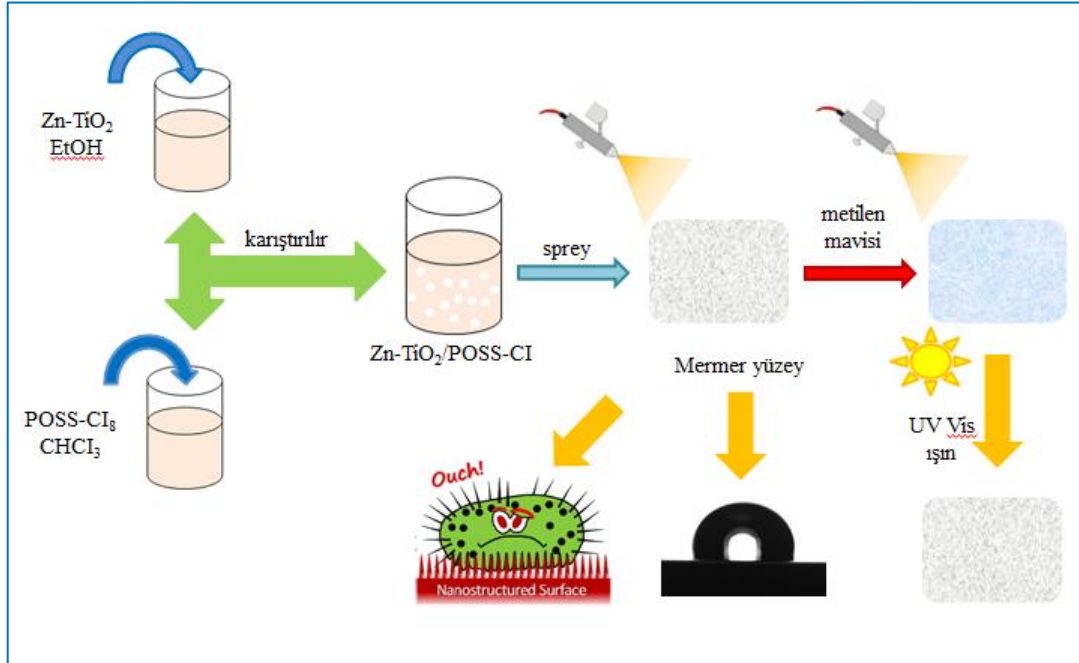
kullanılmış olmasına rağmen; bu çalışmaların büyük bir kısmında sadece UV bölgede fotokatalitik aktivite gösteren, görünür bölgede fotokatalitik aktif olmayan, ticari TiO_2 (Degussa P25, Evonik gibi) kullanılmıştır, ancak bunların sıvı ortamlardaki dispersiyonları iyi değildir. Tez kapsamında; hem UV bölgede hem de görünür bölgede fotoaktif, anataz yapıda, çözelti ortamında aglomere olmadan disperse olan, şeffaf, 7,57 nm kristal boyutta Zn-TiO_2 NP'leri sentezlenmiş ve hem fotokatalitik etki oluşturmak için hem de pürüzlülüğe dayalı hidrofobik etki için kullanılmıştır.

■ Sadece akrilik polimerlerin kullanıldığı çalışmalarda, polimer kaplamalar ince film uygulamaları şeklindedir ve sadece hidrofobik özellik göstermektedir ve bu kaplamalar zamanla dökülme eğilimi gösterebilirler, ışık etkisiyle parçalanabilirler veya ortam sıcaklığına bağlı olarak uygulanmalarında çeşitli sorunlar çıkabilir. Bu tez çalışmasında akrilik esaslı bir polimer yerine POSS kullanıldı. Bilindiği gibi POSS'lar R gruplarından dolayı kolayca fonksiyonlaştırılmakta, aglomere olmayan şeffaf dispersiyonları sağlanabilmekte, termal ve UV ışığa karşı dayanıklı çevre dostu, polimerler olarak gösterilmektedir [10].

POSS monomerleri bir veya daha fazla kovalent bağlı reaktif gruplar içerdikleri için, polimerizasyon veya graft tekniği ile yüzeye bağlanma veya hibrid malzemeler oluşturmak için oldukça uygundur.

■ Mevcut çalışmalarda TiO_2 NP'leri bir yüzey aktif madde kullanılarak, polimer matris içerisinde fiziksel olarak disperse edilmekte ve bu durum da fotokatalitik aktiviteyi azaltabilmekte veya fotokataliz etkisi ile polimer yapı parçalanabilmektedir. Bu nedenle Collangiuli ve diğ. (2015), yaptıkları çalışmalarda, perflorlanmış ürünleri polimerik matris içerisine katarak, fotokataliz ile polimer zincirinin yıkılmasını engellemişlerdir. Bu tez kapsamında ise; Zn-TiO_2 NP'leri, polimer matris içerisinde disperse edildiğinde; fiziksel olarak dağıtılmış olmayıp, POSS'un kafes yapısına girmiş olarak bulunmaktadır. Meydana gelen hibrid malzemede POSS, Zn-TiO_2 NP'lerinin tek başına gösterdiği fotokatalitik aktiviteyi etkilemediği gibi, hidrofobik özelliğe katkıda da bulunmaktadır. POSS'la ilgili araştırmalara bakıldığında; POSS çoğunlukla TiO_2 'i disperse etmek üzere kullanılmakta ve bu dispersiyon ayrıca bir polimer matris içerisine, polimere üstün özellikler kazandırmak için kullanılmaktadır. Oysa bu tez çalışmasında başka bir polimer matrise ihtiyaç duyulmadan, sadece POSS/ Zn-TiO_2 NP'leri hazırlandı ve “başka bir polimer matris içerisinde dağıtılmadan” **doğrudan** kullanıldı.

■ POSS/TiO₂'in farklı bir polimer matris içerisinde dağıtılması ve farklı uygulamalar için kullanılmasına ait pek çok çalışma olmasına rağmen taş/mermer yüzeylerin kaplanması için “**başka bir polimer matris içerisinde dağıtılmadan-doğrudan POSS-TiO₂**” şeklinde kullanımına ilişkin uygulamalara rastlanmamıştır (Bölüm 2-Kuramsal Temeller’de “2.6.2.1 POSS” başlığı altında farklı uygulamalara ilişkin örnekler verilmiştir. Örneğin POSS-TiO₂, UV ışığa karşı epoksi polimerlerin dayanıklılığını artırmak için polimere katılmış ancak herhangi bir yüzey için uygulama yapılmamıştır [11]. Sunulan tez bu bakımdan da farklıdır ve içerdiği yeniliklerle “koruyucu/sağlamlaştırıcı kaplamalar” konusundaki çalışmalara katkı sağlayacaktır. **Şekil 1.1**’de ise tezin amacı ve kapsamını görsel olarak verilmiştir.



Şekil 1.1: Tezin grafiksel olarak özetlendiği şema.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Taş/Mermer Yüzeylerin Bozulmasında Etkili Olan Başlıca Etkenler

Şehir kirliliği ve özellikle hava kalitesi; taş/mermer temelli çeşitli mimari yüzeylerde, başta heykel olmak üzere sanat eserlerinde ve binalarda siyah kabukların oluşmasına, fiziksel-kimyasal bir takım bozulmalarla estetik görüntünün değişmesine ve daha pek çok istenmeyen duruma yol açmaktadır. Taş, antik dönemden günümüze kadar yaygın bir şekilde yapı malzemesi olarak kullanılmasına rağmen, zamana bağlı olarak yüzeylerinde bozulmalar meydana gelmektedir. Kirletici gazlar, ince partiküller, çözünen ve çözünmeyen tuzların poroz boşluklar içerisinde kristalizasyonu, asit yağmurları vd., etkiler mimari yüzeylerin bozulmasındaki en önemli etkenlerdir. Ayrıca mikroorganizmaların büyümesi, kuş pislikleri, duman, yapısında bulunan tuzların çiçeklenmesi yani kristalizasyonu, nem, ışık, vd., bütün etkiler çoğunlukla taş yüzeylerde estetik görüntülerin bozulmasına yol açmaktadır. Mimari yüzeylerin siyahlaşması, antropojenik aktivitelerin fazla olduğu şehirlerdeki binalarda ve tarihi heykellerde daha fazla görülür. Kromatik değişiklikler veya siyahlaşma partiküllerin ışığı absorpsiyonu ile ilişkilidir ve materyallerden ışığın yansıması olarak ölçülebilir. Bütün bu etkiler sadece bu estetik bozulmalara yol açmaz aynı zamanda degradasyon meydana gelebilir ve bu orijinal taş materyalin yapısında kayıplara yol açabilir. Biyotik faktörler, özellikle mikroorganizmalar, estetik ve yapısal olarak taş materyallere zarar veren en genel kaynaklardan birisidir. Buna karşılık mikrobiyal büyüme ve biyolojik bileşikler, bina materyalleri üzerinde biyolojik temizleme, kirliliklerin biyobozunması, biyosağlamalaştırma gibi zaman zaman pozitif etkilere de yol açabilirler [12].

Bütün bu etkilerin sonucunda; **ayırışma** yani taşların bütünlüğünün bozulması genellikle doğal atmosferik olayların sonucunda meydana gelirken; **bozulma-çürüme** “taşların çeşitli etkilere bağlı olarak yapısal özelliklerinin herhangi bir kimyasal veya fiziksel modifikasyonu sonucunda değer kaybetmesi veya kullanım alanlarının sınırlandırılması” şeklinde tanımlanmaktadır. Bu durumda taşların kalitesi ve işlevsel kapasiteleri ve buna bağlı olarak da kullanım alanları azalmaktadır.

Mimari ve tarihi yüzeylerin bozulması fiziksel, kimyasal veya biyolojik etkenlere bağlı olarak meydana gelebilir. Literatür çalışmalarında özellikle hava kirliliği, tuzlaşma ve biyobozulma gibi etkenlerin üzerinde yoğunlaşmıştır.

2.1.1 Hava kirliliği

Taş temelli yapıların yüzeylerinin bozulmasında en önemli etken hava kirliliğidir. Endüstriyel faaliyetlerin yoğun olduğu pek çok ülkede, gaz (karbon salınımı ve yanma ürünleri) ve aerosol şeklinde partikül salınımlarının ya da fosil yakıtların neden olduğu **atmosferik kirlilikler**, taş/mermer temelli yüzeylerde siyah kabukların oluşmasına ve renk değişikliklerine neden olmaktadır. Asit yağmurları, kireçtaşı, mermer, ve karbonat temelli çimento içeren yapıların bozulmasında oldukça etkindir. Ayrıca atmosferik partiküller de tüm taş yapılar için önemli bir bozulma kaynağıdır. Mermer gibi karbonat temelli taşlar, atmosfer ortamında yer alan SO₂, su ve oksijen yardımıyla kalsiyum sülfata dönüşerek taşın yapısını değiştirdiğinden bu da taşların görüntüsünde kararmalar meydana getirmekte ve estetik bozulmalar oluşmaktadır [12-14]. Her ne kadar karbonat temelli taş yüzeylerdeki siyah kabuklanmalara yoğunlaşmış olsa da özellikle dizel yakıtlara bağlı olarak yüksek sülfatlaşma oranları meydana gelmekte ve silikat temelli taşlarda ve granitler için de benzer problemler oluşmaktadır. Ancak granit yüzeylerde oluşan kabuklanma jeokimyasal yapıdan ziyade atmosferik kirliliklerin yüzeylerde birikmesi sonucu oluşmaktadır. Mikrofloraya bağlı olarak sülfatlar da oluşabilir. SO₂, NO₂, CO₂ insan faaliyetlerine ve sanayileşmeye bağlı olarak özellikle şehirleşmiş bölgelerde çok aktif gazlardır ve bunların yağmur sularıyla çözülmesiyle kalkerli materyaller çözülmekte ve zamanla yüzeylerde kayıplara neden olmaktadır. Eğer taş yapılar nispeten daha korunaklı konumlardaysa bu çözümlere bağlı olarak reaksiyon ürünleri birikmekte, taş yüzeylerde siyah kabuklanmalar oluşmaktadır. Özellikle fosil yakıtlardan salınan karbonlu partiküllerin buna sebep olduğu belirlenmiştir. Bu partiküller aynı zamanda SO₂'nin oksidasyonunu katalizleyen metal oksitler de içermektedirler ve kabukların oluşumunu bunlar da etkilemektedir. Her ne kadar karbonat temelli taş yüzeylerdeki siyah kabuklanmalara yoğunlaşmış olsa da özellikle dizel yakıtlara bağlı olarak yüksek sülfatlaşma oranlarına bağlı olarak silikat temelli taşlarda ve granitlerde de benzer problemler oluşmaktadır. Sanayileşme veya şehirleşmenin az olduğu yerlerde siyah kabukların oluşumunun ise, biyolojik faktörlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan çalışmalar SO₂ miktarının 30 µg/m³ düzeyinin altında olması durumunda bu bozulmaların önemli miktarda azaldığını göstermiştir. SO₂'nin etkileri atmosferik koşullara bağlı olarak da (nemli ve kuru hava) değişmektedir.

Poliaromatik hidrokarbonların da (PAHs) bu kabuklanma olayında etkili olduğu görülmüştür. Kromatik yani renk değişiklikleri veya siyahlaşmalar, ışığı absorbe eden

partiküllerden kaynaklanmaktadır ve bu değişiklikler materyalden yansıyan ışıktaki değişikliklerle ölçülebilmektedir. Bu renk değişiklikleri sadece gözün algılayabileceği tabaklarda görünse de çok daha iç tabakalarda da oluşabilir [1]. Bu bozulmalara sadece estetik bir sorun olarak bakılmamalıdır, çünkü bu bozulmalar aynı zamanda yapı taşlarının parçalanarak, orijinal taş materyalinde kayıplara da yol açmaktadırlar.

2.1.2 Tuz oluşumu

Tuz oluşumu taş/mermerlere çeşitli şekillerde etki etmektedir. Taşların içerisindeki gözenekler **tuz kristallerinin** oluşmasında oldukça önemlidirler ve taşların çekme direncini yenmek için baskı oluşturarak toz şeklinde parçalanabilirler. Tuzların katkısıyla da oluşan bu bozulmalara Dünya'nın pek çok yerinde bulunan heykellerde rastlanır. Tuz kristallerinden kaynaklı bozulmaların artmasına taşların içerisindeki tuz çözeltilerinin soğuma-buharlaşmaya bağlı olarak kristalizasyonu sebep olmaktadır. Bu pek çok kaynaktan "hidrasyon hasarı" olarak adlandırılmaktadır. Sodyum sülfat en çok zarar veren tuzlardan bir tanesidir ve susuz Na_2SO_4 -tenardit veya mirabilit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ şeklinde bulunur. Tenarditin, mirabilite dönüşmesiyle gözenek içerisindeki hacim artar ve hidrasyon hasarı meydana gelir. Tuzların çözülmesi-kristalizasyonu süreci bu hasarların oluşmasındaki temel basamaklardır. Bu hasarlar sadece dış mekanlardaki yüzeylerde meydana gelmez aynı zamanda iç mekanlarda tuzların higroskopik suyla çözülmesiyle de oluşur [15]. Tuzların birikmesi, yüzeyde kristallenme veya çiçeklenme şeklinde görünse de arayüzeyle ilişkilidir. Gözenek boyutu da tuz etkisinde önemlidir, 30 nm'den daha küçük gözeneklerde bu etki daha fazla görülebilir [2]. Güneş ışığına maruz kalmış granit yüzeylerdeki renk değişikliği bu bozulmalara bir örnektir. Tuzlar yüzeye yakın yerlerde birikme eğilimindedir ve bu şekilde hem yüzeyde hem de iç kısımlarda değişiklikler oluşturabilirler. **Diferansiyel gerilimler** taş/mermer yüzeylerin bozulmasında bir diğer faktördür. Isınma/kuruma, killerin şişmesi, farklı genleşme katsayısı, sıcaklık farkına dayalı gerilim, taş yapılarındaki gözeneklerin değişimi (gözeneklerin çiçeklenme sonucu tuzlarla dolması veya organik veya biyolojik materyallerle dolması) gibi bir takım etkilere kaynaklanır.

2.1.3 Biyotik faktörler

Özellikle mikroorganizmalar, taşların hem görsel hem de yapısal zarar görmelerinde en genel kaynaklardır. Taş ve diğer gözenekli materyallerde, atmosferik özelliklere (yüzey pürüzlülüğü, başlangıç gözenekliliği, minerolojik yapı, pH, mikroorganizmanın tipi, nem,

güneş ışığı, sıcaklık gibi) bağlı olarak alg ve bakteriler gibi yaşayan organizmalar, koloni oluşturabilirler ve diğer çevresel faktörlerden kaynaklı bozulmaları daha da artırabilirler [2,12].

Ancak bu konudaki tartışmalar halen devam etmektedir çünkü: taş yüzeyler biyolojik faktörlere bağlı olarak korunabilir veya bozulabilirler. Kompleks biyofilmler, taş yüzeylerin kırılmalara karşı stabil kalmasını sağlayabilirler. Laboratuvar koşullarında yapılan bazı çalışmalarda biyofilmlerin, %40-70 oranında kalsitlerin çözünmesini azalttığı görülmüştür. Silikat taşları üzerinde yapılan bazı çalışmalar ise bozulmayı artırdığı yönündedir. Yüzeylerde yer alan likenlerin fiziksel ve kimyasal olarak zarar verdiği yönünde çalışmalar vardır. Bu çalışmalarda, liken veya sarmaşıklardan okzalik asitin salınmasıyla, karbonik asitin oluşmasıyla veya diğer asitlerle taşın yapısında bulunan kalsiyumun kompleks oluşturması sonucu kimyasal zararların oluştuğu belirtilmektedir. Kalkerli yapılardaki kalsiyumun, okzalik asitle tepkimeye girmesi sonucu oluşan kalsiyum okzalatın koruyucu bir tabaka oluşturacağına yönelik çalışmalar da vardır. Bakterilerin ototrofik veya heterotrofik olmaları, nem, ışık, sıcaklık gibi faktörler bu etkileri değiştirmektedir. Ototrofik bakteriler S ve N'ü oksitleyerek sülfürik veya nitrik asite dönüştürebilirler. Ayrıca yüzeyde oluşmuş biyofilmler hava kirliliğinin olumsuz etkilerini daha da artırabilirler. Heterotrofik bakteriler kelatlayıcı reaktifler ve organik asitler üretebilirler ki, bunlar inorganik asitlerin üretilmesiyle meydana gelen zararlardan daha az etkiye sahiptirler. Bakterilerin üretmiş oldukları polimerik maddeler (polisakkaritler, su ve proteinler) kompleks biyofilmler oluşturarak kireçtaşından oluşmuş yüzeylerde çözünme dengelerini ve çözülmeye bağlı çukur görüntülerin oluşumunu değiştirebilirler. Siyanobakteri, alglerin ve kristal örgü içerisinde bulunan heterotrofik bakterilerin metabolik salgılarının biyolojik olarak çözülmelere, mekanik değişikliklere, pul pul dökülmelere ve böylece taş yapılarda bozulmalara yol açtığına dair çalışmalar mevcuttur. Ayrıca halofilik mikropların da taşlar da bozulmalara yol açtığına dair bulgular vardır [1].

2.2 Taş/Mermer Temelli Yüzeylerde Bozulmaların Belirlenmesi

Taş/mermer esaslı malzemelerin yüzeylerinin korunması/sağlamlaştırılması amacıyla yapılan çalışmalarda gerçek bir ilerleme sağlayabilmek için bozulmanın kaynağının ve oranının bilinmesine ihtiyaç vardır. Önce bozulmaya sebep olan çeşitli etkenlerin ortaya konulması gereklidir. Örneğin; hava kirliliği ve bozulma arasında bir bağlantı olmadığı sürece bozulmaya hava kirliliğinin sebep olduğunu nasıl söyleyebiliriz? İkincisi, meydana

gelen bozulma nedenlerini ve oranlarını belirlemek için bir hedefin olması ve bunun ne kadar gerekli olduğuna ve bu ihtiyacın ne kadar acil olduğuna karar verilmesi gereklidir. Üçüncüsü uygulanan bazı düzeltici-onarıcı-koruyucu işlemlerin ne kadar etkili olduğu izlenmelidir. Bu soruların cevapları için de bozulmaların bazı tekniklerle tespit edilmesi gerekir.

Pek çok etkene bağlı olarak meydana gelen bozulmaları ölçmek için tek bir teknik yeterli değildir. 3D lazer tarama ve floresan gibi bazı tekniklerle (LIDAR-light detection and ranging) sadece yüzeylerdeki bozulmalara bakılabilir ve yüzeylerde kademeli olarak meydana gelen yüzey kayıplarını belirlemek için uygulanabilir. Ultrasonik ölçümler, termografi veya manyetik rezonans görüntüleme (MRI) gibi diğer teknikler yüzeyin alt tabakalarındaki bozulmaları belirlemek için kullanılabilir ve taş içerisindeki kohezyonun kaybı, tabakalar arasındaki kopmalar, kabarcıklar veya iç boşlukların tespitinde oldukça yararlı tekniklerdir. Bu amaçla pek çok yüzey tekniği kullanılmaktadır. Taşlarda meydana gelen kayıpların kantitatif olarak belirlenmesi için mikroerozyon metre, profilometre, yakın mesafe fotoğrammetre, lazer ile tarama ve lazer interferometresi kullanılan yüzey teknikleridir. Tekniklerin ucuz, kolay uygulanabilir ve pratik olması istenilen temel özelliklerdir. Taşların bozulma sürecinde çözelti kimyası ve mineral reaksiyonları odaklanılan temel işlemlerdir.

Asit yağmurlarına bağlı olarak, taşların yüzeylerinin kimyasal olarak çözünmesini değerlendirmek amacıyla mikro örnek gerektiren ölçüm teknikleri oldukça önemlidir. Atomik kuvvet mikroskopu (AFM), dikey tarama interferometresi, minerallerin reaksiyonlarını veya biyobozulmaların etkilerini izlemek için kullanılan oldukça faydalı tekniklerdir. Yüzeyin altındaki tabakalarda meydana gelen değişikliklerin izlenmesi de oldukça önemlidir. Bu teknikler *in situ* ve *laboratuvar esaslı teknikler* olarak ikiye ayrılır. Laboratuvar testleri toplanan örneklerle hızlandırılmış yaşlandırma veya yapay soyulma gibi işlemlerin uygulanması ve etkilerinin incelenmesini oluşturmaktadır. Antropojenik kaynaklı siyah kabukların oluşumunu belirlemede özellikle isotopik analizler kullanılmaktadır. Tuzların kristallenmesi veya çiçeklenmesiyle meydana gelen hasarların belirlenmesinde termo mekanik analizler (TMA), NMR, AFM, çevresel taramalı elektron mikroskopu (ESEM) kullanılan tekniklerin başında gelmektedir. Bu kompleks tekniklerin kullanılmasından önce meydana gelen bozulmaların, basit görsel yollarla test edilmesi de oldukça yararlıdır [1].

2.3 Taş/Mermer Temelli Yüzeylerin Sağlamaştırılması/Korunmasına Yönelik Çalışmalar

Eski dönemlerden itibaren taş yüzeylerin korunması amacıyla harçla kaplama, cila uygulama, bozulan kısımların kesilmesi veya yenilenmesi gibi pek çok geleneksel yöntemler uygulanmaktadır. Ancak günümüz koşullarında bu yöntemler gerek estetik ve gerekse kalıcı koruma açısından oldukça yetersizdir. Çok daha kalıcı çözümlere ihtiyaç vardır. Bu kalıcı çözümlerin uygulanmasında bağıl nem ve sıcaklık önemli parametrelerdir. Buna yönelik yapılan çalışmalarda suyu taş yüzeylerin dışında tutacak ve böylece bağıl nemi ve sıcaklığı kontrol altına alınacak tedbirler alınmaya çalışılır. Bu müzeler, iç mekanların taş duvarları, sanat eserleri için nispeten daha kolay uygulanabilse de dış mekanlar için oldukça zordur. Bu konuda daha çok, çevresel koşullardan kaynaklı tuz kristalizasyonunun etkilerini azaltmaya yönelik “*yüzeylerin ıslanabilirliğinin azaltılması*” alanındaki çalışmalar ön plandadır. Özellikle siyah kabukların uzaklaştırılmasına yönelik, kalsiyum sülfatın çözünürlüğünü artırmak için kompleksleştirici reaktiflerin kullanılması, veya silikatları çözmek için HF asitinin kullanılması gibi diğer temizleme teknikleri çoğunlukla beklenen sonucu vermemiştir [16]. Kalsiyum sülfatı kalsiyum karbonata dönüştürmek için potasyum sülfatın kullanıldığı çalışmalar da vardır. Ancak tüm bu işlemler etkin bir temizleme için yeterli gelmemiştir.

Mermer gibi taş temelli yüzeyler başta olmak üzere uygulanan “**aktif koruma**” yüzeylere doğrudan uygulanan işlemleri içerir. Bu yöntemler aşağıda kısaca verilmiştir.

2.3.1 Lazerle temizleme

Yüzeylerden zararlı maddelerin veya oluşan is veya siyah kabukların uzaklaştırılması işlemidir. Bu işlemler sonrası yüzeyin orijinal özelliğini kaybetmemesi gerekir. Taş yüzeylerde oluşan siyah kabukların temizlenmesi sonrasında yüzeyin hemen alt tabakasında kimyasal veya fiziksel kayıpların olmaması istenir. Çıplak gözle fark edilemeyen bu kayıplar için, ESEM ve EDS analizleri yapılabilir.

Lazer ışık ile temizlemede, gözeneklerdeki su ve karbonca zengin partiküller hızlı bir şekilde uzaklaştırılır. Temizleme işleminden sonra gelen ışık, temiz yüzey tarafından yansıtılır ve böylece materyalden daha fazla kayıplar olmaz. Ancak lazer ışıkla bu işlem boyalı yüzeyler, seramik ve granit yapılar için uygun değildir. Ayrıca lazer ışık uygulamasından sonra yüzeyde sarı bir renk tabakasının oluşması veya başka renk

değişikliklerinin olması lazer temizleme işleminin uygulanabilirliğini sınırlamaktadır [17-18].

2.3.2 Lateksle kaplama

Son 15-20 yıldır “Arte Mundit” ticari ismiyle bilinen latexle kaplama yöntemidir. İç duvarlardan, tavanlardan, sıvalardan, doğal taştan, mermerden toz, kurum, nikotin ve diğer kirleticileri gidermek için beton, tuğla, sıva, alçı heykel gibi yapıların temizliğinde kullanılan bir çeşit kuru temizleme macunudur. Suyun buharlaşması sırasında polimer, yüzeye hafifçe yapışan elastik bir filme dönüştürülür. Bu film su kullanılmadan mekanik olarak kolayca çıkarılabilir. Taze ürün, iyi toprak bağlama kapasitesine sahip elastik bir kauçukta kurutulur ve vulkanize olur. Arte Mundit hiçbir organik çözücü, yüzey aktif madde veya inorganik tuz içermez. Arte Mundit Tip I, her zaman bir katkı maddesi olmadan kullanılan, modifiye bir lateks emülsiyonudur. Arte Mundit Tip II, III ve V, vulkanizasyon sırasında uçucu hale gelen veya kuru filme bağlanan farklı konsantrasyonlarda kompleksleştirici maddeler ve temizleme kuvvetlendiricileri içerir. Substratın bu maddelerle kirlenmesi bu nedenle mümkün değildir. Tüm Arte Mundit® tipleri neredeyse hiç amonyak içermez (<% 0,005). Uygulama sırasında, amonyak buharlaşır ve yüzeye zararı olmaz. Latexteki kimyasal katkı maddelerinin hiçbiri yüzeyde reaksiyona giremez, sertleşme işlemi sırasında buharlaşmaz. Ancak çalışmalar bu uygulamalar sonrasında yüzeyden filmin ayrılmasıyla mekanik aşınmaların veya kalıntıların kaldığını göstermektedir [19,20]

2.3.3 Biyolojik temizleme

Hempel (1976), biyolojik temizlemenin de mümkün olacağını ilk kez göstermiştir [21]. Kil çamurunun gliserol ve üre içerdiğini bunun da kısmen de olsa mikroorganizmalardan kaynaklı olduğunu belirtmiştir. Gauiri ve diğ. (1992) mermer üzerindeki siyah kabukların anaerobik olarak sülfürü indirgeyen bakterilerle giderilebileceğini göstermiştir. Bu şekilde ayrıca CaSO_4 'ın tekrar CaCO_3 'a dönüşebileceğini de belirtmiştir [22]. Fungus kaynaklı enzimatik temizleme mermerler üzerinde uygulanmıştır [23]. De Mynck ve diğ. (2010); mermerler üzerinden likenlerin taşınması için bakteriler kullanmışlardır [24]. Tonilio ve diğ. (2007); Milan Katedralindeki mermerler üzerinde sülfat indirgeyici bakteriler kullanmışlar ve bunu kimyasal temizleme işlemiyle karşılaştırmışlardır [25].

2.4 Aktif Koruma-Tuz Giderme

Taş yapılarda bozulmanın temel sebeplerinden birisi tuz oluşumu olduğundan bunların giderimi oldukça önemlidir. Suda çözülmüş tuzların giderimi kolaymış gibi görünse de pratikte zor bir işlemdir. Tuzun azaltılması işlemi küçük yapılar veya sanat eserleri için suyla temizleyerek veya kil macunla kaplayarak yapılabilir ancak bu işlemler esnasında yüzeyde kayıplar veya yüzey boyalıysa bozulmalar meydana gelebilir [26,27]. Taşların tuzdan arındırılmasında kil, kum, kağıt hamuru gibi materyaller içeren macunlar (lapa) kullanılmıştır. Kalsiyum sülfatın giderilmesinde ve özellikle siyah kabukların giderilmesinde gerekirse çözünürlüğü artırmak için EDTA, NaHCO_3 , NH_4HCO_3 , NH_4CO_3 gibi ek malzemeler de kullanılmıştır [28]. Ancak kireçtaşı içeren yapılarda sülfatlaşma ileri düzeyde ise kalsiyum sülfat bütün bu materyalleri tutabilir ve temizleme işlemi oldukça olumsuz sonuçlanabilir. Ayrıca taş yapılardaki gözenek çapları dikkate alınarak kullanılan dolgu macunlarının oldukça ince yapılı olması istenir. Tuz giderme için biyolojik temizleme işlemleri de uygulanabilir, ancak bakterilerin yüzeye uygulanacak bazı işlemleri maskeleyebileceği de unutulmamalıdır [29].

2.5 Aktif Koruma-Sağlamlaştırma

Çeşitli bozulmalarla kimyasal veya fiziksel olarak zayıflatılmış mermer, taş vd. yapıların sağlamlaştırılması şarttır. İdeal olan orijinali kadar sağlamlaştırmanın yanında rüzgar, yağış, kuşlardan kaynaklı zararları da içeren ekolojik süreçlerin etkilerine karşı da korumaktır. Materyalin yapısında bulunan tuzların, çözünme-kristalizasyon yoluyla meydana getirdikleri zararları gidermek için su-itici veya higroskopik şişmeye karşı direnç gösteren bir kaplama yapılması gerekir. Ayrıca bu işlemlerin ucuz, kolay uygulanabilir ve güvenli olması istenir. Örneğin buharlaşabilir organik bileşikler kullanılmışsa bunların çevreyle dost olması gerekir. İşlem görmüş taşlarda iç gerilmelere karşı dayanıklılığı artırmak için neme ve termal genleşmeye karşı daha dayanıklı ve elastik malzemelerle sağlamlaştırma işlemlerinin yapılması gerekir. Ayrıca uygulanan işlemin yüzeylerde kalıntı bırakmaması ve görünmez olması istenir.

Sağlamlaştırma amacıyla kullanılacak olan materyallerin taş gözeneklerine iyi nüfuz etmesi için viskozitesinin düşük ve temas açısının düşük olması istenir. Ayrıca taşın yüzeyini sağlamlaştırması için sertleşmesi gerekir. Bütün bu koşulların sağlanabilmesi için; öncelikle uygulanan maddelerin yüksek sıcaklıkta sıvı, soğutulduğunda ise wax gibi sertleşmesi gerekir. Isıtma işlemi olmaksızın viskozitesinin uygun olması ve sonrasında

sertleşmesi istenir. Sağlamaştırma işlemi güneşin yoğun olduğu bölgeler için risklidir. Sıcaklığın etkisiyle malzemenin yüzeyden sıyrılması veya buharlaşması söz konusu olabilir. Bütün bu etkiler düşünüldüğünde düşük viskoziteli materyal, in situ olarak taş yüzey üzerinde kimyasal olarak oluşturulabilir. Sağlamaştırıcı materyal, taş yüzeylere fırça, sprey, kapiler yolla veya küçük taş yapılar ise sağlamaştırıcı çözelti içerisine daldırılarak uygulanabilir. Düşük basınçta yapılması gereken uygulamalar için kapiler absorpsiyonu artırmak amacıyla damlatma şeklinde uygulamalar da söz konusudur. Heykeller için vakum altında uygulamalar yapıldığında taşın yüzeyinde kırılmalar meydana geldiği görülmüştür [30]. Sağlamaştırma işlemleri için polimerler ve çeşitli inorganik materyaller kullanılmaktadır [1]. Bu konudaki uygulamalar aşağıda verilmiştir.

2.5.1 Organik polimerler

Emilmiş olan suyun buharlaşması ve tuzların çözünmesinin kısmen engellenebilmesi için taş yapılarda su buharının çıkışını sağlayan yani nefes almayı sağlayan gözeneklerin olması gereklidir. Günümüze kadar kaktüs suyu, bezir yağı gibi doğal maddelerden sentetik polimerlere kadar pek çok farklı madde sağlamaştırma için kullanılmıştır. Taş yüzeylerin hızlı kuruması, biyolojik büyümeyi azaltır ve ayrıca hava kirliliğine bağlı olarak suyun katkısıyla oluşan bozulmalar da azalır. Taş, mermer vd., yapılarda bulunan çizgiler ve gözenekler kaplama malzemesinin geçirgenliğini-emilimini sağlar. Sağlamaştırma işlemi sonrasında gözeneklerde meydana gelen değişiklikler civa porozimetresi ile gözlemlenebilir. Koruma amaçlı yapılan bu işlemlerden sonra taş yüzeylerde bulunan polimerlerin moleküler yapıları ve kararlılıkları üzerine çalışmaların yapılması gereklidir. Kabaca tri-alkoksisilanların veya tetra-alkoksisilanların hidrolizi ve ardından kondenzasyonu sonucu polimer ağlarının oluştuğunu söyleyebiliriz. Ancak kaç tane siloksan bağı oluşur, zamanla bu bağlar değişir mi, ya da suyun, çözgenlerin, tuzların ve bazı metal iyonlarının nasıl bozucu etkisi olur? Bu soruların yanıtları da verilmelidir [31,32].

2.5.2 Alkoksisilanlar

Alkil alkoksisilanlar veya kısaca silanlar en yaygın kullanılan sağlamaştırıcılardır [3]. Metilmetoksisilan (MTMOS) ve tetraetoksisilan (TEOS) en yaygın kullanılan bileşiklerdir. Silanlar suyun etkisiyle hidroliz ardından kondenzasyona uğrayarak silikon polimerlerini oluşturular ve bu süreçte organo Sn veya Pb katalizörleri de kullanılabilir. MTMOS ve TEOS'un bu kadar popüler olması şüphesiz ticari olarak kolay ulaşılabilir olmalarından kaynaklanmaktadır. Büyük alkil veya aril gruplarını içeren diğer polimerler

de kullanılmıştır. Wheeler (2008), alkoksisilanları kilce zengin taş yüzeyleri için, kuartz kumtaşlarına karşı kireçli yapıların yüzeyi ve mermer yüzeyleri için kullanmıştır [33]. Etil silikatla işlem görmüş kil yüzeylerinde sağlamlık artmıştır ancak üçüncü ıslanma/kuruma döngüsünden sonra bu sağlamlık azalmıştır. Kilce zengin taşlarda kilin şişme oranının azalması dayanıklılığı azaltabilir. Bağlanmayı sağlamak için bağlayıcı reaktifler veya başka sağlamlaştırıcı kullanılması gerekebilir [34]. Alkoksisilanlar, mermer yüzeyler için kalsit taneleri arasındaki boşlukları doldurmak için kullanılır. Son çalışmalarda ise nanopartikül modifiye edilmiş silanlar geleneksel yöntemlerin uygulanması sonucu oluşan çatlakları gidermek ve sağlamlaştırmayı artırmak için kullanılmıştır [35]. Silanlar, kırılmaya karşı dirençli ince filmlerin hazırlanması için kullanıldı. Sürfaktanlar kırılmayı engellemek amacıyla silanlara katıldı ve hibrid-nanokompozitler hazırlandı [36,37]. Araştırmaların önemli bir kısmı uygulama işlemlerinden sonra zaman ve uygulama sayısına bakarak gözeneklerde meydana gelen değişiklikler ve TEOS'un sertliği üzerine yoğunlaşmıştır. Solvent esaslı bir koruyucu olan silisik asit etil ester ticari ismiyle- Funcosil stone strengthener uygulanmış taş yapılarda mikrogözeneklerin korunduğu not edilmiştir [38]. Literatür bilgilerine bakıldığında taş yüzeylerde silanların kullanılmasında sol-jel yönteminden faydalanılmıştır. Ayrıca MTMOS'un hidroliz ve kondenzasyonunda substratın yapısında bulunan çözünmüş tuzların örneğin sodyum sülfatın bu süreci yavaşlatırken; sodyum klorürün kondenzasyonu artırdığı görülmüştür [39].

2.5.3 Epoksiler

Sağlamlaştırma için epoksi reçinelerin kullanıldığı bazı çalışmalarda kötü uygulamalar olduğu belirtilmiştir. Viskoz, kırılğan, sarı lekeler bıraktığı için sağlamlaştırma için çok da arzu edilen bir polimer değildir [40]. Sikloalifatik epoksi reçineler (Eurostatic EP2101) sağlamlaştırma amacıyla İtalya'daki bazı yapılar için kullanılmıştır [41]. Son çalışmalar renk değişimini minimize etmek üzerine yoğunlaşmıştır. Suda emülsiyon halinde veya epoksi-silikat gibi kompleks hibrid materyal olarak uygulamalar yapılmıştır [42,43].

2.5.4 Akrilikler

Metil-metakrilatların veya diğer akrilik monomerlerin in situ polimerizasyonu ile elde edilmektedir ve yüksek sertliği ve camsı geçiş sıcaklığından dolayı destek görmesine rağmen taşların sağlamlaştırılması için çok da uygun değildir. Şimdiye kadar olan uygulamalarda bu reçineler, çözümlerde çözülerek kullanıldı Paraloid B72 (Akriloid B72) de olduğu gibi. B72, MTMOS gibi bir alkoksisilan içerisinde çözüldü ve

alkoksisilanda eksik olan yapışma özelliği kazandırılmış oldu. Alkoksisilan derinlere kadar sağlamlaştırma yaparken, B72, pul şeklinde dökülmeleri ve pigmentlerdeki kayıpları engeller. Bu işlem Bologna'daki San Petronio katedralinde uygulanmış ve uygulamada kullanılan bu materyal “Bologna kokteyli” olarak adlandırılmıştır [44]. Buradaki substrat oldukça kompakt neredeyse hiç gözenek içermeyen bir yapı olmasına rağmen olumlu sonuçlar alınmıştır. Gözenekli yapılarda ise B72 oldukça düşük emdirme kapasitesine sahiptir ve çimentolaşmış kabuklar oluşabilir ve bu da uygulamalardan sonra yüzeyden kopmalara neden olabilir. Kısacası B72 çok iyi yapışma özelliğine rağmen dış mekanlarda iyi bir sağlamlaştırıcı olmayabilir. MTMOS içerisinde çözülerek sağlamlaştırıcı bir özellik kazandırılmıştır [45]. Akrilik/siloksan kompozit polimerler üzerine özellikle uzun süre kararlılığını artırmak için çalışmalar halen devam etmektedir.

2.5.5 Diğer materyaller

Sağlamlaştırmayı artırmak için kalsiyum alkoksitlerin kullanıldığı çalışmalarda; jipsin yani alçıtaşının veya kalsitin kalsiyum fosfata dönüşümünü sağlayan bir takım yenilikçi çalışmalara devam edilmektedir [46]. Koruma amaçlı kendi yüzeyini temizleyen “biyomimetik” yaklaşım dikkate alınarak TiO_2 'in kullanıldığı pek çok uygulama da vardır [47].

2.5.6 Emülsiyonlar

Organik sağlamlaştırıcılar çoğunlukla buharlaşmayla ortamdan uzaklaşan çözenler içerisinde uygulanmaktadır. Bu özellikle sıcak iklimlerde uygulamayı zorlaştırır ve hem çevreye hem de uygulayan kişilere zarar verebilir. Bunların su içerisinde yapabilmek için emülsiyonları sağlanarak hem sağlamlaştırma hem de yüzey kaplamaları için kullanılabilir. Silan emülsiyonları için, aminoalkil silanlar stabilizatör olarak kullanılabilir. Brocchi ve diğ. (1993) hekzafloropropen-vinilflorür elastomeri kullanarak bunu sağlamaya çalışmışlardır [48]. Son çalışmalarda akrilik, florlanmış akrilik, metakrilat/alkoksisilan veya epoksi reçine içeren emülsiyonlar koruyucu işlemler için kullanılmıştır [49].

2.5.7 Yüzey kaplama

Yüzey kaplama, su itici koruyucular, emülsiyonlar, antigrafiti kaplamalar, tuz inhibitörleri, koruyucu okzalat tabakaları, kireç örtme, koloidal silika, biyosidler, ve biyokoruyucular olmak üzere çok farklı uygulamaları içerir. Yüzey kaplama işlemlerinde

kullanılan materyaller hem sağlamlaştırma hem de koruma özellikleri gösterebilirler. Örneğin TEOS sağlamlaştırma işlemlerinde ve aynı zamanda su itici özelliğiyle yüzey koruyucu olarak da kullanılmaktadır. Ancak sadece su itici özelliğe sahip kaplamaların, yüksek poroziteye sahip kireçtaşı ve kumtaşlarında istenilen etkileri oluşturmadığı görülmüştür. Yüzey kaplama işlemlerinin belli aralıklarla tekrar edilmesi gereklidir.

2.5.8 Su iticiler

Su, taşların bozulmasındaki temel faktörlerden bir tanesi olduğu için bozulmayı azaltmak için su-itici materyallerin kullanılması gerekir. Su kovucuların uygulanmasında substrat ve sıcaklık oldukça etkindir. Su kovucu olarak alkoksisisilanlar, silikonlar ve floropolimerler yaygın olarak kullanılmaktadır. Floropolimer kaplamalar substrata zayıf yapışma özelliği hariç kaplama için iyi sonuçlar alınmıştır. Farklı fonksiyonel gruplar kullanılarak yapışma özelliği artırılmıştır. Su itici materyallerin soyulmayı engellemesi gerekir. Su-iticilerin yapay veya doğal sebeplerden dolayı yüzeyden hızlı bir şekilde ayrılması soyulmalara neden olabilir. Florlanmış akrilik polimerlerin su-itici özellikleri ve fotostabiliteleri florlanmamış akriliklere göre örneğin Paraloid B72'ye göre çok daha iyidir [50]. Akrilik dispersiyon, oligomerik alkilpolisiloksan, silikon ve alkilalkoksisisilanın su içerisindeki emülsiyonları, farklı yapılarıdaki kireçtaşlarına uygulanmıştır. Hidrofobik kaplamalara uygulanan hızlandırılmış veya yapay yaşlandırma işlemleri sonrasında poroz ve kalkerli yüzeylerde hava kirliliğinin etkilerinin azaldığı görülmüştür [51].

2.5.9 Anti-grafiti kaplamalar

Ticari olarak satılan anti-grafiti materyallerin yüzeylerde su ve buharı azaltıcı etkileri görülmesine rağmen tarihi yapılar için uygun değildir [52]. Bununla birlikte tarihi mimari yapılarda kullanılabilmesi için yeni ürünler de geliştirilmeye çalışılmaktadır. Son çalışmalar, anti grafiti kaplamaların sulu emülsiyonlarının perfloropolieter ve epoksisilanlar içerdiğini ve birkaç tekrar uygulamadan sonra iyi sonuçlar alındığını göstermiştir [53]. Ancak bu etki substratın düşük veya yüksek kapiler absorpsiyon katsayısı göstermesine göre değişiklik gösterebilir.

2.5.10 Okzalit oluşumu

Duvar boyaları gibi kalkerli yüzeyler üzerinde yüzeysel kalsiyum okzalit filmi oluşturmak için amonyum okzalit kullanılabilir. Kalsiyum karbonat ve kalsiyum sülfatın

her ikisi de çözelti veya macun içerisindeki amonyum okzalat ile reaksiyona girer ve yapışkan, hidrofilik filmler oluştururlar.

2.5.11 Kolloidal silika

Taş substratların yüzeyindeki gözeneklerin içerisi dipperse edilmiş kolloidal silika partikülleri ile doldurulabilir. Yüzey hidrofilik özellik kazanmış olsa da porların içerisine su geçişi azaltılmış olur. Asidik kirliliklerden hassas kalkerli yüzeyleri korumak için uygulanabilir [54].

2.6 Yüzeyleri Sağlamaştırma/Korumaya Yönelik Yenilikçi-Akıllı Hibrid Materyaller

Bu bölümde, tezin kapsamına giren taş/mermer temelli yüzeyler için sağlamaştırma/koruma amaçlı kullanılan “yenilikçi-hibrid” yani “smart malzemeler” ayrı bir başlık altında toplanmış ve konuyla ilgili literatür bilgileri özetlenmiştir.

Nanoteknoloji, bu yüzeylerin estetik problemlerini gidermek ve zamana karşı korunmalarını sağlamak açısından yeni çözümler üretmektedir. 1970’lerde 1980’lere kadar tek işlemler kaplamalar koruma/sağlamaştırmak için uygulanırken, günümüzde koruma ve sağlamaştırma için malzemeler ayrı ayrı geliştirilip, karışım halinde kullanılmaktadırlar.

Nano materyallerin yapı ve inşaat malzemesi olarak kullanıldığı pek çok alan vardır. Örneğin; nanopartiküller, karbon nanotüpler ve nano fiberler çimento kompozitlerinin içerisinde yer aldıklarında dayanıklılığı artırıcı ve kirliliği azaltıcı etki göstermişlerdir. Ancak karbon nanotüplerin yüksek maliyetli olmaları bunların ticari uygulamalar için kullanımlarını şimdilik sınırlamaktadır. NP’ler çeliklerde korozyonu engellemek için, termal yalıtımı sağlamak için, ince film uygulamalarıyla kendi yüzeyini temizleyen ve böylece renk değişikliğini minimize etmek için de kullanılırlar. Portland çimentosunun içerisine katılan kalsiyum silikat nanofaz, anti-korozyon ve yanmayı geciktirici etki göstermiştir. Nanosilikat parçacıkları çimentonun basınca karşı dayanıklılığını artırmakta aynı zamanda suyun absorpsiyonunu azaltmaktadır [55]. Geleneksel polimerik reçineler, akrilik ve vinil polimerler, organosilisyum bileşikler ve flor içeren polimerlerle, metalik nanopartiküllerin bir arada olduğu organik/inorganik hibrid malzemelerin hazırlanması ve uygulanabilirliği konusunda çalışmalar yoğunlaşmış ve oldukça önem kazanmıştır [56-60]. *Koruma amaçlı kendi yüzeyini temizleyen “biyomimetik” yaklaşım dikkate alınarak TiO_2 ’in kullanıldığı pek çok uygulama da vardır* [47]. Endüstriyel

uygulamalarda süper hidrofobikliği ve “kendi yüzeyini temizlemek” olaylarını açıklamak için “lotus etkisi-nilüfer etkisi” terimi kullanılır. Yüzey üzerinde mikropartiküllerin bulunmasıyla kazanılan hidrofobiklik, aynı zamanda organik/inorganik kaplamaların da esin kaynağı olmuştur. Yüzeylere bu pürüzlülüğü sağlamak için pek çok teknik uygulanmıştır. Son zamanlarda özellikle TiO_2 gibi nanometal oksitler, arkeolojik ve mimari yüzeylerde şeffaf ve kendi yüzeyini temizleme özelliklerinden dolayı restorasyon amacıyla kullanılmaya başlanmıştır. Hibrid materyal hazırlanmasında polimerler arasında akrilik ve siloksan yaygın olarak kullanılmaktadır ve bunların içerisine ayrıca SiO_2 , Al_2O_3 , SnO_2 ve TiO_2 nano partikülleri eklenerek hibrid kaplamalar yapılmaktadır [2]. Örneğin polialkoksiloksan içerisine 7 nm çaplı SiO_2 NP’leri %1 wt/v oranında dağıtıldığında temas açısı 160° ’ye ulaşmaktadır.

2.6.1 Nano TiO_2 içeren kaplamalar

TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , WO_3 ve CdSe fotokatalitik özelliklere sahiptirler. Bununla birlikte TiO_2 , düşük toksitesi ve kararlılığından dolayı en çok kullanılan yarıiletkenidir. **TiO_2 rutil, anataz ve brokit** olmak üzere üç farklı kristal faza sahiptir ve günümüzde boya endüstrisinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Anataz ve brokit metastabildir ve uygun termal koşullarda rutile dönüşme eğilimleri vardır. TiO_2 , 320-400 nm UV ışığıyla su moleküllerini parçalayarak $\bullet\text{OH}$ ve O_2^- radikallerini oluştururlar. Seçici olmayan bu yüksek oksidatif özelliğe sahip radikaller, organik kirlilikleri parçalayarak tamamen CO_2 ve H_2O ’ya indirgeyebilirler. TiO_2 fotokatalizör olarak aynı zamanda, su damlaları ve verilen yüzey arasındaki temas açısını azaltarak süperhidrofilik veya artırarak süperhidrofobik özellikler kazandırabilirler. Su itici etkinin artırılmasıyla “kendi yüzeyini temizleyen” özellik artırılabilir. Fujishima ve diğ. 1972 yılında *Nature* dergisinde TiO_2 ’in fotokatalitik etkisiyle ilgili çalışmaları yayımlandıktan sonra, konuyla ilgili oldukça fazla araştırma yapılmış ve halen devam etmektedir. 2011 yılına kadar geçen süreçte, Japon TOTO Ltd Şirketi bu konuda 1200 uluslararası patent almış ve bunun 500’ü ticari olarak onaylanmıştır. TiO_2 ’in fotokatalitik özelliği; kendi yüzeyini temizleme, hava temizleme, anti bakteriyel, anti sislenme ve su arıtma gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır. Kendi yüzeyini temizleyen beton yapılarla ilgili ilk uygulama Roma’daki “Dives in Misericordia” Kilisesi için 2003 yılında yapılmıştır (**Şekil 2.1**). Fungal ve bakteriyel bozulmalara karşı nano TiO_2 ’in ışık altında etkili olduğuna dair çok sayıda çalışma vardır [55].



Şekil 2.1 : Dış yüzeyi TiO_2 ile kaplanmış Dives in Misericordia Kilisesi.

Bütün bu bilgiler ışığında; korumaya/sağlamlaştırmaya yönelik şeffaf kaplama materyallerinin hazırlanmasında gerek sadece TiO_2 NP'lerinin bir dispersant içerisinde dağıtılarak kullanılmasında ve gerekse birden fazla işlevselliğe sahip hibrit materyallerin hazırlanmasında polimer yapılarla birlikte heterojen fotokatalizör olarak TiO_2 'in seçilmesinin pek çok nedeni vardır. Birçok basit oksit ve sülfid yarı iletkenler, geniş aralıkta kimyasal reaksiyonları artıracak veya katalizleyecek yeterli bant boşluk enerjisine sahip olmasına rağmen yukarıda adı geçen yarı iletkenler içerisinde TiO_2 , fotokatalizör olarak en popüler ve en yaygın kullanılan materyaldir. Çünkü:

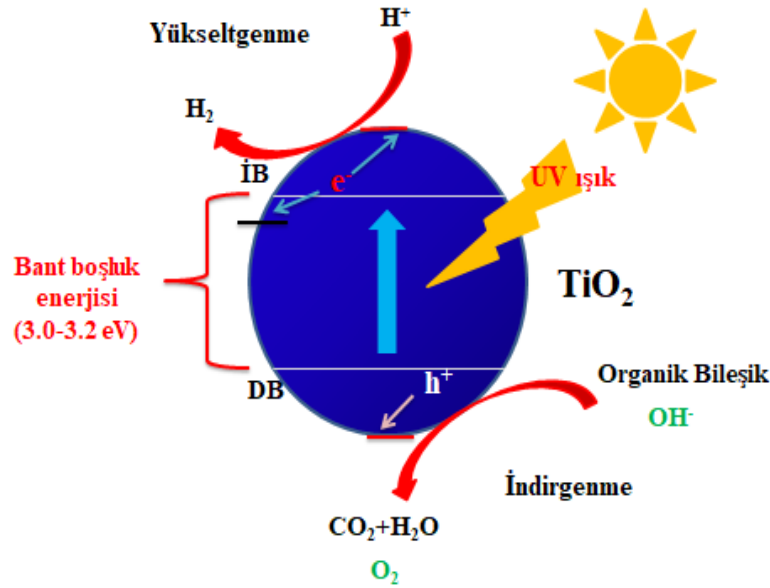
TiO_2 dışındaki diğer yarı iletkenler mineralizasyon sonucunda toksik türlere dönüşebilirler ve sulu ortamda uzun süre kararlı değildir.

TiO_2 , normal pH aralıklarında suda çözülmez, fotokarardır, inerttir, kirleticileri hem oksidatif hem de redüktif yolların her ikisi ile de parçalamaktadır.

TiO_2 , ideal bir band-boşluk enerjisine sahiptir. Genellikle anataz kristal yapısı diğer iki (rutil ve brookit) kristal yapısından daha aktiftir. Anataz formundaki TiO_2 , $\lambda < 385$ nm dalga boylarındaki ışığı absorbe ettiğinde, değerlik bandındaki elektronu iletkenlik bandına çıkarır. Bu uyarılma sonucu değerlik bandında pozitif yüklü boşluklar (h^+) oluşur. Bu boşluklar kuvvetli oksitleyicidirler. Suyun ve moleküler oksijenin varlığında hidroksil radikalleri oluştururlar.

Anataz TiO_2 için E_{bg} 3.2 eV iken; rutil TiO_2 için E_{bg} 3.0 eV olup bu değerler kullanılan UV ışığı sırasıyla 388 nm ve 413 nm dalga boyuna karşılık gelmektedir. Bant boşluğu enerjisi, heterojen fotokatalizörlerin etkinliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Yarı iletkenin bant boşluk enerjisi (band gap- E_{bg}), elektriksel iletkenliği sağlayan minimum

ışık enerjisidir. Başka bir deyişle, ısınlanan veya uyarılan yarı iletken parçacık kafeslerinin değerlik bandında boşluklar oluşturmak için elektronun, değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması için gerekli olan minimum enerjidir. Bu enerji yarı iletkenlere özgü sabit bir değerdir ve her yarı iletken için farklı bir değer alır [61]. Bu enerji seviyesi, yarı iletkenin sentez aşamasında ilave edilen herhangi bir katkı maddesinin türüne ve derişimine göre değişmektedir. Fotokatalizör yüzeyinden, adsorplanan maddeye elektron transferi: yarı iletkenin bant boşluk enerjisine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline bağlıdır. Rutil kristal formunun kullanılması daha uygun gibi görölse de kristal bozuklukları anataz-TiO₂ ile kıyaslanmayacak kadar fazladır ve elektronu iletkenlik bandında kalma süresi oldukça kısadır. Bundan dolayı etkin bir fotokatalizör olarak kullanılamamaktadır. Anataz ve rutil formları solar bölgede band-gap enerjisine sahip olmalarına rağmen, solar bölgedeki fotonların absorpsiyonu zayıftır.



Şekil 2.2 : TiO₂'in fotokatalitik mekanizması.

Literatür araştırmaları yapıldığında, son yıllarda özellikle güneş ışığı altında da aktif TiO₂ fotokatalizörünün sentezi ve atık sularda bulunan dirençli organik kirliliklerin fotokatalitik yıkımı, enerji üretimi amaçlı güneş pillerinin yapımı ve kendi yüzeyini temizleyen kaplama malzemelerinin üretimi gibi daha pek çok uygulama alanına yönelik çalışmaların olduğu görölmektedir [62-64].

TiO₂'in sentez aşamasında geçiş grubu elementlerinin veya ametallerin değişik oranlarda ortama ilave edilerek (katkılama-doping) TiO₂'in sentezi ve karakterizasyon çalışmalarında amaç; anataz formundaki TiO₂'in sahip olduğu bant boşluk enerjisi (band gap-E_{bg}) aralığının değiştirilmesidir. Böylece güneş ışığı altında da aktif TiO₂'in eldesi ve yapı malzemelerinde koruyucu amaçlı “kendi yüzeyini temizleyen” kaplama malzemesi olarak kullanılması sağlanır. TiO₂'e metal veya ametal katkılanmasının (doped) avantajı, ışınlendirme sırasında (h_{DB}⁺) veya (e_{IB}⁻)'nin yeniden birleşmesini azaltan, ara yük transferinin yani elektron tutulma hızının artırılmasıdır. Işığın etkisiyle, değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılan elektronların, iletkenlik bandında kalma süreleri uzar ve fotokatalitik aktivite artar. Bu nedenle özellikle güneş ışığı altında aktive olabilen TiO₂'in sentezi teknolojik çevre uygulamaları açısından önem kazanmıştır [65]. Yarı iletken metal oksit yüzeylerde enerjetik fotonların soğrulması ve bunun sonucunda fotokatalitik tepkimenin meydana gelmesi, pek çok adımdan oluşan zincir tepkimelerdir. Işığın soğrulması bir fotokatalitik tepkime sisteminin ilk adımı olup, hν enerjili bir foton (hν=E_{bg} veya hν>E_{bg}) yarı iletken tarafından soğrulursa değerlik bandında bulunan elektronlar iletkenlik bantına geçerek yarı iletken uyarılır. Uyarılma sonucunda değerlik bandında pozitif elektron boşluğu (h_{DB}⁺) oluşurken; iletkenlik bandında da elektron yoğunluğu (e_{IB}⁻) oluşur. Oluşan boşluklar tıpkı elektronlar gibi parçacık özelliği gösterirler. Elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar birlikte redoks tepkimelerinde yer alırlar. Bunlar (h_{DB}⁺)/(e_{IB}⁻)(elektron/boşuk) çifti olarak tanımlanır ve gösterdikleri redoks özellikleri sayesinde yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesinde son derece önemli rol oynarlar. Uyarılan elektron indirgenme reaksiyonunda, boşluk ise yükseltgenme reaksiyonunda yer alır. Ancak redoks tepkimeleri dışında (h_{DB}⁺) ve (e_{IB}⁻) birleşerek yarı iletkenin tekrar temel hale dönmesine de neden olabilirler ve böylece katalizörün aktivitesi düşer [66]. Elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar,



şeklinde gösterilen redoks reaksiyonlarında birlikte yer alırlar. Yani, uyarılan elektronlar indirgen reaktif olarak, elektron boşlukları ise yükseltgen reaktif olarak davranmaktadır. Bir yarı iletkende elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşan boşluğun yükseltgenme gücü, elektronun indirgeme gücünden daha fazladır. Dolayısıyla yarı

iletken yüzeyine adsorplanacak madde ile ilk önce elektron boşluklarının etkileşeceği belirtilebilir.

Metallerde valens ve iletim bandı arasında süreklilik olduğundan elektron ve boşluklar oldukça kısa bir sürede tekrar birleşirler. Ancak yarı iletkenlerde elektron ve boşluklar kristalit yüzeyine difüzyon ile aktarılabilirler, yüzeyde soğurulmuş ve denge derişimlerinde bulunan H₂O ve O₂ gibi moleküllerle etkileşime girerek tutuklanırlar. Bu tepkime sonucunda ortaya çıkan özellikle hidroksi radikalleri ve süper oksit radikalleri oldukça aktif olup, yüzeyde soğurulmuş diğer kimyasallarla birçok tepkimeye yol açmaktadırlar. Ancak, kristalit içerisinde soğrulan fotonların sadece küçük bir bölümü bu aşamaları geçebilmektedir. Bunun en önemli nedeni, elektron-boşluk (e⁻/h⁺) çiftlerinin tekrar birleşme yoluyla foton tarafından aktarılan enerjiyi ısıya çevirerek etkinliklerini kaybetmeleridir. Bu kristalit içerisinde olabileceği gibi, dış yüzeyde tutuklanmaları esnasında da olabilmektedir.



(h⁺/e⁻) çiftlerinin tekrar birleşerek etkinliklerini kaybetmelerinin en önemli nedeni yüzeye ulaşan elektron ve boşlukların yüzeyde soğurulmuş bulunan H₂O ve O₂ molekülleri tarafından tutuklanmaları ve serbest radikal ürettikleri tepkimelerin çok yavaş olmasıdır. Fotonların kristalit içerisinde üretilmesinden itibaren yük taşıyan (h⁺/e⁻) çiftlerinin oluşması oldukça hızlı bir tepkime ile gerçekleşmektedir. Bu nedenle üretilen serbest radikallerin kristalit tarafından soğrulan fotonlara olan oranı oldukça düşüktür ki, bu oran fotokatalizörün **kuantum verimi** olarak adlandırılır. İşte bu nedenle, fotokatalitik tepkimelerde kuantum veriminin artırılması için tepkime mekanizmalarının ve bu tepkimelerin göreceli hızlarının incelenmesi, yeni fotokatalizörlerin sentezlenmesi ve geliştirilmesinde önem taşımaktadır. Kuantum verimini belirleyen en önemli iki parametre yük taşıyıcıların tekrar birleşme yoluyla kaybedilme düzeyi ile tutuklayıcılar tarafından yakalanması düzeyidir.

İdeal bir katkılama (doped) materyali fotokatalizörde ışık etkisiyle oluşan (h_{DB}⁺)/(e_{IB}⁻) (elektron/boşuk) çiftinin rekombinasyonunu azaltarak yüksek bir fotoaktivite özelliği sağlamalıdır. TiO₂'in band-boşluk enerjisini düşürmek için son yıllarda geçiş grubu metalleri ilave edilerek sentezler yapılmaktadır (metal doped edilmiş nano TiO₂). Ayrıca C, N, F ve S (2p) gibi anyonların katkılanması, TiO₂'in fotokatalitik aktivitesini genişletmektedir [67]. Diğer yandan bazı katkılama materyalleri bant boşluğu enerjisini azaltmasına rağmen (h_{DB}⁺)/(e_{IB}⁻) rekombinasyonunu önleyemediği için yüksek bir

fotoaktivite sağlayamaz. Bu sebeplerden dolayı TiO_2 için en uygun katkılama elementi hala belirlenememiştir ve bu konuda çok sayıda çalışma sürdürülmektedir. Literatürde en yaygın çalışma alanı bulan dopantlar; Fe, Cr, Co, Mn, V, Ni, Zn, Sn ve S dir. Bir fotokatalizör olarak TiO_2 ve doped- TiO_2 ' un spesifik avantajları bu alandaki birçok çalışmayı teşvik etmiştir. Son zamanlarda, çalışmalar sulu çözeltilerdeki kirliliklerin gideriminde, hava kirliliğinin temizlenmesinde, kanser hücreleri ve zararlı bakterilerin yok edilmesi gibi uygulamalarda fotokatalizör olarak TiO_2 ' in kullanıldığı sistemler üzerine yoğunlaşmıştır. TiO_2 üzerine olan bu ilgi çeşitli amaçlar için farklı metotlarla katalizör hazırlama tekniklerinin gelişmesine yol açmıştır.

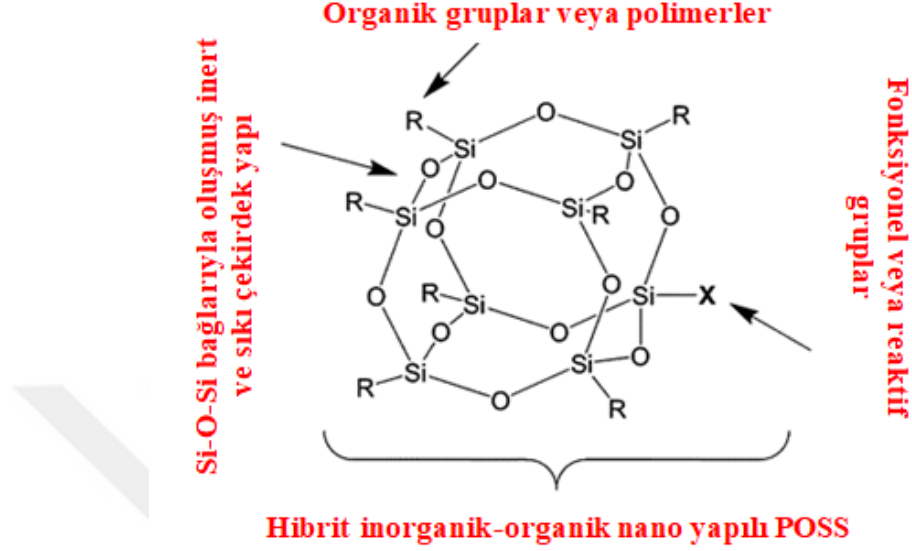
TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesinde ayrıca yüzey alanı, partikül büyüklüğü, kristal türü ve kristal boyutu, uygulanan ışık şiddeti ve ışınlama süresi, ortam sıcaklığı gibi pek çok parametre oldukça önemlidir. Kristal boyutu ve kristal fazı TiO_2 'in band boşluk enerjisini değiştirir. İşte bütün bu parametreleri değiştirerek, TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesini iyileştirmek ve sadece toz halinde değil film halinde de uygulamalar yapabilmek için nano TiO_2 'in sentezi oldukça önem kazanmıştır. Dolayısıyla son yıllarda güneş ışınları ile de etkin bir fotokatalitik aktiviteye sahip nano TiO_2 'in sentezi bu alandaki temel amaçlardan birisi olmuştur. Sol-jel başta olmak üzere, hidrotermal yöntem ve reflux yöntem sentez için kullanılan en yaygın yöntemlerdir. Ayrıca aglomerasyona engel olması amacıyla sentez aşamasında yüzey aktif maddelerin de kullanıldığı pek çok çalışma vardır.

2.6.2 Silika partikülleri içeren kaplamalar

2.6.2.1 Polihedral Oligomerik Silseskioksan (POSS)

POSS'lar yapılarında hem organik (karbon) hem de inorganik (silika) molekülleri barındıran hibrit yapılu bileşiklerdir. Üç fonksiyonlu silanların yoğunlaşma ürünleri silseskioksanlardır. Silseskioksan ailesine ait olan POSS, biyouyumlu, kübik kafes yapısına sahip, kolayca fonksiyonlaştırılabilen nano boyutlu, yapılardır. Ayrıca, POSS yapısının önemli bir özelliği de kafes yapısı için sekiz köşesine bağlanan gruplar birbirlerinden eşit ve sterik olarak maksimum uzaklıkta bulundukları için işlevselliklerini kaybetmezler. POSS hem sıvı hem de katı halde bulunabildiğinden kullanımı kolaydır. Silseskioksan, farklı yapılarda olabilir örneğin, rastgele yapı içermenin yanı sıra, basamaklı (ladder) ve kafes örgü yapısı veya kısmi kafes yapısı da gösterebilir. POSS molekülleri, mümkün olan en küçük silika parçacıkları olarak düşünülebilir. Bununla

birlikte, silis veya modifiye edilmiş killerin aksine, her POSS molekülü veya POSS monomeri polimer zincirlerine polimerizasyon veya aşlamak (graft) ile kovalent bağ oluşturmak için uygun reaktifler içerir.



Şekil 2.3 : Kafes yapılı POSS'un genel yapısı.

POSS; $(\text{RSiO}_{1.5})_{2n}$ yapısında olup; $n=8, 10$ veya 12 olur. Si-O-Si inorganik kafes yapısının etrafında süstitüe R organik grupları içerir. Bu yapıya göre her silikon için $\frac{1}{2}$ oksijen mevcuttur ve R grubu hidrojen, alkil, aril, arilen veya organa-fonksiyonel alkil, aril veya arilen türevleri olabilmektedir (Şekil 2.3). Silika (SiO_2) ile silikon (R_2SiO) arasında hibrid bir ara bileşik olan POSS'ların monodisperse partiküllerinin çapları 1-3 nm olabilir ve kafesin yapısına bağlı olarak değişir. POSS, çoğu yaygın çözücülerde, reçinelerde ve monomerlerde çözünür ve monomer veya polimerik (reçine) formunda yaygın organik katkı maddeleriyle aynı şekilde kullanılabilir.

Silseskioksan kimyası yarım yüzyıldan daha fazladır çalışılmasına rağmen son yıllarda bu alandaki çalışmalarda çok önemli artışlar vardır. POSS teknolojisinin kimyasal çeşitliliği çok geniştir ve halen çok sayıda POSS monomeri ve polimeri mevcuttur ve geliştirilme aşamasındadır. POSS kimyasal hammaddeleri hemen hemen tüm polimer tiplerine (camsı, elastomerik, kauçuklu, yarı kristalli ve kristalli) eklenebilir. POSS nanopartikülü ilave edilmiş polimer malzemeler, geleneksel polimerik malzemelere kıyasla artan **termal stabilite, oksidasyon direnci, mekanik özelliklerde iyileşme** gibi üstün özellikler taşımaktadırlar. Kil, karbon nano fiberleri veya nanotüpleri yoğunlukla polimerik matris içerisine fiziksel olarak dağıtılırken, POSS nanopartikülleri kimyasal olarak da matrise bağlanabilirler. POSS'la ilgili araştırmaların büyük bir kısmı mekanik dayanıklılıkları

artırılmış malzemelerin üretimi (havacılıkta kullanılan malzemeler vb.) ve özelliği geliştirilmiş hibrid plastik malzemeler üzerinedir. Ayrıca antibakteriyel malzemeler ve ilaç taşıyıcılarına yönelik biyomedikal çalışmalar için de kullanılmaktadır. POSS molekülleri ilk kez 1946 yılında tanımlanmıştır. Silseskioksan kimyası yarım yüzyıldan daha fazladır çalışılmasına rağmen son yıllarda bu alandaki çalışmalarda çok önemli artışlar vardır.

Günümüzde 150 farklı POSS molekülü ticari olarak üretilmekte ve halojenürler, epoksiler, silanoller, alkoller, akrilatlar gibi daha pek çok fonksiyonel gruplar bağlanmaktadır. **Şekil 2.3**'de görüldüğü gibi POSS, polimer matris içerisine kopolimerizasyon veya graft tekniğiyle girmekte ve özelliği iyileştirilmiş organik/inorganik hibrid malzemeler oluşmaktadır [68-70].

POSS'un kübik yapısının sekiz köşesine farklı gruplar (R = alkil, amin, imid, alkol, tiol, olefin, ester, anhidrit, asit, epoksit vb.) bağlanarak kolayca fonksiyonleştirilebilir (**Şekil 2.4**). POSS'un fonksiyonleştirilmesinde kullanılan tekniklere ilişkin çalışmalar ayrıntılı bir şekilde araştırılmış olmasına rağmen; kapsam çok genişleyeceği için burada ayrıca yer verilmemiştir. Literatür araştırmaları yapıldığında; özellikleri geliştirilmiş materyallerin eldesi için POSS'un genellikle iki şekilde kullanıldığı görülmektedir. Bir çözügen içerisindeki POSS doğrudan, organik bir matris içerisine kopolimerizasyon yoluyla veya graft tekniği ile katılabilir. Katılma kimyasal veya fiziksel yolla olabilir. İkinci kullanım amacı ise dispersant olarak kullanılmasıdır. Özellikle polimer matris içerisine katılacak olan NP'lerin aglomera olmadan dağılmasının sağlanmasında POSS son derece başarılı sonuçlar vermektedir. Hem POSS'un hem de POSS/NP'ün polimerik matrise katılmasıyla ele geçen ürünlerin;

dielektrik direnci düşmekte,

camsı sıcaklığı artmakta,

termal genleşme katsayısı düşmekte ve termal kararlılığı artmakta,

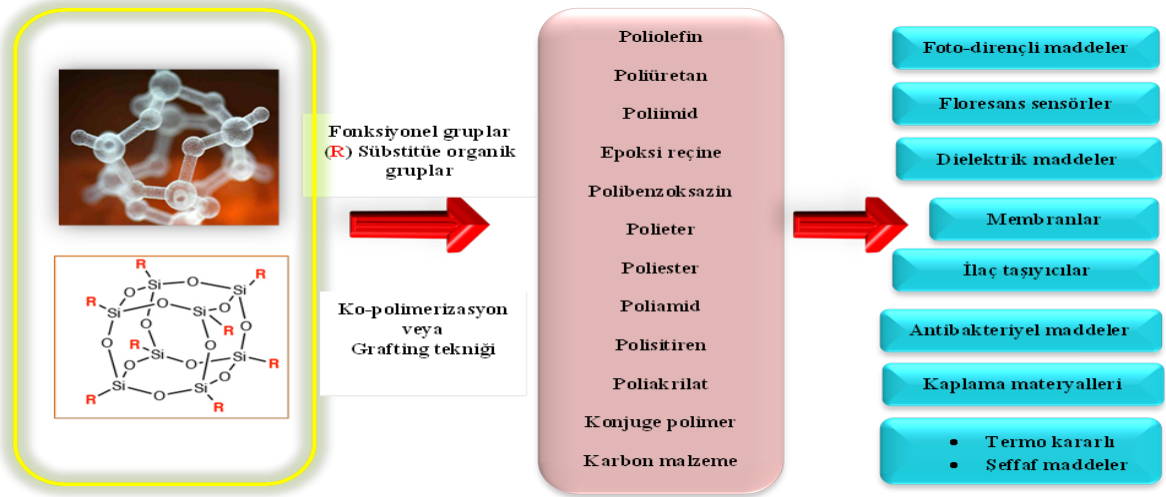
gerilme direnci artırıldığı için mekanik olarak kararlı yapılar oluşmakta,

elastik özellikleri iyileşmekte,

yüzey enerjisine bağlı olarak hidrofobikliği artırılabilmekte ve

ışığa karşı kararlılığı da artmaktadır.

Bütün bu bilgiler ışığında; POSS'un veya POSS/TiO₂ hibrid materyaline ilişkin uygulamaların yer aldığı özet bilgiler aşağıda verilmiştir. Bu konuda geniş bir araştırma yapılmış olmasına rağmen, benzer amaca yönelik çalışmalara tekrar olmaması açısından bu kısımda yer verilmemiştir.



Şekil 2.4 : POSS'un katılabileceği polimer matrisler ve oluşan ürünler.

Wheeler (2008), trisilanol POSS'u nano TiO_2 'e fiziksel olarak kattıktan sonra elde edilen trisilanol-POSS/ TiO_2 , graft teknikle polipropilen (PP) içerisine kaynama sıcaklığında katılmış ve bu şekilde optik özellikleri iyileştirilmiş bir ürün elde edilmiştir [33]. POSS'un bir polimer matrise katılması; kimyasal olarak kopolimerizasyonla veya polimerin kaynama sıcaklığında graft yöntemle dispersiyon yoluyla olmaktadır. Kaynama sıcaklığında POSS'un polimere katılmasında organik süstitüentin seçimi kritiktir ve aynı polimerik matrise farklı POSS'ların katılmasında elde edilen ürünlerin özellikleri de tamamen farklıdır. Trisilanol fenil POSS'un polikarbonatla karışması sonrasında ele geçen ürün şeffafken; trisilanol isooktil POSS'un eklenmesiyle opak bir ürün elde edilmektedir. Bu çalışmada TiO_2 'in homojen dispersiyonu için trisilanol POSS, nano TiO_2 içerisine fiziksel olarak katılmıştır. Aglomerasyon oldukça düşmüş ve POSS- TiO_2 'in yüzey alanı artmıştır. Bu çalışmada oluşan POSS/ TiO_2 /PP'nin sadece optik özellikleri incelenmiş yüzey kaplamasına ilişkin herhangi bir uygulaması yapılmamıştır.

Benzer bir çalışmayı Rezaeia ve diğ, 2017, yapmışlardır. Polistiren (PP) matris içerisine kafes yapılı trifloropropil POSS ve ayrıca PP/POSS/ TiO_2 nanokompozit materyallerini çözgen dökme (solvent casting) yöntemi ile hazırlamış ve bunları cam yüzeylere film olarak uygulamışlardır. Bu şekilde hazırlanan yüzeylerin ıslanabilirliği test edildiğinde PP/POSS hidrofilik özellik gösterirken; PP/POSS/ TiO_2 'in hidrofobik (kaplama sonrası cam yüzeyde suyun temas açısı 150° bulunmuştur.) olduğu görülmüştür. Bu çalışmada hazırlanan materyaller, sadece cam yüzeylere uygulanmış ve ıslanabilirlikleri incelenmiştir [71].

Ramesh ve diğ, 2018, sol-jel prosesi ile okta(maleimidofenil)POSS-silika/TiO₂ hazırlayarak metilen mavisinin adsorpsiyonu ve hazırlanan materyalin antibakteriyel özelliklerini araştırmışlardır. Hazırlanan malzemenin adsorpsiyon ve antibakteriyel etkisi oldukça iyi bulunmuş ve ayrıca yüksek termal kararlılık ve mükemmel optik geçirgenlik gösterdiği belirlenmiştir. Aynı çalışma grubu, selüloz-POSS-amin fonksiyonolize edilmiş SiO₂/TiO₂ hibrid materyal ve SiO₂/TiO₂/fenilmetoksisilan hazırlayarak suyun saflaştırılması için kullanmışlardır. Bu çalışmalar film uygulamaları veya fotokatalitik çalışmalar içermemektedir. Sadece kirliliklerin adsorpsiyonu üzerine yoğunlaşmıştır [72]. Yakın zamana kadar taş, mermer, ahşap, cam vd., yüzeylerin kaplanması için uygulanması kolay, şeffaf, hidrofobik/olefobik özellikler kazandırdığı için daha çok polimer nanokompozitler kullanılmaktaydı. Organik/inorganik kompozitlerin hazırlanmasında NP'lerin polimer matrisi içerisinde dağılımları aglomerasyondan dolayı sınırlı olduğundan, bu polimer/NP kompozitlerinin kullanım alanları da sınırlı olmaktadır. Bu sorunun giderilmesi amacıyla; NP'lerin polimer matrisi içerisinde homojen dispersiyonunu sağlayan modifiye edici reaktifler kullanılmaktadır. Bu amaçla modifiye edici olarak POSS etkin bir çözüm sunmaktadır. Yüzey modifikasyonu POSS varlığında partiküllerin non-kovalent olarak polimer matrisi içerisinde dağıtılmasıyla sağlanır. Bu süreçte metaloksit NP'leri ya polar gruplar aracılığıyla elektrostatik olarak ya da alkoksisisilanlarla kimyasal etkileşimle fonksiyonolize olurlar. Godjavec ve diğ, 2012'nin yaptığı çalışma buna güzel bir örnektir. TiO₂'in rutil fazı Al₂O₃ gibi farklı metal oksitlerle yüzeylerin işlenmesinde kullanılmaktadır. Al₂O₃, TiO₂'in fotokatalitik aktivitesini baskılayarak polimer matrisin ışıktan etkilenmesini veya sararmasını engellemek için kullanılır. Rutil TiO₂-Al₂O₃ NP'lerinin akrilik polimer matrisi içerisinde aglomera olmadan homojen dağılımlarını sağlamak için trisilanol POSS'u dispersant olarak kullanmışlardır. Bu amaçla TiO₂:POSS (10:1) oranında su ve HCl içerisinde karıştırılmış ve 70°C'de 6 saat karıştırılarak bekletilmiştir. Ele geçen TiO₂-Al₂O₃-POSS su içerisinde disperse edildikten sonra, polimetilmetakrilat (PMMA), polipropilen veya polikarbonat polimerleri içerisine katılmıştır. Ele geçen ürünün 200-800 nm arasında ışığa karşı dayanıklılığı test edilmiş ve oldukça başarılı sonuçlar alınmıştır. Böylece şeffaf polimer matrisin ışığa karşı ve soyulmaya karşı dayanıklılığı artırılmıştır [73]. POSS'un dispersant olarak kullanıldığı bir diğer çalışma, Li ve diğ, 2018'e aittir. Bu çalışmada UV-dirençli elektrik ve optik özellikleri iyileştirilmiş ve termal kararlılığı yüksek ışık yayan diyodların (OLEDs) yapımında kullanılan, 8-hidroksikinolin Aluminyum-TiO₂ NP'lerini (Alq₃/TiO₂) disperse

etmek için 8-Vinil POSS kullanılmıştır. Bu şekilde ($\text{Alq}_3/\text{TiO}_2$)'in lüminesans etkinliği artırılmıştır [74].

Tran Anh ve diğ., 2018, yaptıkları çalışmada POSS'u TiO_2 için dispersant olarak kullanmışlardır. Kablo yapımında kullanılan düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) içerisine TiO_2 katılması dielektrik kayıpları engellenmektedir. Ayrıca düşük termal iletkenlik yalıtkan maddeler için çok önemlidir. Bu amaçla fenil polihedral (TP)-POSS bu kez farklı bir yolla bilyeli değirmen kullanılarak tamamen mekanik yolla TiO_2 'e graft edilmiştir. Bu amaçla elde edilen TP-POSS/ TiO_2 yine bilyeli değirmenle aynı koşullarda bu kez düşük yoğunluklu polietilene katılarak TP-POSS/ TiO_2 /LDPE hibrid materyal elde edilmiştir. TP/POSS'un dispersant etkisiyle, TiO_2 'nin hidrofilikliği de azalmış ve dielektrik kayıplar oldukça azalmıştır [75].

Lee ve diğ., 2005, ise Al içeren POSS kafesi, sitiren ve vinildifenil fosfin oksit içersisine graft ederek malzemenin viskoelastikiyetini artırmışlardır [76]. Tan ve diğ., 2019, karışım halindeki polisülfon polimer membran (MMMs) matris içerisinde nano TiO_2 partiküllerini dağıtarak CO_2/CH_4 gaz ayrımı için kullanmışlardır. Polimerik membranlar boyunca gaz-difüzyon modeli kullanılmaktadır. TiO_2 NP'leri, CH_4 'e göre CO_2 'e daha fazla kimyasal affinite gösterirler. Böylece membran seçiciliği artar, TiO_2 'in eklenmesiyle CO_2 geçisine karşı membran direnci düşer. Ayrıca TiO_2 membranın termal ve kimyasal kararlılığını da artırır. Membran matrisi içerisinde TiO_2 'in aglomere olmadan dispersiyonunu sağlamak için oktaisobütil-POSS katılmıştır. Bu şekilde gazın seçiciliği %390 gibi oldukça yüksek bir oranda artırılmıştır [77].

Biyouyumlu oldukları için POSS'un kullanıldığı bir diğer alan biyomedikal çalışmalardır. Kardiyovasküler implantlar, ilaç salınımı, dental uygulamalar vb. pek çok alanda kullanılmaktadır. Mekanik ve fiziksel özellikleri, kireçlenmeye karşı gösterdikleri direnç, iltahap azaltıcı özelliklerinden dolayı kardiyovasküler implantalar için bu alanda kullanılan polimer matrislerle modifiye edilerek kullanılmaktadırlar [78,79].

Kang ve diğ., 2018, organik bir kaplama materyali olan polietilentetraftalat (PET)'in çekme direncini, yüzey sertliğini, çizilmelere ve çözgenlere karşı dayanıklılığını artırmak için polimerin yapısına SiO_2 NP'lerini ve dispersant olarak da oktavinil polihedral- POSS (OV-POSS) katmışlar ve hedefe yönelik başarılı sonuçlar elde etmişlerdir [80].

POSS'un ve TiO_2 'in kullanıldığı farklı bir diğer alan tekstil ürünleridir. Foorginezhad ve Zerafat, 2019, yaptıkları bir çalışmada yüzey pürüzlülüğünü artırarak kumaşlara hidrofobik özellik kazandırmak için POSS/ TiO_2 kullanmışlardır. Son zamanlarda florlanmış ürünlerin toksitesi nedeniyle bu amaç için farklı maddeler kullanılmaktadır. Bunlar arasında TiO_2 ,

Fe_2O_3 , ve CuO kimyasal modifikasyon yoluyla yüzey enerjini düşürmek için yüzeylere pürüzlülük katmak amacıyla kullanılan NP'lerdir. POSS'un PMMA gibi polimer bir matris içerisine katılmasıyla, polimer süperhidrofobik özellik kazanmaktadır. Florododesil POSS (FD-POSS) etanol içerisindeki tridekaflorooktil trietoksi silan içerisinde çözülerek polyester tekstil ürünlerine katılarak kullanıldığı çalışmalar da vardır. Bu çalışmada ise oktavini-POSS/polidimetil siloksan (OV-POSS/PDMS) nanokompozit hazırlanarak kumaşlara uygulanmıştır. Hazırlanan bu materyal, şeffaf, düşük maliyetli, hidrofobik, ve yüksek yapışma özelliği gösteren bir materyaldir. Hazırlanan bu çözelti sprey olarak kumaşlara uygulanmış ve nanometrik kaplama sağlanarak yüzeyde pürüzlülük oluşturulmuştur. TiO_2 NP'lerinin tek başına kumaşa uygulandığı durumlarda yüzeyde aglomerasyondan dolayı yığılmalar olmuştur. Kumaşa TiO_2 /(OV-POSS/PDMS) beraber uygulandığında renk değişimi olmayan, süperhidrofobik, özellik kazandırılmış kumaşlar elde edilmiştir [81]. Yukarıda verilen örnekler POSS'un veya POSS/ TiO_2 'in literatürde yer alan bazı uygulamalarıdır. Ayrıca tez kapsamı içerisinde verilen kuramsal bilgiler ve literatür özetleri genel olarak değerlendirildiğinde; taş/mermer temelli yüzeylerin koruyucu kaplanması amacıyla; akrilik polimer- TiO_2 veya sadece TiO_2 NP'leri içeren çalışmalara ışık tutması açısından **Çizelge 2.1** ve **Çizelge 2.2**'deki çalışmalar örnek olarak verilmiştir. Bu konuda yapılan pek çok çalışma bulunmakla beraber, aşağıdaki çizelgelerde verilen literatürler, ayrıntıları ve verdikleri bilgiler bakımından özellikle seçilmiştir. Uygulanan işlemlerinin ayrıntıları, sonuçların değerlendirilmesinde göz önünde tutulması gereken kriterler ve bu alandaki çalışmalara genel bir bakış açısı kazandırması açısından önemlidir. **Çizelge 2.3**, POSS- TiO_2 'in epoksi reçinesine katılmasıyla hazırlanan malzemenin, UV koruyucu olarak kullanılmasına ilişkin örnek bir çalışma içermektedir. POSS- TiO_2 'in kaplama malzemesi olarak kullanıldığı diğer çalışmalar Bölüm 2.6.2.1'de yer almakla birlikte **Çizelge 2.3**, özellikle POSS'un katılmasıyla epoksi polimerler içeren kaplamalarda dayanıklılığın arttığını göstermesi bakımından önemlidir.

Çizelge 2.1 : Paraloid B72 ve TiO₂'nin kaplama malzemesi olarak kullanıldığı literatür örneğinin özetlendiği çizelge.

Eklenen NP	Polimer Matris	Kaplamanın Amacı	Ekleme Tekniği	Uygulanan Yüzey	Bakılan veya Değişen Özellikler	Kaynak No
Farklı partikül büyüklüğüne sahip (20-50 nm) TiO ₂ NP, -Eco Tan-A (%100 anataz) ve -Degussa P-25 (%80 anataz-%20 rutil)	Paraloid B72 akrilik kopolimer	- Şeffaf, - Sararmayan, - Kimyasal olarak kararlı, -Kendi kendini temizleyen yüzeylerin eldesi	-TiO ₂ NP 2-propanol içerisinde disperse edilir, -1:25 oranında TMODES ilave edilir ve 16 saat oda sıcaklığında karıştırılır, santrifüjlenir, -Toz 2-Propanol içerisinde tekrar dağıtılır ve 50°C'de 1 gece bekletilerek kurutulur. - 10 mg TiO ₂ 1 mL 2-propanolde dağıtıldıktan sonra (TTIP veya TEOS da kullanılabilir) 2 mL toluende çözülmüş 100 mg Paraloid B72 içerisine dağıtılır ve film uygulaması dökme (casting) veya spin coating ile yapılır. Filmler uygulandıktan sonra en az 1 gün oda koşullarında kurutulur.	Cam yüzey	- Filmler Solar box içerisinde UV ışık altında tutularak yaşlandırma işlemi yapılmıştır. -20 µL TiO ₂ 2-propanol içerisinde dağıtıldıktan sonra karbon kaplı bakır gridler üzerine eklenerek TEM analizi, -Silikon tabakalar üzerine 10-20 µm film kaplanarak FTIR ve TiO ₂ 'in ATR'i alınmıştır. Akrilik filmin fotodegradasyon kinetiği için fonksiyonel grubun absorbansı yaşlandırma öncesi ve sonrası alınmıştır. -Polimer filmin degradasyon süresince kütle kaybı gravimetrik olarak ölçülmüştür. -Fotodegradasyon süresince renk farklılığı Minolta Chroma Meter tarafından izlenmiştir.	[82]

Elde Edilen Bulgular:

- Paraloid 72 içerisine farklı oranlarda TiO₂ partikülleri eklenmiş ve Eco-Tan anataz yapıda fotokatalitik giderim daha fazla bulunmuştur.
- NP'lerin aglomerasyonunu azaltmak için TMODES ve organik-inorganik kaplama reaktifleri (TEOS ve TTIP) kullanılmıştır.
- TiO₂ NP'ün' yüzeyindeki OH grupları ve adsorbe olan su 3300 cm⁻¹ ve 1640 cm⁻¹ ile karakterize edilmiştir.
- TEM sonuçlarına göre; 2-propanol içerisinde dağıtılan TiO₂'lerde aglomerasyon olurken; TMODES ile fonksiyonelize edilmiş olan gayet iyi disperse olmuştur.
- Kaplamanın şeffaflığını belirlemek için UV/Vis analizleri yapılmıştır. Paraloid B 72 cam desteğe göre karşılaştırıldığında önemli bir geçirgenlik kaybı yoktur. Eco-Tan

Çizelge 2.1 (devam) : Paraloid B72 ve TiO₂'nin kaplama malzemesi olarak kullanıldığı literatür örneğinin özetlendiği çizelge.

içeren kaplamada spektrum düz çıkmış, önemli bir absorbans görülmemiştir. Ancak Degussa P-25 opaktır ve 700 nm de rutil yapıdan ve nispeten büyük partikül büyüklüğünden dolayı yüksek absorbans gözlenmiştir (405 nm'den daha yüksek dalga boyunda). TiO₂ için TEOS-TTIP kaplama ajanları kullanıldığında geçirgenlik azalıyor ancak çıplak gözle ayırt edilemiyor.

- TiO₂ NP'lerin akrilik kaplamaların kimyasal kararlılığı üzerine etkisi FTIR spektroskopisi ile belirlenmiştir. Polimer piklerindeki genel azalma küçük moleküllerin buharlaştığını gösterir.

-Farklı oranlarda ve türde TiO₂ NP'ler eklenmiş kaplama malzemelerin degradasyonu, akrilik esterlere ait piklerdeki kayıplardan anlaşılmaktadır. Özellikle akrilik kaplamalarda nano TiO₂ in ortama %5-%9 oranında katılması degradasyonu hızlandırmaktadır. Ne laktonlar ne de karboksilik asitler FTIR'da yaşlanma testiyle birlikte tayin edilemedi.

-1730 cm⁻¹ dalga sayısındaki Abs şiddetinin yaşlandırma zamanına bağlı olarak azalması, FTIR ile izlendi. Ancak TEOS'un varlığı esterlerin kaybını azaltırken TTIP'nin kullanılması 250 saat içerisinde parçalanmayı hızlandırmıştır. Yani TTIP Paraloidin kararlılığını azaltmıştır. Ortamda TiO₂ NP'leri olmasa dahi %3 wt TTIP'nin varlığı, 250 saatin sonunda %70 oranında parçalanırken sadece Paraloid %20 oranında parçalanmıştır.

-FTIR spektrumunda çarpaz bağlanmaya dair herhangi bir kanıt yoktur, çözünmeyen organik fraksiyon gravimetrik olarak belirlenmiştir. 300 saat yaşlandırmanın sonunda Paraloid B72'nin kütle kaybı %5'den daha azdır. TiO₂ veya TEOS ile modifiye edilmiş akrilik kaplamalarda çarpaz bağın oranı düşmüştür.

-Kaplamanın kararlılığı aynı zamanda renk ve parlaklık gibi optik özelliklerin izlenmesiyle belirlendi. Yaşlandırma süresince parlaklıktaki değişiklik %10'dan daha azdır, renk de ise önemli bir değişiklik olmamıştır.

-TEOS'un eklenmesiyle renk değişikliği hemen hemen olmamıştır.

-Alkillenmiş TiO₂ NP'leri içeren kaplamalar için yaklaşık 100-150 saat yaşlandırmadan sonra örnekler hızlıca renksizleşmiştir. Bu sonuçlar FTIR sonuçlarıyla uyumludur. Alkillenmiş TiO₂ NP'leri içeren bütün kaplamalarda buharlaşma kaybıyla hızlı bir fotooksidasyon olmuş ve 200 saatin sonunda akrilik ester grupları parçalanmış ve FTIR ile izlenmiştir. Renksizleşme muhtemelen kaplama kalınlığının azalmasına bağlıdır.

-Organik koruyucu kaplamalara fotoaktif maddelerin eklenmesiyle organik bileşenlerin performanslarının ve kararlılıklarının nasıl değiştiğinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Özellikle sanat eserlerinin korunması için uygulanan spesifik organik kaplamalarda şeffaflık, renk değişikliğinin olmaması, kararlılık ve tersinirlik oldukça önemlidir. Bu özellikler yapı endüstrisi için ikinci planda olabilir. Gerçekte bu alandaki kaplamaların büyük bir kısmı opaktır. Akrilik şeffaf kaplamalara TiO₂ NP'lerin eklenmesinde şeffaflığı etkileyen en önemli parametre TiO₂ NP'lerin boyutlarıdır. Eğer partikül boyutları 50 nm'den daha düşükse ışık saçılması düşüktür ve akrilik kaplama şeffaftır.

SONUÇ: Paraloid B72 akrilik polimer restorasyon amacıyla kullanılan bir polimerdir bu çalışmada TiO₂ ile modifiye edilerek kullanılmıştır. Degussa P25 ve Eco-TAN-Alkillenmiş NP, TEOS veya TTIP bağlayıcı ajan olarak kullanıldı ve akrilik kaplamanın fotooksidatif kararlılığı üzerine etkisi araştırıldı. Kimyasal ve fiziksel karakterizasyon sonuçları karşılaştırıldığında anataz NP'lerin grafiti yazılarının gideriminde daha etkili olduğu görüldü. Pratik uygulamalara uygunluğu açısından henüz denemeler yapılmamıştır. Ancak hem koruyucu işlemlerde hem de kaplama endüstrisinde kullanılabilir.

Çizelge 2.2 : TiO₂'nin kaplama malzemesi olarak kullanıldığı literatür örneğinin özetlendiği çizelge.

AMAÇ: Şehir kirliliği ve özellikle hava kalitesi; çeşitli mimari yüzeylerde siyah kabuklar oluşturmaları, fiziksel-kimyasal bir takım bozulmalarla estetik görüntünün değiştirilmesi gibi pek çok değişikliklere yol açmaktadır. Taş, antik dönemden günümüze kadar yaygın bir şekilde yapı malzemesi olarak kullanılmasına rağmen zamana bağlı olarak yüzeylerinde bozulmalar meydana gelmektedir. Kirlenici gazlar, ince partiküller, çözünen ve çözünmeyen tuzların poroz boşluklar içerisinde kristalizasyonu, asit yağmurları vd. etkiler mimari yüzeylerin bozulmasındaki en önemli etkenlerdir. Ayrıca mikroorganizmaların büyümesi, kuş pislikleri, duman, yapısında bulunan tuzların çiçeklenmesi yani kristalizasyonu, nem, ışık, vd., bütün etkiler çoğunlukla taş yüzeylerde estetik görüntülerin bozulmasına yol açmaktadır. Mimari yüzeylerin siyahlaşması, antropojenik aktivitelerin fazla olduğu şehirlerdeki binalarda ve tarihi heykellerde daha fazla görülür. Kromatik değişiklikler veya siyahlaşma partiküllerin ışığı absorpsiyonu ile ilişkilidir ve materyallerden ışığın yansımaları olarak ölçülebilir. Bütün bu etkiler sadece bu estetik bozulmalara yol açmaz aynı zamanda degradasyon meydana gelebilir ve bu orijinal taş materyalin yapısında kayıplara yol açabilir. Biyotik faktörler, özellikle mikroorganizmalar, estetik ve yapısal olarak taş materyallere zarar veren en genel kaynaklardan birisidir. Buna karşılık mikrobiyal büyüme ve biyolojik bileşikler, bina materyalleri üzerinde biyolojik temizleme, kirliliklerin biyodegradasyonu, biyosağlamalaştırma gibi zaman zaman pozitif etkilere de yol açabilirler.					
Eklenen NP	Uygulanan Yüzey	Kaplamanın Amacı	Uygulama Tekniği	Bakılan veya Değişen Özellikler	Kaynak No
TiO₂ sentezi: Tetrapropil ortotitanat iki hidrat okzalik asitin sulu çözeltisine yavaşça eklendikten sonra oluşan çökelek hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonu ile çözülmüş ve 2 saat ısıtılmıştır. Böylece oluşan koloidal süspansiyon %1wt amorf TiO₂ partikülleri içermektedir. Eğer sol 134°C'de 2,5°C/dk aralıklarla ısıtılıp 30 dk sıcaklıkta bekletilirse anataz yapıda TiO₂ oluşmaktadır.	Taş ocağından alınan örnekler (8x8x1,5cm³) boyutlarında kesilmiştir. Örnekler saf suyla yıkanıp, hava ile fırçalandıktan sonra 70°C'de kurutulmuştur. 24 saat aralıklarla tartımlar arasındaki fark %0,1 oluncaya kadar örnekler sabit tartıma getirilmiştir.	-Tarihi ve anıtsal yapılarda ya da çağdaş mimaride kullanılan poroz yapılı kireç taşının şeffaf, kendi yüzeyini temizleyen, aşınmaya karşı dayanıklı yüzeylerini oluşturmak için uygulanan TiO₂ NP ile kaplanması amaçlanmıştır. -Çalışmanın esas amacı ise; TiO₂ NP ile yapılan kaplamaların dayanıklılığının ve kararlılığının test edilmesidir.	Uygulaması kolay olduğu için spreyle kaplama yapılmıştır. Sprey başlığı nozle'in genişliği 1,5 mm olup, 40 cm mesafeden 6-8 bar basınçla tek uygulamada 1,8 mL TiO₂ solü kullanılarak şekilde uygulamalar yapılmıştır. Tek tabaka kaplamalarda 0,2 g/m², çok tabakalı uygulamalarda ise 0,6 g/m² olacak şekilde kaplamalar yapılmıştır. Uygulamalardan sonra yüzeyler 70°C'de 1 saat kurutulmuştur. Geniş yüzeyler için bu şekilde kurutma işlemi zorunlu	-Yaşlandırma testlerinden önce nanokaplamanın analizleri yapılmıştır. -Orijinal estetik görüntü, kaplamanın şeffaf olmasıyla yakından ilgilidir. Bu değişiklikler için kaplama öncesi ve sonrası renk ölçümleri ve parlaklık testleri yapılmıştır. Renk ölçümleri Konica Minolta CM2600 D spektrofotometreyle yapılmıştır (Aynı bölgeden 9 tekrar sonucun ortalamasıyla verilmiştir). -Su, traverten gibi poroz yapılı taşların zarar görmesinde ve ıslanabilirliğinde en önemli etkidir. Kaplama öncesi ve sonrası suyun statik temas açısı ve yüzeyde su absorpsiyon testleri yapılmıştır. Statik temas açısı yaşlandırma testlerinden sonra yapılmış ve kaplama sonrası temas açısının açıkça azaldığı görülmüştür. TiO₂'in hidrofilik	[83,84]

Çizelge 2.2 (devam) : TiO₂'nin kaplama malzemesi olarak kullanıldığı literatür örneğinin özetlendiği çizelge.

-Elde edilen TiO₂ NP, 4 nm kristal büyüklüğüne sahip olup, partiküllerin hidrodinamik çapları ise 40-50 nm aralığındadır. Bu NP'lerin XRD, DLS ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.			değildir, açık atmosferde kurutma da uygulanabilir.	etkisi aynı zamanda UV ışık ile etkileştirmeden sonra da yapılmıştır. -Yüzeyde suyun absorpsiyonu testleri için hızlandırılmış yaşlandırma testlerinden önce 2 dk aralıklarla toplam 60 dk boyunca su tabancasından 6-8 bar basınçla su uygulanmıştır.	
Ortalama 48 mL su 15 derece meyilli dikey olarak yerleştirilmiş taş yüzeylere spreylendikten sonra tartım yapılmış ve yüzey alanı başına düşen su miktarı $Q_i = M_i - M_o / A$ formülünden hesaplanmıştır. A yüzey alanı, Mo kaplama öncesi yüzeyin kütlesi, Mi belli bir süreyle suyla ıslatılan yüzeyin kütlesidir. Aynı işlem 1 saat UV ışık altında (UV-A, 350-400 nm, 20 M/m², 36 W) ışınlama işleminden geçirilmiş yüzeylere de uygulanmış ve yüzeylerin UV ışık ile foto-hidrofilik özellik kazanıp kazanmadığı aynı zamanda test edilmiştir. (Kaplı-kapsız; UV ışık altında kaplı-kapsız yüzeylerin ıslanabilirliği test edilmiştir). -Fotoaktivite testleri, Rhodamin B'nin 50 mg/L'lik standart çözeltisi, kaplanmış ve kaplanmamış yüzeylere uygulandıktan sonra (her bir parçaya 0,5 mL uygulanmıştır) ve karanlıkta, 24 saat boyunca, oda sıcaklığında her bir parçanın kuruması sağlanmıştır. UV-A ışık altında 24 saat bekletildikten sonra Konica Minolta CM2600 taşınabilir kolorimetreye ölçümleri alınmıştır. Fotokatalitik dekolizasyon lekesi D* zamana karşı ölçülmüştür. -Hızlandırılmış soyulma testleri; Laboratuvarında bulunan taşların, dış ortamdaki koşullara göre soyulma koşullarını oluşturabilmek için üç farklı yaşlandırma işlemi uygulanmıştır. Genellikle yerinde uğramış olduğu zarar verici prosesler (fiziksel, kimyasal, biyolojik vb.) termal stres, hidrolik basınç, tuz kristalizasyonu, karbonlaşma, hidroliz, oksidasyon vd. Bütün bu etkiler oldukça karmaşık sonuçlar yaratabilirler. Hızlandırılmış soyulma prosesleri, TiO₂ nanokaplamalar için mekanik aşınma, suyla soyulma, güneş ışığına, sıcaklık değişikliklerine, yağmura ve donma-çözülme olaylarına bağlı olarak gerçekleşen soyulma-aşılma etkilerini içerir. Bu çalışmada aşınma testleri: sürekli kuvvetli UV ışık, yapay renklendirme reaktifleri ve saf suyla mekanik aşındırma gibi üç temel etki dikkate alınarak yapılmıştır. Traverten malzemeler Güney Avrupa ve Ak Denizde kullanılan malzemelerin başında gelmektedir. Özellikle antik döneme ait travertenin kullanıldığı yapılar Türkiye de çoğunluktadır (Hierapolis gibi). Türkiye ve İtalya tüm Dünyada önemli traverten üreticileridir. Kötü havadan aşınma deneyleri laboratuvarında cam tankların içerisinde yapıldı. Ayrıca tanklara UV-A lambasından 60 W/m² olacak şekilde ışık gönderildi. 1000 saatlik uzun bir süreçte işlemler gerçekleştirildi. Bu yaklaşık Güney İngiltere'deki 17 aylık doğal UV-A ışığa denk gelmektedir.					

Çizelge 2.2 (devam) : TiO₂'nin kaplama malzemesi olarak kullanıldığı literatür örneğinin özetlendiği çizelge.

-Fotokatalitik işlemler süresince dayanıklılığın değerlendirilmesi;

Yaşlandırmadan sonra mikroanalizler: kaplanmış traverten yüzeylerin mikroanalizleri yaşlandırma testlerinden önce ve sonra yapıldı. Bu amaçla kaplama yapılmış ve yapılmamış yüzeylerin yaşlandırma testlerinden önce ve sonra SEM-EDX analizleri yapıldı.

Yaşlandırma sonrası estetik özellikler: Kaplanmış ve kaplanmamış yüzeyler hızlandırılmış yaşlandırma testlerinden önce ve sonra renk- parlaklık ölçümleri yapılarak değerlendirilmiştir.

Yaşlandırma sonrası kaplamanın suya karşı davranışı: Statik temas açısı (AC) UV ışık ile etkileşim öncesi ve sonrasında ölçüldü.

Kendi yüzeyini temizleyebilme özelliğinin kararlılığı: Bu özellik uzun süreli hızlandırma işlemlerinden önce ve sonra incelendi. UV-A ışık altında fotodegradasyon etkinliği yaşlandırma öncesi ve sonrasında renk değişikliğinin ölçülmesi ile belirlendi (118, 235, 400 ve 1005 saat sonrası)

SONUÇLAR:

Yaşlandırma öncesi analiz sonuçları değerlendirildiğinde;

TiO₂ kaplı yüzeylerde yapılan kromatik ölçümler sonucunda; kaplanmamış yüzeylere göre renk değişikliğinin $\Delta E^* = 1$ minimum renk değişikliği olarak kabul edilir ve $\Delta E^* = 2-3$ aralığından fazlaysa renk değişikliği insan çıplak gözüyle fark edilebilir ve bu $\Delta E^* = 5$ 'e kadar tolere edilebilir.

Yüzeylerde işlem arttıkça zaman beyazlık artmakta ve bu da L^* değerlerinden görülmektedir.

Süperhidrofiliklik ve suya karşı davranış

Kaplanmış ve kaplanmamış yüzeylerde yaşlandırma öncesi ve sonrası ıslanabilirlik su adsorpsiyonu ile ölçüldü. UV ışık olmadan veya UV ışığa maruz bırakılarak ve 1 saat boyunca suyun adsorpsiyonu sağlandı. Herhangi bir işlem görmemiş materyallerde UV ışık öncesi ve sonrası su adsorpsiyon miktarlarında önemli bir değişiklik olmamıştır. Çoklu işlem görmüş yüzeylerde de suyun adsorpsiyonu UV ışıktan etkilenmemiştir. Temas açısı değerlerinden de görüleceği gibi çoklu işlem görmüş yüzeylerde suyun zarar verici etkisi sınırlandırılmıştır. Sonuç olarak kaplamanın varlığı ve TiO₂'in UV ışık ile hidrofilik özellik kazanmasıyla ilişkili olarak kaplanmış yüzeylerin suyu adsorpsiyonunu değiştirmektedir. Çoklu işlem görmüş yüzeylerde temas açısı neredeyse hiç değişmezken; tekli işlem görmüş yüzeylerde temas açısı düşmüş ve TiO₂, UV ışığın etkisiyle hidrofilik özellik kazansa dahi suyun adsorpsiyonu azalmıştır.

Fotoaktivite

RB ile yapılan fotokatalitik aktivite testlerinde işlem görmemiş yüzeylerde UV-A ışık altında yıkım neredeyse çok azken, 24 saat UV-A altında ışınlama sonrası tekli işlem görmüş yüzeylerde %70, çoklu işlem görmüş yüzeylerde ise 24 saatin sonunda %80 giderim vardır.

Dayanıklılık testi

Kaplanmış yüzeylerin morfolojisi yaşlandırma işlemlerinden sonra SEM görüntülerine bakıldığında çok fazla değişmemiştir. Yaşlandırma işlemi sonrası TiO₂ Taş yüzeylerde hala uniform şekilde bulunmaktadır. Mikro çatlakların sebebi yaşlandırma ile ilişkili olmayıp, yaşlandırma yapılmamış yüzeylerde de görülmektedir.

Çizelge 2.2 (devam) : TiO₂'nin kaplama malzemesi olarak kullanıldığı literatür örneğinin özetlendiği çizelge.

EDS spektrumları, çoklu tabaka ile kaplanmış yüzeylerde dahi TiO₂'nin yüksek oranda olduğunu göstermiştir.

Estetik görüntü

Travertenlerin renginde yaşlandırma süreçlerinden ve UV-A ışık ile muamele işleminden sonra çıplak gözle herhangi bir renk değişikliği gözlenmemiştir.

Suya karşı davranış ve süper hidrofilik özellik

Kaplama yapılmamış yüzeylerin CA açısı düşüktür ve 33°-65° derece arasında değişmektedir. TiO₂ ile işlem görmüş yüzeylerinki ise 61°-98° aralığında değişmektedir. İşlem görmüş yüzeylerin, zayıf UV-A ışık ile etkileşimi süresince CA'sı fazla değişmemiştir. Yaşlandırma prosesi sonrası suyun adsorpsiyonu değişmiştir. Tek işlem yapılmış yüzeylerde UV-A ışık ile etkileşim sonrası suyun adsorpsiyonu düşmüştür. TiO₂ kaplamalarda UV-ışık ile etkileşim sonrası hidrofilik özellikler değişmiştir.

Zamana karşı fotokatalitik aktivitenin izlenmesi,

Çoklu işlem görmüş yüzeylerde fotokatalitik aktivite beklendiği gibi daha uzun dayanmıştır. Hem alumina hem de traverten yüzeyler için bu geçerli olmuştur.

Sonuç olarak, hidrotermal olarak sentezlenmiş TiO₂'lerden hazırlanmış olan solların spreyle kaplama ile taş yüzeylere uygulanmasında görüntü ve mikro yapı değişmemesine rağmen fotokatalitik aktivite zamanla azalmaktadır.

Çizelge 2.3 : POSS, epoksi ve TiO₂'nin kaplama malzemesi olarak kullanıldığı literatür örneğinin özetlendiği çizelge.

AMAÇ: Polimer matris kompozitler, uzay araçlarının çatı kısımlarında, antenlerde, güneş panellerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte UV ışınları polimer matrise zarar vermekte ve mekanik özellikleri zarar görmektedir. Bu nedenle polimer matrisin dayanıklılığını artırmak için organik-inorganik hibrid materyaller kullanılmaktadır. Polihedral oligomerik silseskioksan (POSS), inorganik materyallerin avantajlarıyla birleştirilerek, yeni organik-inorganik hibrid materyaller hazırlanmaktadır. POSS'un girişiyle, saf polimer matrisle karşılaştırıldığında polimerik matris belirgin bir şekilde UV ışığa karşı direnç kazanmaktadır. Benzer şekilde TiO₂, iyi bir UV bloklayıcıdır ve toksik olmaması, kimyasal kararlılığı ve yüksek sıcaklığa ve UV ışığa karşı dayanıklılığından dolayı oldukça avantajlıdır.

Epoksi (EP) reçine genellikle bir polimer matris olarak kullanılır ve uzay araçlarının yapıları için kullanılır. Bununla birlikte UV dayanıklılığına ilişkin çok az çalışma vardır. Bu çalışmada POSS-TiO₂ sol-jel yöntemle sentezlendi ve EP içerisine katıldı. Böylece yeni malzemenin UV ışığa karşı direnci test edildi. Bu malzemenin geliştirilmesiyle özelliği iyileştirilmiş malzemenin eldesi amaçlanmıştır.

Eklenen NP	Polimer Matris	Kaplamanın Amacı	Ekleme Tekniği	Uygulanan Yüzey	Bakılan veya Değişen Özellikler	Kaynak No
TiO₂ sentezi Tetra bütül titanat (100 mL) 200 mL mutlak alkol içerisinde çözülüp, hızlıca karıştırılmış. 5 mL HAC, 10 mL mutlak etil alkol (100 mL) karışımı damla damla yukarıdaki çözeltinin üzerine aktarıldıktan sonra oda sıcaklığında karıştırılmış ve sonuçta homojen, kararlı ve şeffaf TiO ₂ solleri elde edilmiş.	Epoksi	Epoksi polimerin dayanıklılığını artırmak	TiO ₂ sentezlendikten sonra POSS'un içerisine katılıyor. POSS-TiO₂ hibrid sentezi Öncelikle mutlak alkol içerisinde TiO ₂ solleri oluşturulmuş ve koloidal POSS içerisine damla damla karıştırılarak 72 saat sonra POSS-hibrid materyali elde edilmiş. POSS-TiO₂/EP nanokompozit sentezi EP monomer, 60°C'de yağ banyosunda kaynatıldıktan sonra, POSS-TiO ₂ kaynayan EP reçinesi	Yapı malzemesi olarak herhangi bir yüzey için test edilmemiş. Sadece sentez yapılmış ve karakterizasyon yapılmış.	-FTIR, Raman, UV-Vis spektroskopik ölçüm, XRD, SEM, TG, UV ışınlama öncesi ve sonrası eğme dayancı (bend strength) ölçülmüştür. Sonuç: Epoksi malzeme içerisine katılan (incorporate) POSS-TiO ₂ hibrid malzeme ile UV absorpsiyon özellikleri iyileştirilmiş ve direnç kazandırılmış yeni bir ürün elde edilmiştir. UV ışığa maruz bırakılan %5 wt POSS-TiO ₂ /EP'un eğilme direnci stabil kalmıştır. SEM analizleri de bu mekanik dayanıklılığı destekleyici sonuçlar vermiştir. EP'nin termal kararlılığı artmıştır.	[85]

Çizelge 2.3 (devam) : POSS, epoksi ve TiO₂'nin kaplama malzemesi olarak kullanıldığı literatür örneğinin özetlendiği çizelge.

<u>POSS sentezi</u> Feniltrimetoksisilan (50 mL) ve mutlak alkol (200 mL) 500 mL erlen içerisine konulduktan sonra üzerine katalizör olarak 1 mL HAc eklenir. Distile su yavaşça eklenerek, çözelti karıştırılır.			içerisine eklenmiş. 2-etil4-metil imidazol homojen bir şekilde karıştırılıp, 100°C, 120°C, 150°C'de 1 saat; 180°C'de 2 saat bekletilmiş. Sonuçta kalıba dökülerek oda sıcaklığında kurutulmuş.			
---	--	--	--	--	--	--

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Tez kapsamında, Adıyaman, Afyon ve Marmara Bölgesinde (Balıkesir) bulunan mermer ocaklarından çıkarılan mermer numuneleri materyal olarak seçildi. Bu mermer numuneleri, kaplama için ve ayrıca farklı analizlerde kullanılmak üzere ilimizde bulunan mermer işleme atölyelerinde $5 \times 5 \times 2 \text{ cm}^3$, $2,5 \times 2 \times 0,65 \text{ cm}^3$ ve $4 \times 2 \times 0,7 \text{ cm}^3$ gibi üç farklı boyutta hazırlandı (Şekil 3.1). Hazırlanan numunelerin boyutları kumpas yardımıyla belirlendi.



Şekil 3.1 : Farklı boyutlardaki mermer numuneleri.

Belirli boyutlardaki mermer numuneleri zımpara kağıdı ile kuru iken zımparalandı ve daha sonra 30 dakika boyunca saf su içerisinde ultrasonik banyoda bekletildi. Mermer örnekleri, etüvde ($60^\circ\text{C} \pm 2$) sıcaklıkta sabit tartıma gelinceye kadar yani 24 saatlik aralıklarla art arda yapılan iki tartım arasındaki fark, numunenin ağırlığının %0,1'ine eşit veya küçük oluncaya kadar kurutma işlemine devam edildi. Kurutulan materyaller kaplama öncesi ve sonrası fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılacak analiz işlemleri için desikatörde saklandı[86].

Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar aşağıda verilen bölümler altında toplandı;

- ✓ Mermer numunelerinin yüzeyine hidrofobik özellik kazandırmak amacıyla hazırlanacak olan nanokompozit malzemenin yapısında bulunan POSS-CL₈ sentezlendi. Sentezlenen POSS-CL₈'in NMR, FTIR ve DTA-TGA analizleri ile karakterizasyonu yapıldı.

✓ Mermer numunelerinin yüzeyine UV ve görünür ışık altında kendi kendini temizleme ve biyosidal özellik kazandırmak amacıyla, sol jel yöntemiyle saf TiO_2 ve Zn katkılanmış TiO_2 (Zn-TiO_2) nanopatiküllerinin (NP) sentezi yapıldı.

✓ Mermer yüzeylerin kaplanmasında kullanılmak üzere grafting (aşılama) yöntemi kullanılarak farklı oranlarda POSS- CL_8 ve Zn-TiO_2 içeren nanokompozit malzemeler hazırlandı ve metilen mavisi üzerinde fotokatalitik aktiviteleri belirlendi. Sonraki deneysel çalışmalarda en yüksek katalitik performans gösteren POSS- CL_8 oranı dikkate alınarak çalışmalar sürdürüldü.

✓ Sentezlenen saf TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{POSS-CL}_8$ ve Zn-TiO_2 ve $\text{Zn-TiO}_2/\text{POSS-CL}_8$ NP'lerinin, XRD, SEM-EDX, FTIR, XRF, BET, partikül boyut dağılımı, zeta potansiyel ölçümü, bant boşluk enerjisi, DTA-TGA analizleri ile karakterizasyonları yapıldı.

✓ Nanokompozit malzemeyle kaplama öncesi ve sonrası mermer yüzeylerde temas açısı, kapiler su adsorpsiyon testi, fotokatalitik performans testleri ve yaşlandırma testleri yapıldı.

✓ Saf TiO_2 , saf $\text{TiO}_2/\text{POSS-CL}_8$, Zn-TiO_2 ve $\text{Zn-TiO}_2/\text{POSS-CL}_8$ NP'lerinin kaplama çözeltisi hazırlanmadan önce; hem UV hem de görünür ışık altında fotokatalitik performansları 25 mg/L metilen mavisi üzerinde test edilip, fotokatalitik giderim oranları UV-Vis spektrofotometre ile belirlendi.

✓ Hazırlanan nanokompozit malzemelerin uygun çözücü karışımı içerisinde homojen bir şekilde dağılması sağlandıktan sonra spreyl kaplama metodu uygulanarak mermer örneklerin yüzeyi kaplandı.

✓ Nanokompozit malzeme ile kaplanan mermer örneklerinin fotokatalitik performansları test edildi. Bu amaçla kaplanan mermer örnekleri üzerine metilen mavisi spreyl olarak uygulandı ve ışınlama ünitesi olarak kullanılan solar box içerisinde UV veya görünür bölge ışık altında ışınlama yapıldı. Kaplanmış yüzeylerin fotokatalitik aktivitesi kolorimetrik ölçümlerle belirlendi. Ayrıca kaplamanın etkinliği graffiti uygulamalarıyla da ortaya konuldu.

✓ Kaplanmış mermer yüzeylerde kaplama malzemesinin fotokatalitik aktivitesinin tekrarlanırlığı aynı koşullarda tespit edildi.

✓ Kaplama işlemi yapılan mermer örneklerinde asitle aşındırma deneyleri için; pH'sı asit yağmurlarını temsil edecek şekilde hazırlanmış suni yağmur suyu çözeltisi ile birkaç defa yıkanarak yapıldı ve yıkama çözeltisine geçen kalsiyum miktarı alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) yardımıyla belirlendi.

3.1.1 Deneyisel çalışmalarda kullanılan reaktifler

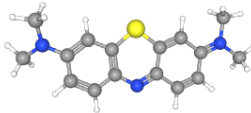
Deneyisel çalışmalarda kullanılan reaktiflere ait liste **Çizelge 3.1**'de verildi.

Çizelge 3.1: Deneyisel çalışmalarda kullanılan reaktifler ve özellikleri.

Kimyasal	Formülü	Firma adı	CAS Numarası
Titanyum(IV) izopropoksit, %97	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	Sigma-Aldrich	546-68-9
Çinko asetat, $\geq$ %98	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	Sigma-Aldrich	5970-45-6
Mutlak Etanol, $\geq$ %99.8	C_2H_5OH	Sigma-Aldrich	64-15-5
Metanol, $\geq$ %99.8	CH_3OH	Sigma-Aldrich	67-56-1
Kloroform, %99.8	$CHCl_3$	Merck	67-66-3
Hidroklorik asit, %37	HCl	Merck	7647-01-0
Tetrahidrofuran	C_4H_8O	Merck	109-99-9
3(kloropropil)trioksisilan, %95	$ClCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$	Sigma-Aldrich	5089-70-3
Nitrik asit, %65	HNO_3	Sigma-Aldrich	7697-37-2
Sülfürik asit, %98	H_2SO_4	Sigma-Aldrich	7664-93-9
Karbonik asit, $\geq$ %99.9	H_2CO_3	Sigma-Aldrich	463-79-6

Kaplama öncesi ve sonrası mermer yüzeylerin fotokatalitik aktivitesini belirlemek amacıyla organik kirlilik olarak kullanılan metilen mavisinin fiziksel ve kimyasal özellikleri **Çizelge 3.2**'de görülmektedir [87].

Çizelge 3.2: Metilen mavi boyasının fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Adı ve IUPAC Adı	Metilen mavis, [7-(dimethylamino)phenothiazin-3-ylidene]-dimethylazanium;chloride
Molekül formülü	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Molekül yapısı	
CAS numarası	122965-43-9
EC numarası	200-515-2
Sinonimleri	Basic blue 9, Blue 9, Blue N, Swiss Blue, Chromosmon Methylthionine Chloride, Swiss Blue
Molekül ağırlığı	319,9 g/mol
Suda çözünürlüğü	25°C'de 43,600 mg/L
λ_{max} dalga boyu	663 nm
Katı kimyasal rengi	Koyu yeşil

3.1.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar

Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan cihazlar, özellikleri ve kullanım amaçlarına ait liste Çizelge 3.3’de verildi.

Çizelge 3.3: Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar ve özellikleri.

Cihaz adı	Marka/model	Kullanım Amacı
Analitik terazi	Chyo JL-180	Katalizör ve kimyasalların ağırlıklarının belirlenmesi için,
Ultrasonik banyo	Elma Transsonic 660/H	Çözeltilerin ve süspansiyonların hazırlanması için,
pH metre	Hanna Instruments HI 2211	Sentezlenen malzemelerin ve çözeltilerin pH’larını belirlenmesinde,
Işınlama ünitesi	Erichsen SolarBox 1500	Fotokatalitik aktivite testlerinde,
Magnetik karıştırıcı	Variomag Multipoint	Belirli devirde karıştırma işlemlerinde,
Santrifüj cihazı	Hettich Zentrifugen Universal 320R	Sentezlenen fotokatalizörün çözgenlerinden ayrılması için,
Bilyeli öğütücü	Retsch PM 100	Mermer numunelerinin analize hazırlanmasında öğütme amacıyla,
Vakumlu etüv	Binder VD115	Sentezlenen nanomalzemelerin kurutulmasında,
Kül fırını	Protherm PLF 102/5	Fotokatalizörün kalsinasyon işleminde,
UV-Vis spektrofotometresi	Varian Carry 50	Nanokompozit malzemenin fotokatalitik performansının belirlenmesinde,
TOC	Teledyne Tekmar TOC Torch	Fotokatalitik parçalanma sonrasında ortamda kalan toplam organik karbon derişiminin belirlenmesinde,
Partikül boyut ve zeta potansiyeli analiz cihazı	Malvern Zeta-Sizer Nano series Nano-ZS	Nanokompozit malzemenin ve sentezlenen fotokatalizörün parçacık boyut dağılımlarının ve Zeta Potansiyellerinin belirlenmesinde,
Spektrofotometre (kolorimetre)	X-rite 962/964	Mermer yüzeylerde kaplama öncesi ve sonrası fotokatalitik performansın belirlenmesinde,
X-Ray difraktometre (XRD)	Miniflex 600	Nanokompozit malzemenin ve sentezlenen fotokatalizörün kristal faz yapılarının ve kristal boyutlarının belirlenmesinde,
X-Işını floresans spektrometresi (XRF)	PANalytical Axios	Nanokompozit malzemenin ve sentezlenen fotokatalizörün elementel ve kimyasal kompozisyonun belirlenmesinde,
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	Dijital LEO-EVO 40	Nanokompozit malzemenin ve sentezlenen fotokatalizörün morfolojik analizinde,
Enerji yayımlı X-ışını analizi (EDX)	Bruker-125 eV	Nanokompozit malzemenin ve sentezlenen fotokatalizörün element dağılımlarının yarı kantitatif olarak belirlenmesinde,
Nükleer manyetik rezonans spektrofotometresi (NMR)	Bruker 600	Polimerin yapısal karakterizasyonunda,
BET yüzey alanı ölçüm cihazı	Asap 2000	Nanokompozit malzemenin ve sentezlenen fotokatalizörün yüzey alanının, gözenek boyut ve hacminin belirlenmesinde,
Temas açısı ölçer	KSV Instruments CAM 200	Kaplama malzemesinin hidrofobik özelliğinin belirlenmesinde,

Çizelge 3.3 (devam) : Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar ve özellikleri.

Diferansiyel termal analiz (DTA) Termogravimetrik analiz (TGA)	Shimadzu 60	Sentezlenen polimerlerin ve nanokompozit malzemenin termal kararlılığını belirlemede,
Fouirer dönüşümlü kızıl ötesi spektrofotometresi (FTIR)	Perkin Elmer Spectrum Two	Nanokompozit malzemenin ve sentezlenen fotokatalizörün yapısında bulunan bağlar hakkında tanımlayıcı bilgiler edinmek amacıyla,
Viskozimetre	Brookfield Rheometer DV3T	Kaplama malzemesinin akışkanlığını belirlemek amacıyla,
Sprey tabancası	Astro Aerografo ASSK	Sentezlenen nanokompozit malzemenin kaplanacak yüzey üzerine uygulanmasında,
Alevli adsorpsiyon spektrometresi (FAAS)	Thermo Fisher Scientific iCE 3000 Series	Kaplama malzemesinin asit yağmurlarına karşı dayanıklılığının araştırılmasında, kalsiyum ölçümünde,

3.1.3 Fotokatalitik giderim çalışmalarında kullanılan ışınlama ünitesi

Hazırlanan nanokompozit malzemenin ve sentezlenen fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitesini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda ışınlama ünitesi olarak Erichsen marka 1500 model fotoreaktör sistemi (**Şekil 3.2**) kullanıldı. Fotoreaktör sistemi, ışın şiddetini ayarlama özelliğine sahip olup ışınlama kaynağı olarak Xe lamba kullanıldı. Işık yukarıdan 20 cm olacak şekilde örnek çözelti kaplarının üzerine gönderilmektedir. Görünür bölgede yapılan çalışmalarda ise, örnek üzerini kapatacak şekilde UV cut off filtre (sarı filtre) yerleştirilerek ışınlama yapıldı. Böylece ışınlama işlemini hem UV-C hem de görünür bölgede gerçekleştirmek mümkün olmaktadır. Işınlama işlemi sırasında fotoreaktör sistemi içinde, işlem gören örnekte buharlaşma olmasını engellemek amacıyla fotoreaktörün alt kısmından su sistemi geçirilmektedir. Ayrıca fotoreaktör sistemi içerisinde sıcaklık artışından kaynaklanabilecek sorunları önlemek amacıyla bir fan sistemi bulunmaktadır.



Şekil 3.2 : Fotoreaktör sistemi.

3.2 Yöntem

3.2.1 Deneysel işlemlerde kullanılan kimyasal çözeltilerin hazırlanması

Sentez işlemlerinde ve fotokatalitik çalışmalarda kullanılmak üzere hazırlanan çözeltilerin hepsi ultra saf su (18,3 MΩ/cm elektrik direnci, 0,055 µS/cm 25°C için iletkenlik değeri) kullanılarak hazırlandı. Hazırlanan tüm çözeltiler ve sentezlenen NP'ler koyu renkli cam şişelerde ve polipropilen saklama kaplarında buzdolabında (+4°C) muhafaza edildi.

Metilen mavisi boyasının hazırlanması:

100 mg/L'lik metilen mavi stok çözeltisinin hazırlanması: Analitik saflıktaki 0,025 g metilen mavisi 250 mL ultra saf su içinde ultrasonik banyoda tamamen çözülerek hazırlandı.

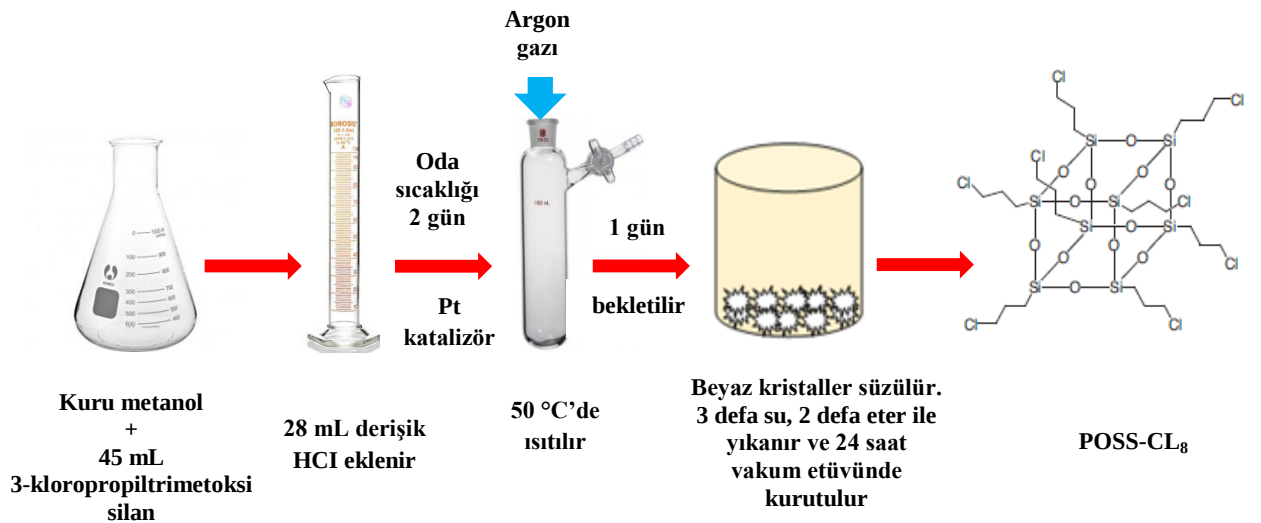
Standart metilen mavişi çözeltilerinin hazırlanması: 100 mg/L'lik stok çözeltiden uygun hacimler alınarak 0,5-1,0-2,5-5,0-7,5 mg/L derişimlerde olacak şekilde 25 mL'lik standart çözeltiler hazırlandı. Bu standart çözeltiler fotokatalitik çalışmalarda metilen mavisine ait bütün analitik ölçümler için kullanıldı.

Yapay asit yağmuru çözeltisinin hazırlanması: Yapay asit yağmuru çözeltisini hazırlamak amacıyla 0,1 mol/L 'lik H₂SO₄, HNO₃ ve H₂CO₃'in eşit hacimleri pH'ı 4,3 oluncaya kadar saf suya (asit yağmurlarının pH'ı 4,2-4,4 arasında değişmektedir) eklendi ve bu şekilde suni asit yağmuru çözeltisi hazırlandı [88].

3.2.2 Nanokompozit malzemenin hazırlanması

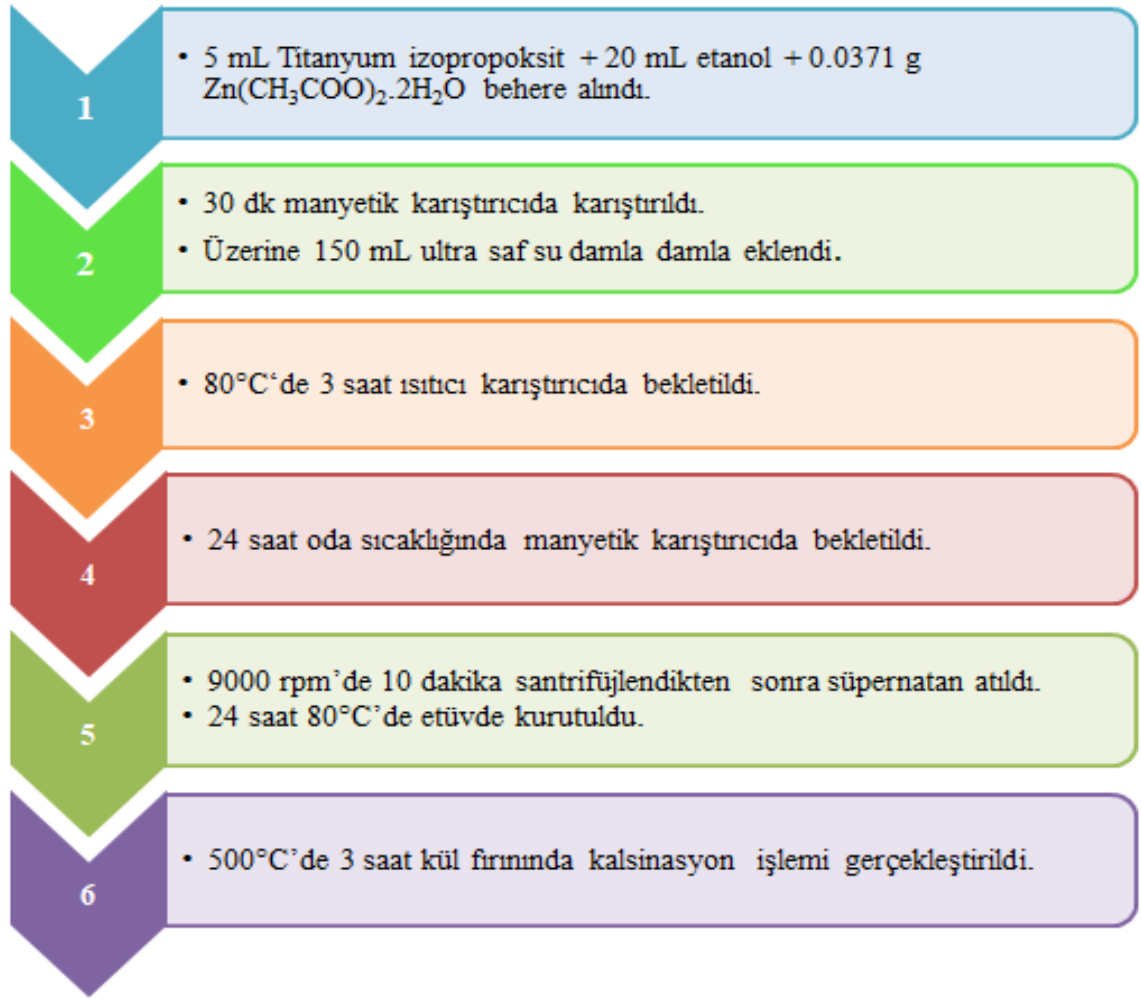
3.2.2.1 Oktakloro polihedral oligomerik silseskioksan (POSS-CL₈) sentezi

POSS-CL₈ polimerik hibrit malzemenin sentezine ait şema Şekil 3.3'de görülmektedir.



Şekil 3.3 : POSS-CL₈ polimerine ait sentez şeması.

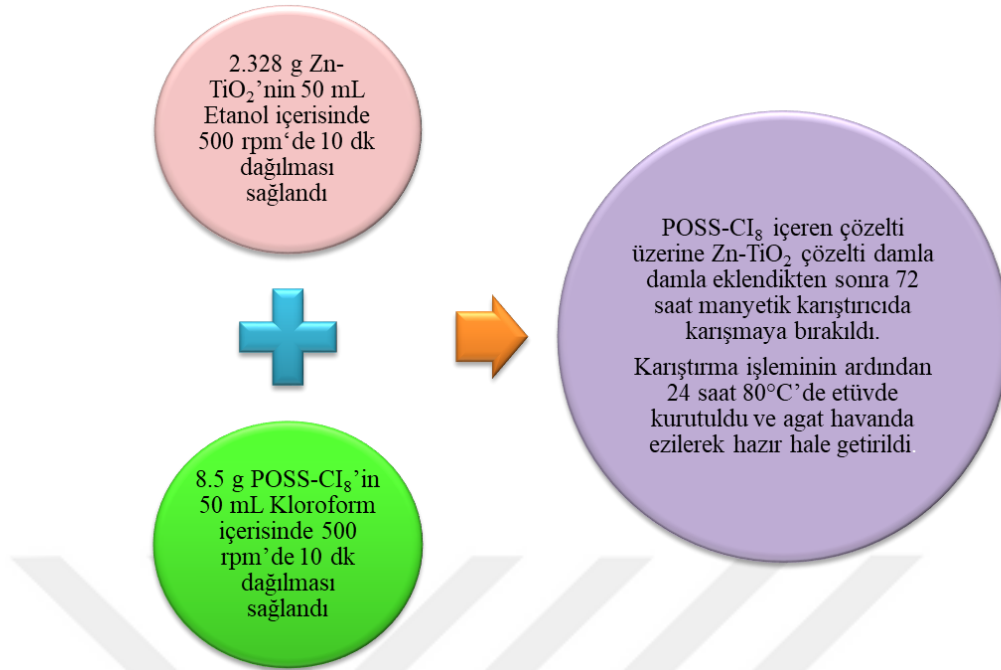
3.2.2.2 TiO₂ ve Zn katkılanmış TiO₂'in sol-jel yöntemle sentezi



Şekil 3.4 : Zn-TiO₂ nanopartiküllerinin sentez şeması.

Şekil 3.4'de Zn-TiO₂'in sentez şeması görülmektedir, ancak saf TiO₂ nanopartiküllerinin sentezi için şemanın 1 nolu aşamasında Zn(CH₃COO)₂.2H₂O ortama eklenmeden sentez yapıldı.

3.2.2.3 Zn-TiO₂/POSS-CL₈ nanokompozit partiküllerinin hazırlanması



Şekil 3.5 : Nanokompozit malzemenin hazırlanmasına ait sentez şeması.

Zn-TiO₂/POSS-CL₈ nano kompozit malzemenin hazırlanmasına ilişkin şema Şekil 3.5'de görülmektedir. Ayrıca aynı miktarda Zn-TiO₂ yerine TiO₂ kullanılarak TiO₂/POSS-CL₈ hazırlandı.

3.2.2.4 Saf TiO₂/POSS-CL₈ ve Zn-TiO₂/POSS-CL₈ nanokompozit partiküllerinden kaplama malzemesinin hazırlanması

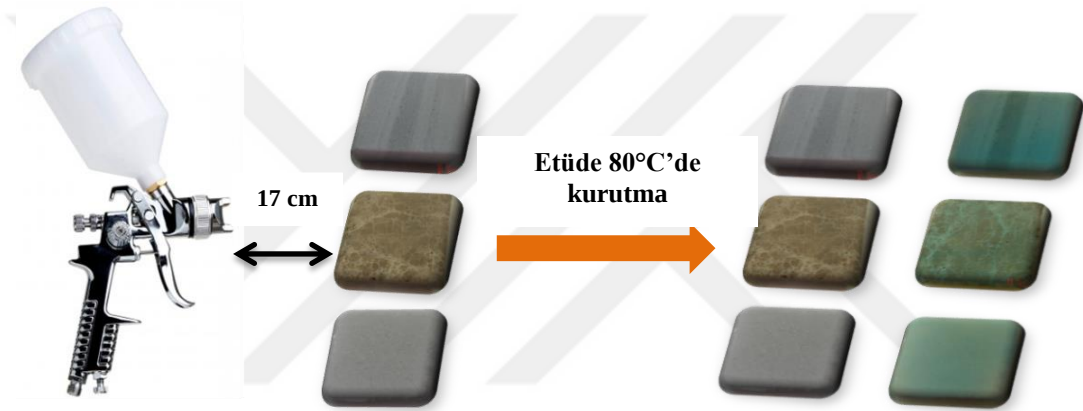
Mermer yüzeylerini kaplamak için Şekil 3.5'te hazırlanan nanokompozit malzeme partiküllerinin çözelti ortamında dispersiyonu Şekil 3.6'da şematik olarak verildi.



Şekil 3.6 : Nanokompozit kaplama malzemesinin hazırlanması.

3.2.2.5 Kaplama malzemesinin ve metilen mavisinin mermer yüzeylere uygulanması

Şekil 3.6’da hazırlanan nanokompozit kaplama çözeltisi, mermer yüzeylere geniş yüzeylere yapılacak uygulamalar için, kaplama malzemesinin boyutu ve kaplama malzemesinin miktarı konusunda sınırlama olmaması ve kolay uygulanması açısından spreycaplama tekniği ile uygulanmıştır [89]. Şekil 3.7’de görüldüğü üzere kaplama işlemi sırasında mermer örnekler, 45°’lik açıyla tutularak spreycaplanca ile arasında 17 cm mesafe, olacak şekilde ve 50 psi basınçla püskürtme işlemi yapıldı. Her bir mermer örneğine tek kat kaplama için kaplama malzemesinden 2 mL harcandı. Kaplama işlemi gerçekleştirilen mermer örnekleri etüvde 80C°’de kurutulduktan sonra üzerine 25 mg/L’lik metilen mavisı çözeltisinden 4 mL püskürtülerek yüzeyler fotokatalitik çalışmalar için hazırlandı.



Şekil 3.7 : Mermer yüzeylere spreycaplanmanın uygulanması.

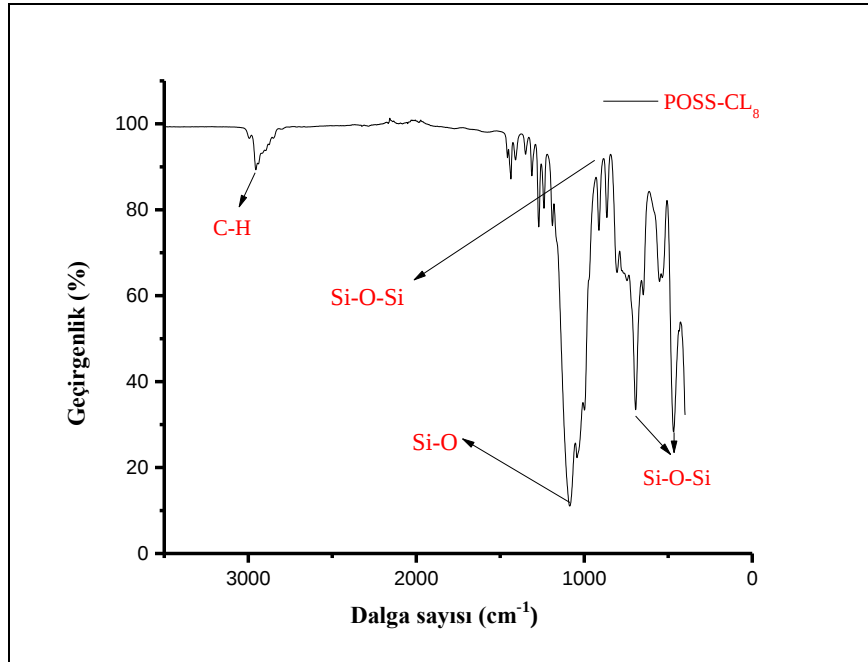
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 POSS-CL₈'in Karakterizasyonu

Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen POSS-CL₈'in moleköl yapısının belirlenmesi amacıyla uygulanan karakterizasyon yöntemlerine ait sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.1.1 FTIR analizi

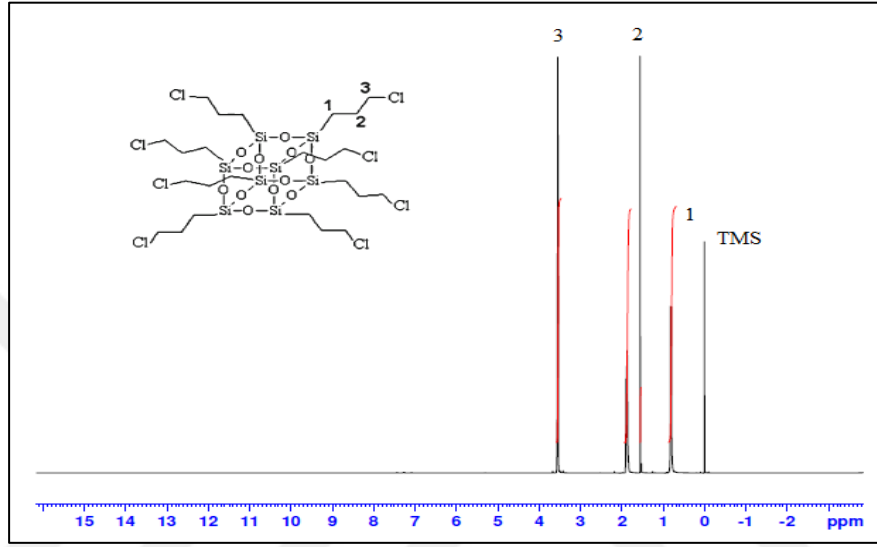
POSS-CL₈'e ait FTIR spektrumu Şekil 3.7'de görülmektedir. Spektrum incelendiğinde 620 cm⁻¹ ve 550 cm⁻¹'de bulunan pikler Si-O-Si yapısının varlığını, 1060 cm⁻¹ piki ise Si-O grubunun yapıda olduğunu göstermektedir. 938 cm⁻¹ ve 785 cm⁻¹ pikleri Si-O-Si gerilmelerine aittir. 2900 cm⁻¹ piki ise kafes yapısında bulunan alifatik C-H titreşimine ait piktir. FTIR spektrumundan elde edilen veriler sentezlenen POSS-CL₈'in yapısında olması beklenen grupların bulunduğunu göstermektedir [90].



Şekil 4.1 : POSS-CL₈ molekölüne ait FTIR spektrumu.

4.1.2 NMR analizi

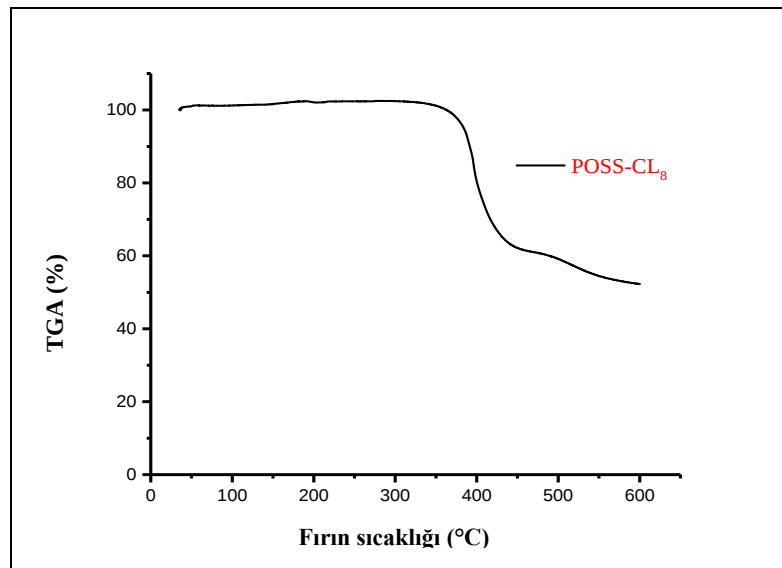
Sentezlenen POSS-CL₈'e ait ¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆, TMS) (δa ppm) spektrumu **Şekil 3.8**'de görülmektedir. Elde edilen pikler değerlendirildiğinde, POSS-CL₈'in yapısında bulunan metilene ait üç farklı proton kolayca tanımlanabilir. Bunlar ¹H NMRspektrumunda 3,53 ppm'e denk gelen klor bağlı metilen protonuna ait rezonans piki (t, CH₂CL, 16H), 1.93 ppm'de pentet olarak görülen metilen protonları (t, SiCH₂CH₂, 16H) ve 0.85 ppm'de bulunan metilene ait üçlü proton rezonans piklerinin (t,SiCH₂CH₂, 16H) yapıda varolduğu görülmektedir [91].



Şekil 4.2 : POSS-CL₈ molekülüne ait ¹H NMR spektrumu.

4.1.3 TGA analizi

POSS-CL₈'nin termal bozunma kararlılığını belirlemek amacıyla TGA analizi yapıldı. Elde edilen termogram **Şekil 4.3**'te görülmektedir.



Şekil 4.3 : POSS-CL₈ molekülüne ait TGA termogramı.

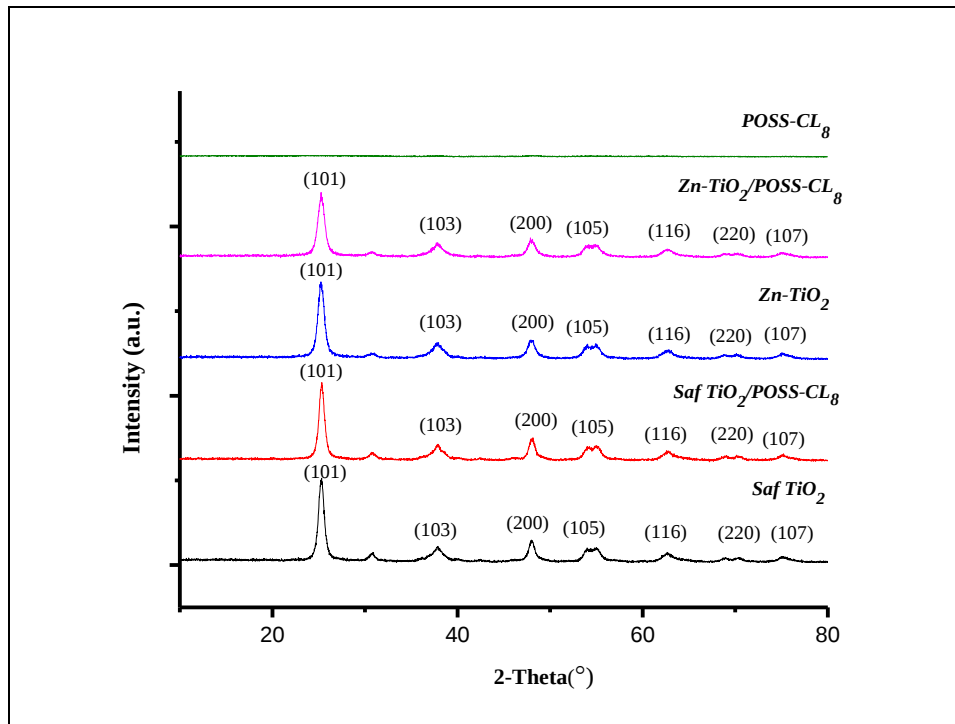
Termogram incelendiğinde POSS-CL₈ molekülünün 360°C'ye kadar termal olarak kararlılığını koruduğu görülmektedir. Kübik molekül yapısına sahip olan POSS yapısı için beklenen bir durumdur. Artan sıcaklıkla birlikte POSS yapısı üzerinde bulunan organik yapıli yan grupların bozunmaya uğradığı görülmektedir. Toplam kütle kaybı %38,39 olarak belirlenmiştir. Bu kütle kaybının POSS-CL₈'in yapısında bulunan CH₂-CH₂-CH₂-CL gruplarının ortamdan uzaklaşmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

4.2 Sentezlenen NP ve Kompozit Materyallerin Karakterizasyonu

4.2.1 XRD analizleri

Sentezlenen saf TiO₂, Zn-TiO₂, saf TiO₂/POSS-CL₈ ve Zn-TiO₂/POSS-CL₈ NP'lerinin faz analizleri ve kristal boyutlarının belirlenmesi amacıyla XRD analizleri yapıldı. Elde edilen XRD kırınım desenleri **Şekil 4.4'**de verildi. Ayrıca sentezlenen nanopartiküllerin ortalama kristal boyutları Scherrer eşitliğinden (4.1) faydalanılarak hesaplandı ve sonuçlar **Çizelge 4.1'**de verildi. Eşitlikte D; nanometre cinsinden ortalama kristal boyutunu, K; kristal form faktörünü (0.94), λ; X-Ray ışınının dalga boyunu (Cu Kα radyasyonu için 0.1548 nm' dir), β; maksimum saçılma pikinin yarı yüksekliğinin sahip olduğu genişliği (FWHM), θ; pik noktasını (Bragg açısı) ifade etmektedir. XRD analizi 10-80° tarama aralığında ve 2 min⁻¹ tarama derecesinde gerçekleştirilmiştir.

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (4.1)$$



Şekil 4.4 : Fotokatalizörlere ait XRD kırınım desenleri.

Elde edilen kırınım desenleri incelendiğinde sentezlenen tüm nanopartiküllerin 101, 103, 200, 105, 116, 220 ve 107 numaralı Miller indislerine karşılık gelen anataz yapıdaki TiO_2 'e ait pikler olduğu görülmektedir. Yapıya POSS-CL₈ gibi amorf bir polimer eklenmesine rağmen sentezlenen NP'lerin anataz yapı özelliklerini kaybetmedikleri görülmektedir.

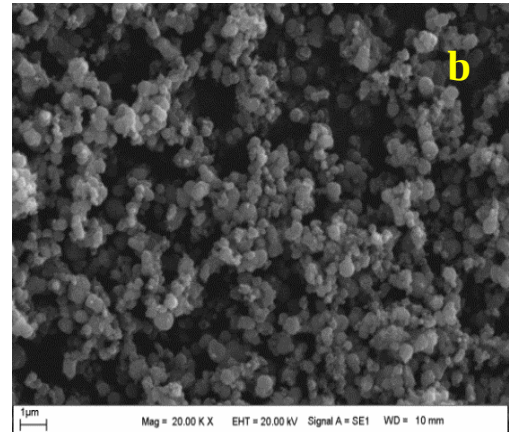
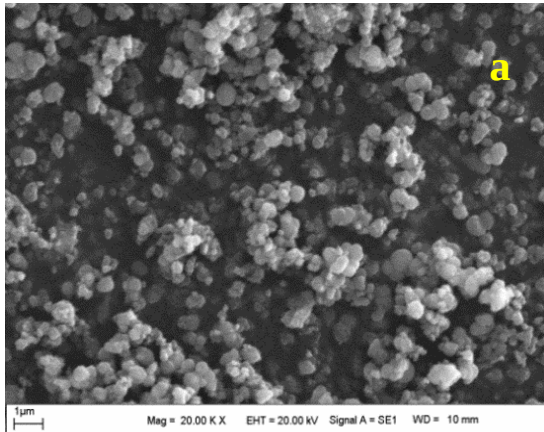
Çizelge 4.1 : Sentezlenen fotokatalizörlerin Scherrer eşitliğinden hesaplanan kristal boyutları.

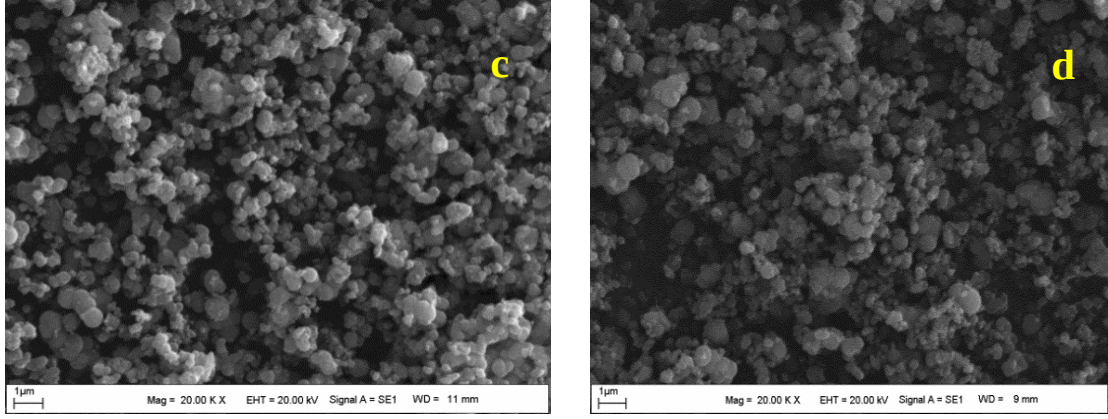
Saf TiO_2	7,76
Saf $\text{TiO}_2/\text{POSS-CL}_8$	7,35
Zn- TiO_2	7,57
Zn- $\text{TiO}_2/\text{POSS-CL}_8$	6,87

Ayrıca **Çizelge 4.1**'de verilen ortalama kristal boyutlarına bakıldığında saf TiO_2 'e Zn'nun katkılanmasıyla 7,76 nm olan kristal boyutu, az da olsa düşmüş ve 7,57'e inmiştir. Bununla birlikte yapıya polimerik POSS-CL₈'in girmesiyle kristal boyut çok daha azalarak, 6,87 nm'ye düşmüştür.

4.2.2 SEM ve SEM-EDX analizleri

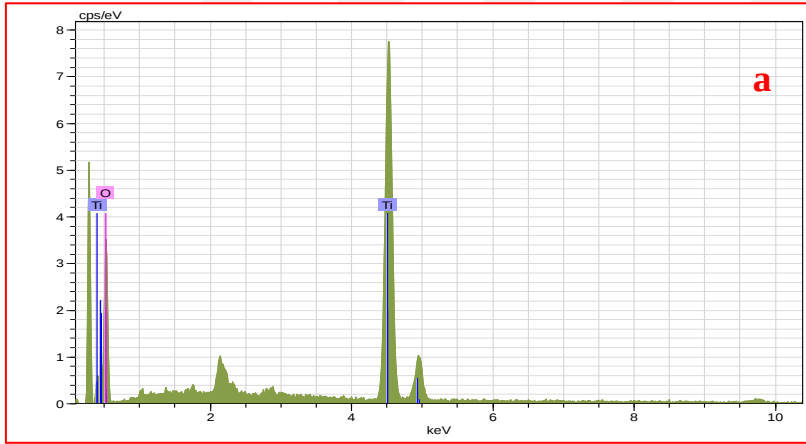
Saf TiO_2 , Zn- TiO_2 , saf $\text{TiO}_2/\text{POSS-CL}_8$ ve Zn- $\text{TiO}_2/\text{POSS-CL}_8$ NP'lerinin nanokristal yapısı ve yüzey morfolojisini belirlemek için SEM analizleri yapıldı. Elde edilen görüntüler **Şekil 4.5**'de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde **Şekil 4.5a** ve **4.5c**'de gerek Saf TiO_2 gerekse Zn- TiO_2 düzgün küresel yapıda olduğu görülmektedir. Ayrıca yapıya POSS-CL₈'in girmesi partiküllerin şekillerini değiştirmemiştir (**Şekil 4.5b** ve **4.5d**). Ancak azda olsa aglomerasyon olduğu görülmektedir.





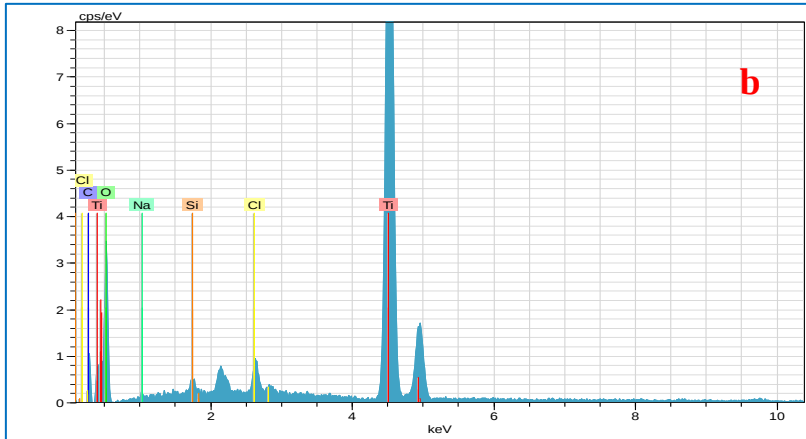
Şekil 4.5 : (a) Saf TiO_2 , (b) Saf $\text{TiO}_2/\text{POSS-CL}_8$, (c) Zn-TiO_2 ve (d) $\text{Zn-TiO}_2/\text{POSS-CL}_8$ 'ye ait SEM görüntüleri.

Saf TiO_2 , Zn-TiO_2 , saf $\text{TiO}_2/\text{POSS-CL}_8$ ve $\text{Zn-TiO}_2/\text{POSS-CL}_8$ NP'lerinde elementlerin kütlece yüzde dağılımlarını belirlemek için SEM-EDX analizlerine ait sonuçlar **Şekil 4.6a**'da verildi.



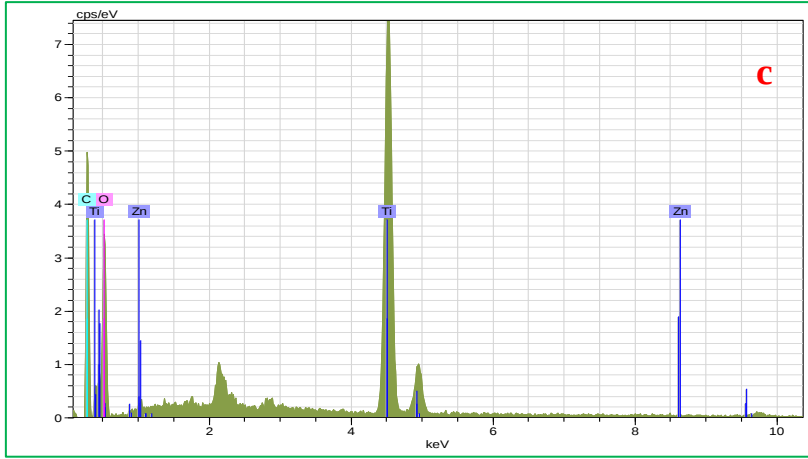
Element	Kütlece yüzde bileşim, wt
Ti	76,75
O	23,25

Şekil 4.6a : Saf TiO_2 nanopartikülüne ait EDX spektrumu ve yüzde elementel bileşimi.



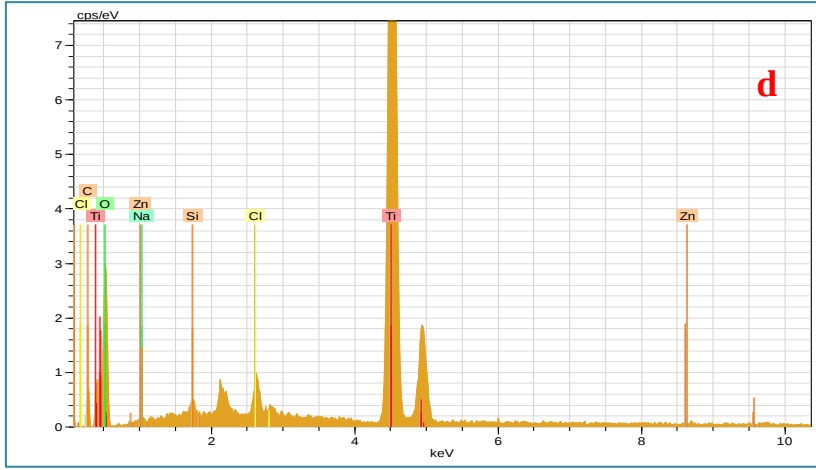
Element	Kütlece yüzde bileşim, wt
Ti	59,16
O	21,04
C	3,50
Si	15,27
CL	1,03

Şekil 4.6b : Saf $\text{TiO}_2/\text{POSS-CL}_8$ nanopartikülüne ait EDX spektrumu ve yüzde elementel



Element	Kütlece yüzde bileşim, wt
Ti	77,26
O	17,10
C	4,75
Zn	0,89

Şekil 4.6c : Zn-TiO₂ nanopartikülüne ait EDX spektrumu ve yüzde elementel bileşimi.



Element	Kütlece yüzde bileşim, wt
Ti	52,84
O	23,75
C	3,14
Zn	0,98
Si	17,89
CL	1,42

Şekil 4.6d : Zn-TiO₂/POSS-CL₈ nanopartikülüne ait EDX spektrumu ve yüzde elementel bileşimi.

SEM-EDX sonuçları incelendiğinde; teorik olarak kütlece %1 Zn olacak şekilde Zn asetatın TiO₂'ye katkılanmasıyla ortalama 0,94 oranında çinkonun TiO₂'nin kristal yapısına girdiği görülmektedir. Aşağıda verilen XRF sonuçları da bu bulguları desteklemektedir. Zn-TiO₂'ye ait EDX (**Şekil 4.6c**) spektrumunda Ti ve O dışında ayrıca C pikide görülmektedir. Bunun Zn asetatın gelen C piki olduğu düşünülmektedir. Yapıya POSS-CL₈'in girmesiyle Si ve CL pikileride görülmektedir. **Şekil 4.6b** ve **Şekil 4.6d** incelendiğinde EDX spektrumları ve atomik kütle oranları kompozit malzemenin oluştuğunu göstermektedir.

4.2.3 XRF analizleri

X-ışını floresans spektrometresi elemental ve kimyasal kompozisyonu belirlemede kullanılan önemli tekniklerden birisidir. Bu tez kapsamında sentezlenen nanopartiküllerin ve hazırlanan nanokompozit malzemelerin elementel bileşimini belirlemek amacıyla ayrıca XRF analizleri yapıldı. XRF analiz koşulları **Çizelge 4.2**'de elde edilen sonuçlar ise **Çizelge 4.3**'de verildi.

Çizelge 4.2: XRF ölçüm koşulları.

Cihaz adı	PANalytical Axios	Birincil sıcaklık	16,40°C
Analiz ortamı	Helyum	Ortam basıncı	893,16 hPa
İletkenlik	24,42 μ S/m	Dedektör gaz akış miktarı	1,0 l/h
İç akış	3,990 l/min	X ışını üretim	32 kV, 125 mA
Dış akış	2,210 l/min	Mask çapı	30
Kabin sıcaklığı	30,00°C	Kolimatör	150 μ m

Çizelge 4.3 : Sentezlenen materyallere ait XRF sonuçları.

% Bileşen	Saf TiO ₂	Saf TiO ₂ /POSS-CL ₈	Zn-TiO ₂	Zn-TiO ₂ /POSS-CL ₈
Ti	80,187	59,466	71,113	60,278
O	19,753	19,942	24,776	15,282
Zn	-	-	1,057	0,949
C	-	4,050	3,054	3,81
Cl	-	0,873	-	1,007
Si	-	15,669	-	18,613
P	0,060	-	-	0,061

Sentezlenen NP ve nanokompozitlere ait XRF sonuçları incelendiğinde yüzde elementel içerik bakımından EDX sonuçlarıyla tutarlı oldukları görülmektedir.

4.2.4 BET analizleri

Hazırlanan TiO₂ temelli nanokompozit kaplama malzemesinin fotokatalitik aktivitesini düşüren ana sınırlayıcı faktör, düşük yüzey alanı ve foto uyarılmış yük taşıyıcıların doğal rekombinasyon oranıdır. Bununla birlikte yüksek yüzey alanını sadece partikül büyüklüğündeki azalma ile sağlamak sanıldığı gibi fotokatalitik aktiviteyi arttıran değil sınırlayan bir etmendir. Çünkü fotokatalitik aktivitenin artması için yüksek yüzey alanının yanında düzgün gözenekli yapının da olması gerekmektedir [92]. Bu amaçla sentezlenen saf TiO₂, Zn-TiO₂, saf TiO₂/POSS-CL₈ ve Zn-TiO₂/POSS-CL₈ NP'lerinin yüzey alanlarının ve gözenek boyut dağılımları Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen çok tabakalı adsorpsiyon BET izotermi kullanılarak belirlendi. Ölçümde, numune yüzeyini tek bir moleküler tabakayla kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin edilerek m²/g veya cm²/g birimi üzerinden yüzey alanları **Çizelge 4.4**'de verildi.

Çizelge 4.4 : Fotokatalizörlere ait yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve gözenek hacmi verileri.

	Yüzey alanı, m ² /g $\bar{x} \pm sd, n=3$	Ortalama gözenek çapı, nm	Gözenek hacmi, cm ³ /g
Saf TiO ₂	195,2596±1,2845	4,31	0,38
Saf TiO ₂ /POSS-CL ₈	210, 9074±2,0983	4,64	0,47
Zn-TiO ₂	199,8212±1,8429	4,45	0,42
Zn-TiO ₂ /POSS-CL ₈	230,0651±1,7361	5,07	0,54
POSS-CL ₈	94,4771±2,2472	3,22	0,22

Sonuçlar incelendiğinde; Zn katkılıandığında ve POSS-CL₈ ile nanokompozit yapı oluşturulduğunda TiO₂ nanopartikülünün yüzey alanının arttığı ayrıca ortalama gözenek çapının ve gözenek hacminin de büyüdüğü görülmektedir.

4.2.5 Bant boşluk enerjilerinin belirlenmesi

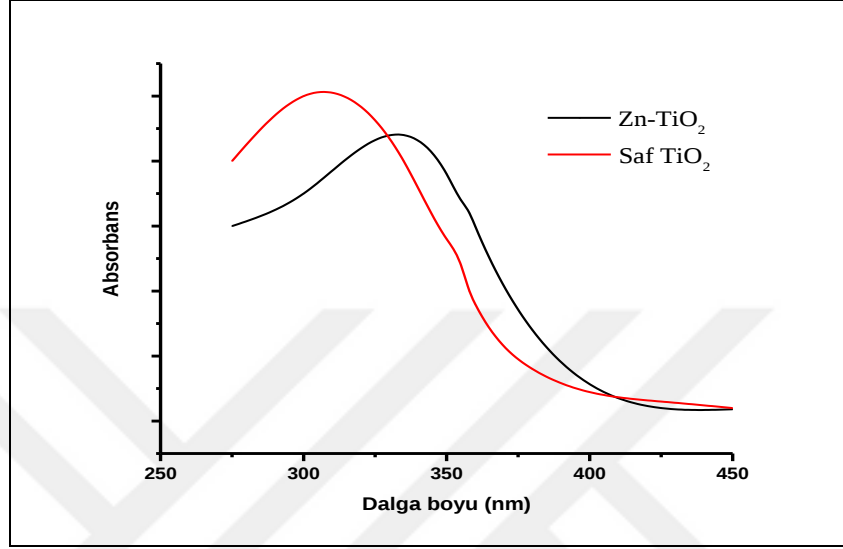
TiO₂'i diğer yarı iletkenlerden ayıran üstün özellikleri olduğu gibi fotokatalitik etkinliğini sınırlandıran etkenler de vardır. Örneğin, TiO₂'in bant boşluğu enerjisi 3,0-3,2 eV'tur. Bu durumda TiO₂, yüksek enerjili olan UV ışıkla kolayca uyarılırken düşük enerjili güneş ışığının sadece %4,5-5'ini absorplayabilmektedir. Bu durum güneş ışığının ve görünür ışığın kullanımını kısıtlamaktadır. TiO₂'nin fotokatalitik etkinliğini artırarak sadece UV ışıkta değil görünür ışıkta da etkin olması için uygulanan en etkili yöntem; katalizöre metal ya da ametal katkılayarak bant boşluk enerjisini düşürmektir [93].

Bu tez kapsamında TiO₂'in görünür bölgede de fotokatalitik aktivitesini arttırmak amacıyla TiO₂'e sentez sırasında Zn katkılıandı. Katkılama işlemi sonrası bant boşluk enerjisinin ne kadar değiştiğini belirlemek amacıyla Kubelka Munk eşitliği (4.2) kullanılarak saf TiO₂ ve Zn-TiO₂'ye ait bant boşluk değerleri belirlendi. Eşitlikteki E_g, bant boşluk enerjisini (eV), h Plank sabitini, c ışığın boşluktaki hızını (m/s), λ ise nanopartikülün adsorpsiyon kenarının denk geldiği dalga boyunu ifade etmektedir [94]. Bu amaçla %0,01 TiO₂ ve Zn-TiO₂'nin saf su içerisinde solları hazırlanarak ultrasonik banyoda disperse edildi ve santrifüjleme işleminden sonra elde edilen süpernatantın, UV-Vis spektrofotometrede spektrumu alındı. Elde edilen spektrumdan (Şekil 4.7) fotokatalizörlerin adsorpsiyon kenarlarının denk geldiği dalga boyu değerleri belirlendi ve bant boşluk enerjileri hesaplandı. (Çizelge 4.5).

$$E_g = h \frac{c}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (4.2)$$

Çizelge 4.5: Fotokatalizörlere ait bant boşluk enerjisi değerleri.

	Bant boşluk enerjisi, eV
Saf TiO ₂	3,18
Zn-TiO ₂	3,12
Degussa P25	3,2

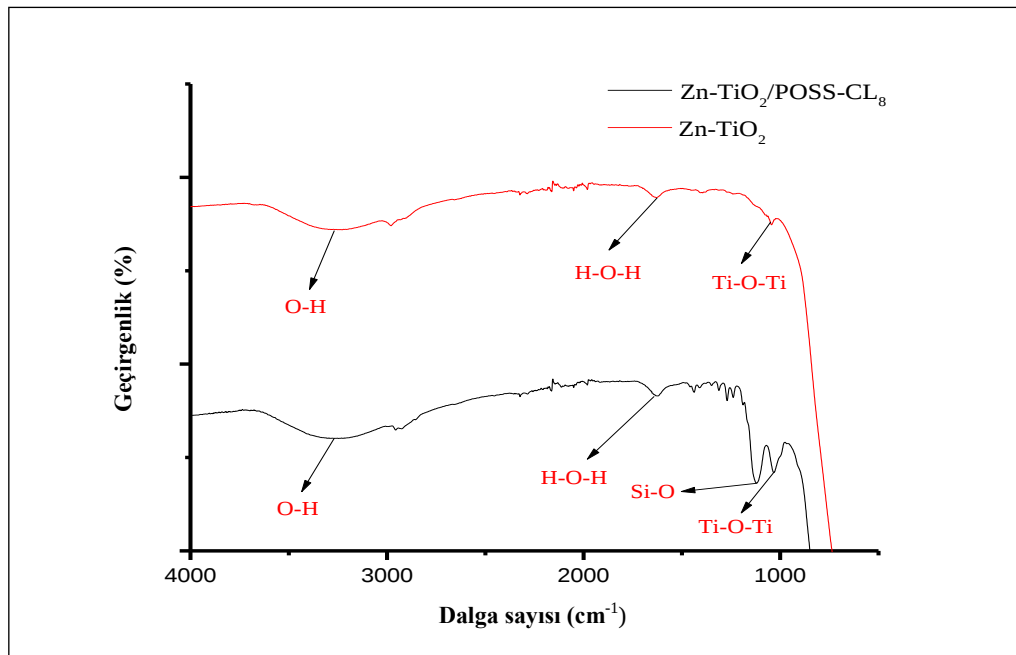


Şekil 4.7 : Saf TiO₂ ve Zn-TiO₂'in sulu ortamdaki UV-Vis spektrumu.

Sonuçlar incelendiğinde TiO₂'e Zn metalinin katkılanmasıyla bant boşluk enerjisinin düştüğü görülmektedir.

4.2.6 FTIR analizleri

Sentezlenen nanopartiküllerin yapısında bulunan bağlar hakkında bilgi edinmek amacıyla FTIR analizleri yapılmıştır. Elde edilen FTIR spektrumu **Şekil 4.8'**de verilmiştir.



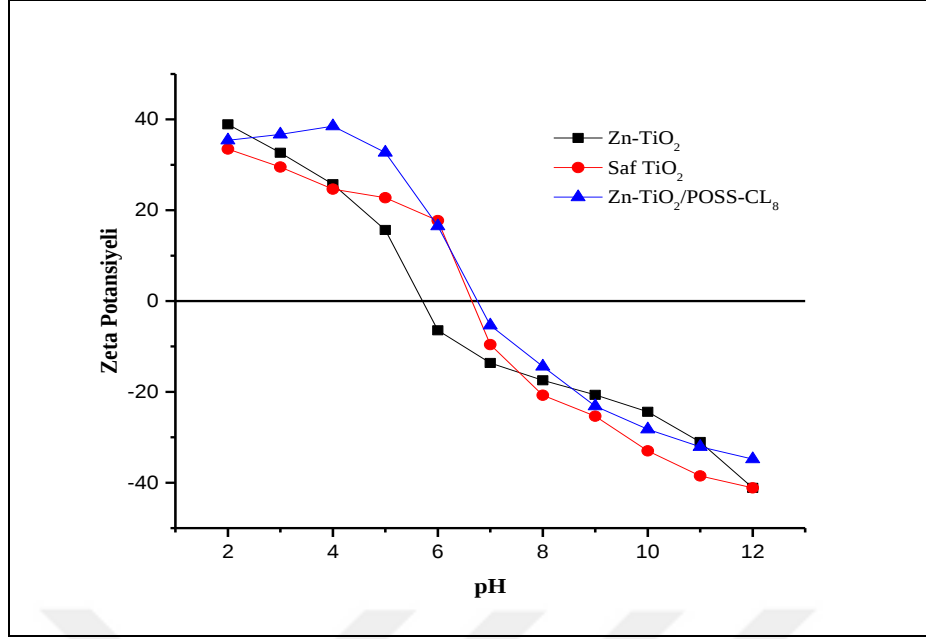
Şekil 4.8 : Zn-TiO₂ ve Zn-TiO₂/POSS-CL₈'e ait FTIR spektrumu.

Spektrum incelendiğinde Zn-TiO₂/POSS-CL₈'ye ait spektrumda Zn-TiO₂'den farklı olarak 1174 cm⁻¹'de Si-O bağına rastlanmaktadır. **Şekil 4.1**'de verilen POSS-CL₈'ye ait spektrumda da yine aynı Si-O bağının varlığı görülmektedir. Spektrumlardan elde edilen veriler doğrultusunda nanokompozit malzemenin hem Zn-TiO₂'ye hemde POSS-CL₈'e ait grupları içerdiği belirlenmiştir.

4.2.7 Zeta potansiyelinin belirlenmesi

İnorganik partiküllerin sulu fazdaki stabilitesi, partikülün sentezi ve uygulamaları açısından önemlidir [95]. Çünkü partikülün çözelti ortamındaki fiziksel özellikleri, partikül-sıvı arayüzünün elektriksel ve iyonik yapısına özellikle sulu dispersiyondaki davranışına bağlıdır [96]. TiO₂ partiküllerinin fotokatalitik performansını etkileyen birçok faktör olmasına rağmen, temel faktörlerden biri, yüksek derecede homojenlik ve stabiliteye sahip nanoparçacık süspansiyonlarının hazırlanmasıdır. Ayrıca izoelektrik nokta, reaksiyon kinetiğini TiO₂ nanoparçacıklarının yüzey yükü ile değiştirerek fotokatalitik aktivite ile ilişkilendirilebilir. Çalışmalar, parçacıkların zeta potansiyelinin, parçacık yüzeyinin kimyasal bileşimine, çevreleyen çözücünün bileşimine, pH değerine ve çözeltide bulunan diğer iyonlar gibi çeşitli faktörlere bağlı olduğunu göstermiştir [97]. Yüzey yükünü etkileyen en önemli parametre pH'dır. Asidik çözeltilerde katalizörün yüzeyi pozitif yüklenirken, alkali çözeltilerde negatif yüklenir. Bir koloidal sistemde, +30 mV'den daha pozitif veya -30 mV'den daha negatif bir zeta potansiyel değerine sahip parçacıklar kararlı olarak kabul edilir.

Yukarıda bahsedilen sebeplerden dolayı sentezlenen NP'lerin ve nanokompozit malzemenin pH'a bağlı yüzey yükleri ve izoelektrik nokta zeta potansiyelleri ölçülerek belirlendi. Bu amaçla fotokatalizörler %0.1 (a/h) olacak şekilde 10⁻³ mol/L KCL çözelti içinde disperse edildi ve ölçümler alındı. Elde edilen sonuçlar pH'a karşı zeta potansiyel (mV) değerleri grafiğe geçirildi ve eğrinin x eksenini kestiği nokta fotokatalizörlerin izoelektrik noktası olarak tespit edildi.



Şekil 4.9 : Zn-TiO₂, saf TiO₂ ve Zn-TiO₂/POSS-CL₈'in pH'a bağlı zeta potansiyelleri.

Veriler değerlendirildiğinde Zn-TiO₂, saf TiO₂ ve Zn-TiO₂/POSS-CL₈'ye ait izoelektrik yani zeta potansiyellerinin sıfır olduğu noktaların pH değerleri sırasıyla; 5,8, 6,8 ve 6,9 olarak belirlendi. Asidik veya bazik pH değerlerinde Zn-TiO₂/POSS-CL₈'ye ait zeta potansiyel değerleri ± 30 mV değerinden yüksektir. Örneğin pH 4-6 asidik bölgede $+30$ mV < zeta potansiyel değerine sahiptir ki, bu durum nanokompozit malzemenin sulu ortamda iyi bir dağılma özelliğine sahip olduğunu gösterir. Nitekim deneysel çalışmalarda yapılan gözlemler bu sonucu doğrulamaktadır. Ayrıca sulu ortamda nanokompozit malzemenin iyi dağılım göstermesi kaplama malzemesinin homojenliğini sağlaması açısından da önemlidir.

4.2.8 Hidrodinamik çapın belirlenmesi (dinamik ışık saçılması)

Sentezlenen NP'lerin disperse edildikleri çözelti ortamındaki partikül boyutlarını belirlemek amacıyla dinamik lazer ışık saçılma metodu (DLS) kullanılmıştır. Bir çözelti içerisindeki parçacıklar, etrafını çevreleyen çözücü moleküllerinin bombardımanı nedeniyle rastgele hareket halindedir. Bu harekete Brownian hareketi (Brownian motion) denir. Küçük parçacıklar daha hızlı hareket ederken, büyük parçacıklar daha yavaş hareket etmektedir. Bu hareketin hızı “çevrimsel difüzyon katsayısı” (translational diffusion coefficient) (D) olarak tanımlanır. Dinamik ışık saçılması, saçılan ışık şiddetinin zamana bağlı dalgalanmalarını ölçerek (D) katsayısının belirlenmesinde kullanılır. Dolayısıyla bir çözelti içerisindeki maddelerin Stokes-Einstein eşitliğini (Eşitlik 4.3) kullanarak hidrodinamik çapının bulunmasını sağlar.

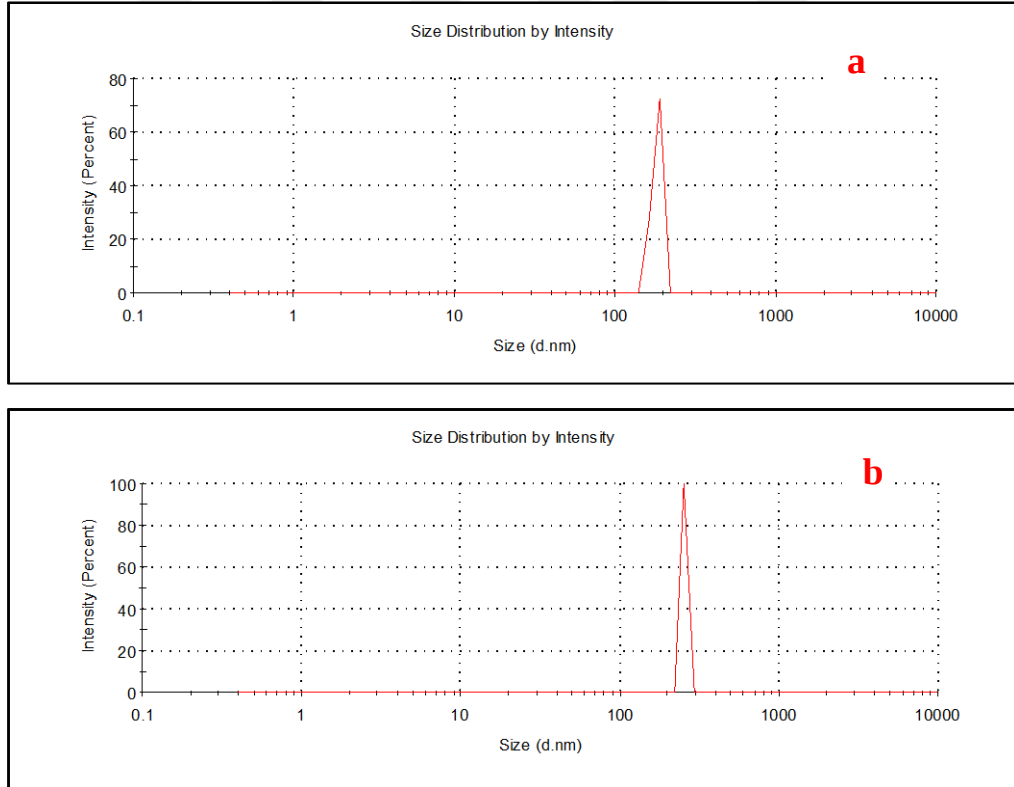
$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (4.3)$$

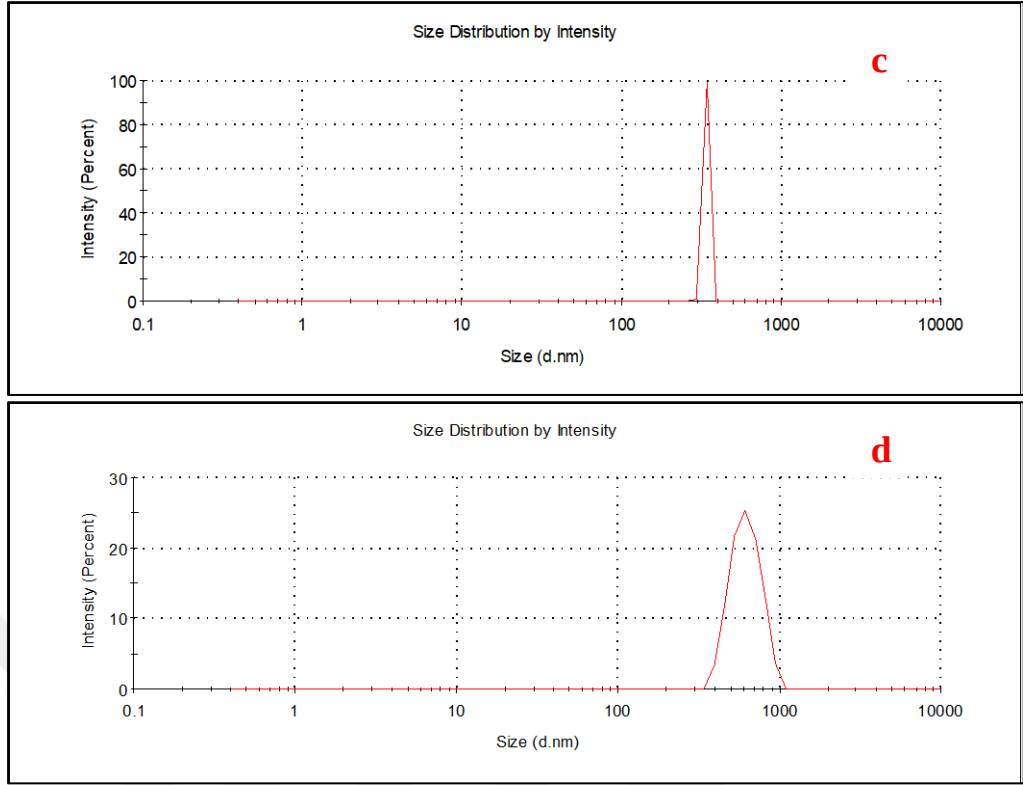
$d(H)$: Hidrodinamik ap , k : Boltzmann sabiti, T : Sıcaklık, η : Viskozite, D : Çevrimsel difüzyon katsayısını göstermektedir. Hidrodinamik ap , çözelti içerisindeki parçacığın etrafında meydana gelen elektriksel çift tabaka ile birlikte oluşturduğu büyüklüktür. O yüzden her zaman hidrodinamik çap , parçacık boyutundan daha büyüktür [98].

Tez kapsamında sentezlenen NP'lerin hidrodinamik çapını belirlemek amacıyla %0,1 oranında katı nanopartikül 10 mL saf su içerisinde iyice disperse oluncaya kadar ultrasonik banyoda bekletildi. şeffaf bir çözeltinin elde edildiği noktada Zeta Sizer cihazı yardımıyla nanopartiküllerin hidrodinamik çapları ölçüldü. Sonuçlar izelge 4.6'da ve şekil 4.10'da görülmektedir

Çizelge 4.6 : Fotokatalizörlere ait partikül boyut dağılımları.

	Ağırlıklı partikül boyut dağılımı $d, \text{nm}(\bar{x} \pm sd, n=3)$
Saf TiO_2	$183 \pm 10,573$
Saf $\text{TiO}_2/\text{POSS-CL}_8$	$404,1 \pm 32,187$
Zn-TiO_2	$255,0 \pm 4,093$
$\text{Zn-TiO}_2/\text{POSS-CL}_8$	$396,3 \pm 23,10$





Şekil 4.10 : (a) Saf TiO₂, (b) Saf TiO₂/POSS-CL₈, (c) Zn-TiO₂, (d) Zn-TiO₂/POSS-CL₈’e ait partikül boyut dağılım grafikleri.

Şekil 4.10’da partikül boyut dağılım grafikleri incelendiğinde, sulu ortamda partikül boyutlarının düzenli olarak dağıldığı görülmektedir. Zn katkılanmış TiO₂’in saf TiO₂’e göre hidrodinamik çapı artmaktadır. Oysa kristal büyüklüğünde önemli bir değişme olmamıştı. Yapıya büyük bir molekül olan POSS-CL₈’in girmesiyle hidrodinamik çapın daha da büyüdüğü görülmektedir.

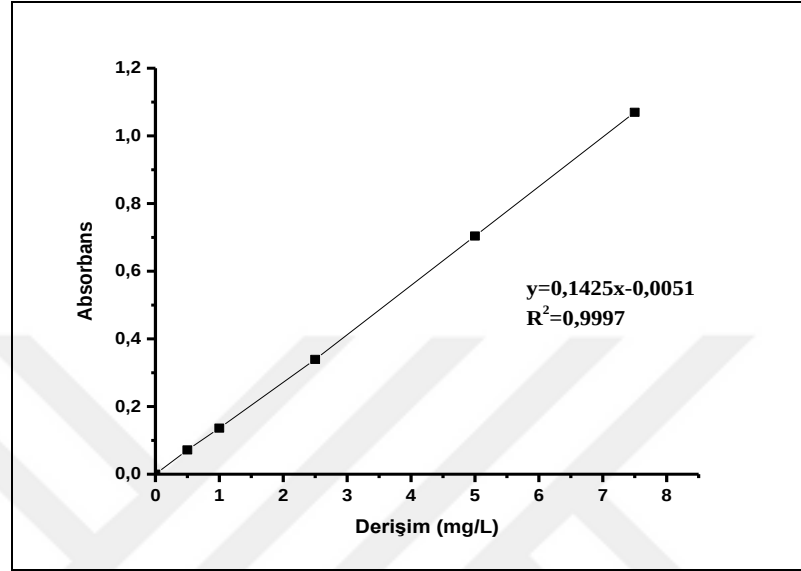
Öncelikle sentezlenen bütün materyallerin çözelti ortamında monomodal bir dispersiyon göstermeleri sentezlenen nanopartiküllerin homojen bir boyut dağılımına sahip olduklarını da göstermektedir.

4.3. Fotokatalitik Performansın Belirlenmesi

Nanokompozit kaplama malzemesinin bileşenleri olan Zn-TiO₂’in ve POSS-CL₈’in hangi oranda birleştirildiklerinde optimum fotokatalitik aktivite gösterdiklerini belirlemek amacıyla; fotokatalitik aktif olmadığı için molce POSS-CL₈ miktarı sabit tutularak fotokatalitik aktivite gösteren Zn-TiO₂’in oranı 1:1, 1:2,5, 1:5 ve 1:10 olacak şekilde (POSS-CL₈:Zn-TiO₂) hazırlandı.

Hazırlanan kaplama malzemesinin fotokatalitik performansının değerlendirilmesi için mimari yüzeylerde oluşan kirlilikleri temsil etmek üzere metilen mavisi seçildi. Fotokatalitik

çalışmalara geçmeden önce UV-Vis spektrofotometrede metilen mavisinin maksimum dalga boyu 663 nm olarak tespit edildi. Fotokatalitik yıkım öncesi ve sonrasında ortamda kalan metilen mavisinin belirlenmesi amacıyla; metilen mavisinin katalizörlü ortamda kalibrasyon grafiği oluşturuldu (Şekil 4.11).

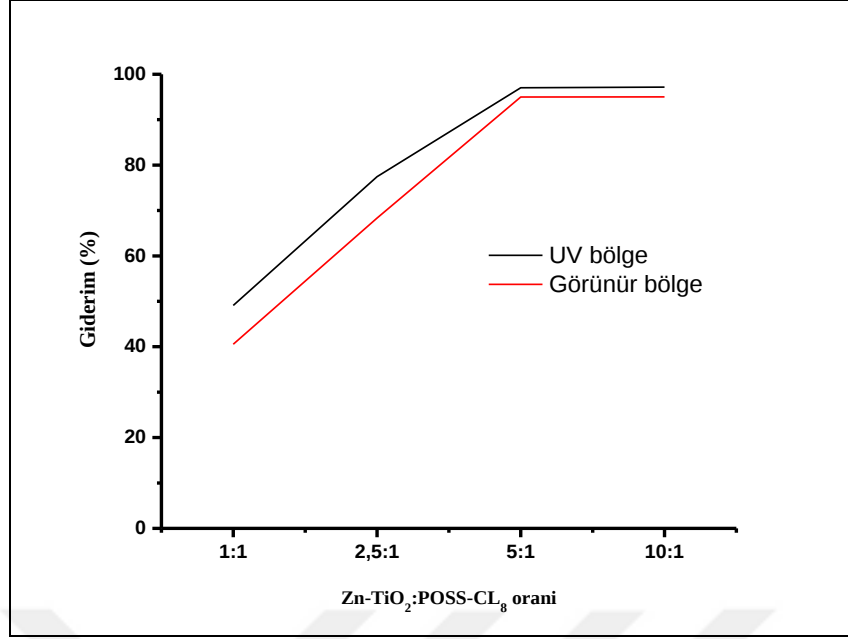


Şekil 4.11 : Katalizör içeren ortamda metilen mavisinin UV/Vis Spek.ile kalibrasyon grafiği.

Hazırlanan nanokompozit malzemeden %0,1 (a/h) olacak şekilde tartılıp 25 mL'lik balon jojeye alındı ve üzerine son derişimi 25 mg/L olacak metilen mavisi çözeltisinden eklendi. 30 dakika adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin sağlanması için bekletildikten sonra ışınlama ünitesinde 1 saat UV ve 3 saat görünür ışık altında ışınlama yapıldı ve UV/Vis spektrofotometrik ölçümleriyle % giderim miktarı belirlendi (Çizelge 4.7 ve Şekil 4.11).

Çizelge 4.7 : Zn-TiO₂ ve POSS-CL₈ oranı belirleme çalışmasına ait sonuç çizelgesi.

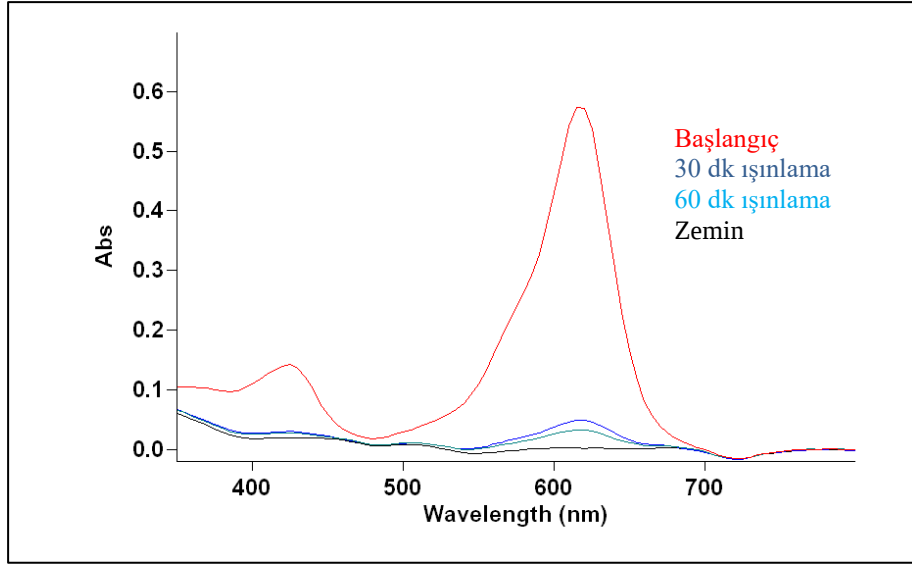
Zn-TiO ₂ :POSS-CL ₈ oranı	Giderim, % $\bar{x} \pm sd$, n=3	
	UV bölge, 60 dk ışınlama	Vis bölge, 180 dk ışınlama
1:1	49,09±0,75	40,55±1,04
2,5:1	77,46±0,21	68,34±0,95
5:1	97,04±0,16	94,98±0,82
10:1	97,18±0,17	95,01±0,38



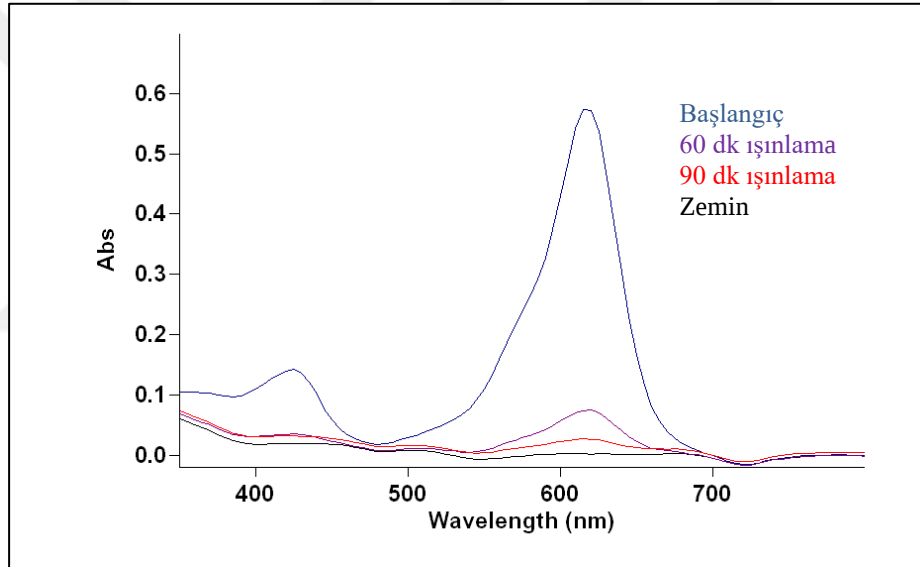
Şekil 4.12 : Fotokatalitik aktivite için optimum Zn-TiO₂ ve POSS-CL₈ oranının belirlenmesi.

Sonuçlar değerlendirildiğinde 5:1 ve 10:1 oranlarında elde edilen giderim sonuçlarının birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Polimer kaplama içerisinde fazla Zn-TiO₂'in bulunmasının, polimerik kaplamayı etkileyebileceği düşünülerek ve ayrıca fazla kimyasal sarfiyatından kaçınmak amacıyla nanokompozit kaplama malzemesi hazırlamak için 5:1 optimum oran olarak seçildi.

Optimum oran belirlendikten sonra; sentezlenen nanopartiküllerin performanslarını belirlemek üzere sırasıyla 0,01 gr Zn katkılanmış TiO₂, saf TiO₂, Zn-TiO₂/POSS-CL₈, saf TiO₂/POSS-CL₈ ve POSS-CL₈ balon jojede saf su içerisinde disperse edildi ve üzerine son derişim 25 mg/L olacak şekilde metilen mavisi eklendi. Örnek santrifüj edildikten sonra üzerinde kalan berrak kısım alınarak 663 nm'de UV-Vis spektrofotometrede ölçümler yapıldı ve metilen mavisinin başlangıç derişimi deneysel olarak belirlendi. Başlangıç derişimi belirlenmiş çözeltiler ışınlama ünitesine yerleştirilerek UV (670 W/m²) ve görünür bölgede ışınlama işlemleri gerçekleştirildi. Elde edilen spektrumlar **Şekil 4.13, 4.14**'de, fotokatalitik giderim sonuçları ise **Çizelge 4.8**'de görülmektedir.



Şekil 4.13 : UV ışık altında metilen mavisinin Zn-TiO₂/POSS-CL₈ ile giderimine ait spektrum.



Şekil 4.14 : Görünür bölge ışık altında metilen mavisinin Zn-TiO₂/POSS-CL₈ ile giderimine ait spektrum.

Çizelge 4.8 : Fotokatalitik çalışmalara ait veriler (katalizör miktarı:0,01 g, boya derişimi: 25 mg/L, pH=4,3).

		Giderim, % $\bar{x} \pm sd$, n=7									
		UV Bölge					Vis Bölge				
		30 dk		60 dk		60 dk		90 dk		120 dk	
		UV Spekt.	TOC	UV Spekt.	TOC	UV Spekt.	TOC	UV Spekt.	TOC	UV Spekt.	TOC
Saf TiO ₂		80,13 ±0,15	78,46 ±2,07	91,05 ±0,36	88,94 ±2,44	6,51 ±0,94	5,70 ±1,98	6,97 ±1,08	5,58 ±2,33	7,45 ±0,91	6,80 ±0,99
Zn-TiO ₂		87,06 ± 0,64	85,99 ±1,71	96,78 ± 0,05	95,32 ±1,87	79,12 ±0,44	77,82 ±1,49	90,34 ±1,10	88,19 ±1,26	95,03 ±1,14	93,72 ±1,54

Saf TiO₂	84,99	84,03	92,73	89,64	6,99	6,16	7,67	6,73	7,93	6,51
/POSS-CL₈	±0,70	±1,58	±0,11	±3,09	±1,25	±1,92	±0,52	±1,84	±0,92	±1,78
Zn-TiO₂	89,84	88,35	99,02	98,21	80,06	78,58	92,61	91,07	97,31	95,98
/POSS-CL₈	± 0,41	±2,06	± 0,62	±2,53	±2,03	±1,95	±0,86	±1,43	±1,25	±2,14
POSS-CL₈	6,14	5,84	8,69	7,84	6,09	5,51	6,55	5,28	6,59	5,73
	±0,09	±2,21	± 0,35	±0,96	±1,37	±1,33	±0,71	±1,67	±1,46	±1,08

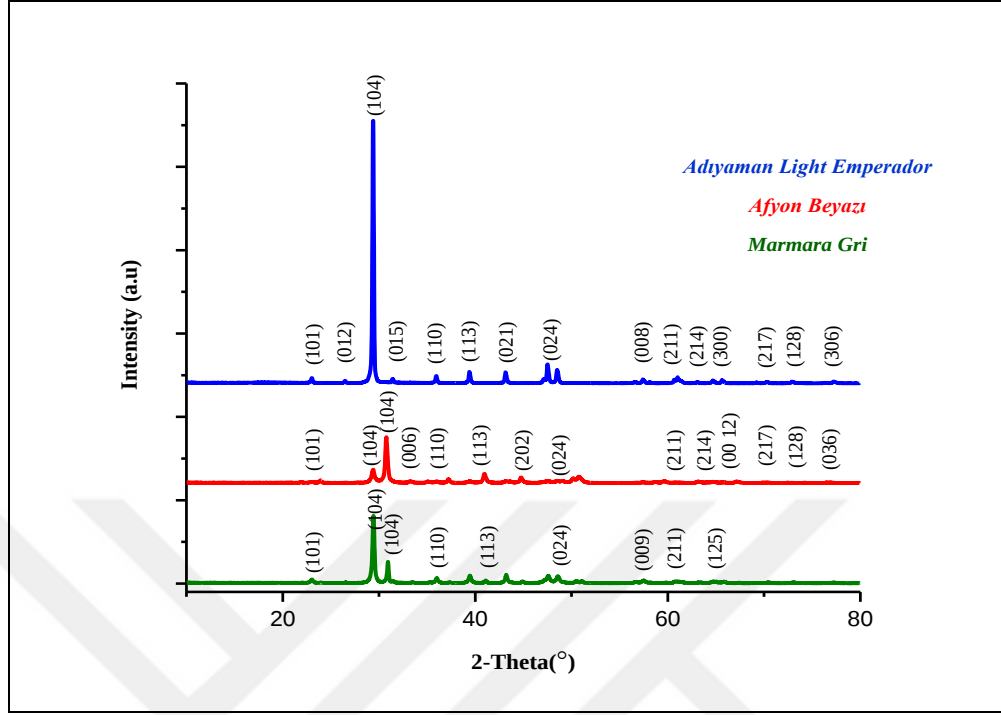
Çizelge 4.8'de saf TiO₂ ve Zn-TiO₂'nin tek başına veya POSS-CL₈ ile nanokompozit oluşturduktan sonra da fotokatalitik aktivite gösterdiği; buna karşılık beklenildiği gibi POSS-CL₈'in tek başına fotokatalitik aktivite göstermediği görülmektedir. Yapıya Zn katkılanması ile TiO₂ sadece UV ışık altında değil, görünür bölge ışık altında da fotokatalitik aktiflik kazanmıştır. Zn-TiO₂'in POSS-CL₈ ile kompozit oluşturmasıyla hazırlanan Zn-TiO₂/POSS-CL₈, hem UV hem de görünür ışık altında oldukça yüksek fotokatalitik aktivite göstermektedir. POSS-CL₈'in beklenenin aksine Zn-TiO₂'in fotokatalitik aktivitesini etkilemediği hatta bir miktar artırdığı görülmektedir. Yani yapıya polimerik yapının girmesi fotokatalitik aktiviteyi olumsuz yönde etkilenmemektedir.

4.4 Mermer Örneklerinin Kaplama Öncesi ve Sonrası Karakterizasyonları

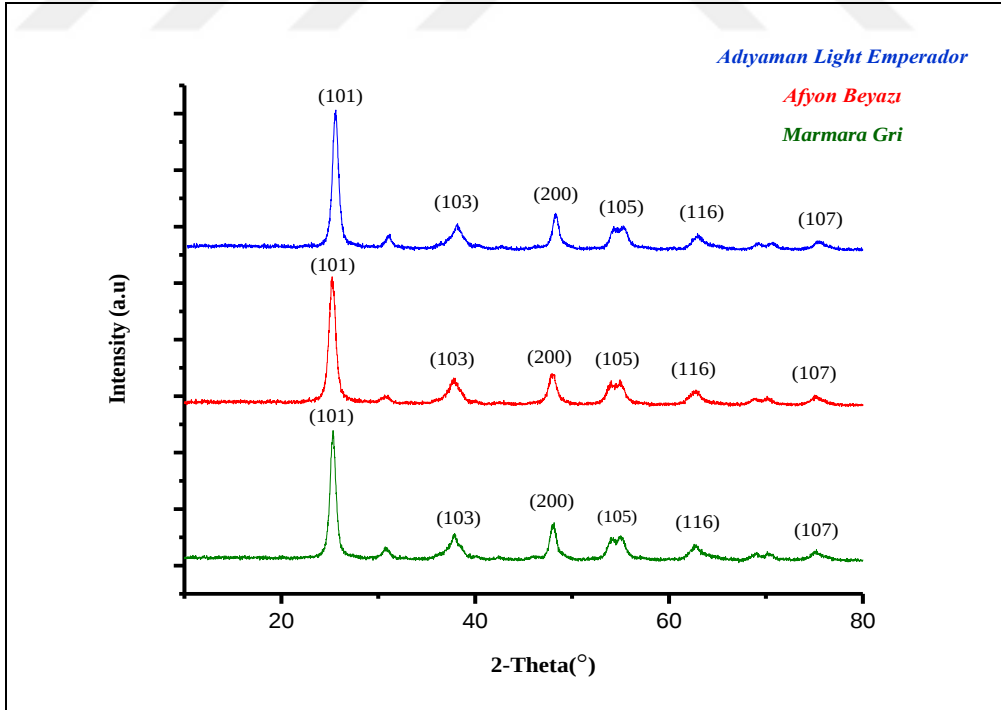
4.4.1 XRD analizleri

Mermer örneklerinin XRD analizi ile kaplama öncesi faz yapılarını belirlemek üzere, her mermer örneği bilyeli değirmende öğütülüp 75 µ (200 mesh) gözenekli elekten geçirildikten sonra analizlendi. Analiz 10-80° tarama aralığında ve 2 min⁻¹ tarama derecesinde gerçekleştirildi. XRD kırınım desenleri **Şekil 4.15'**de görülmektedir. Kırınım desenleri incelendiğinde Adıyaman Light Emperador ve Marmara Gri türlerine ait mermer örneklerinin belirgin olarak 101°, 012°, 104°, 015°, 110°, 113°, 021°, 024°, 008°, 211°, 214°, 300°, 217°, 128°, 306°, 125°, 009° li piklere sahip olduğu görülmektedir. Bu pikler değerlendirildiğinde hem Adıyaman Light Emperador hem de Marmara Gri türlerini **dolomit [CaMg(CO₃)₂]** yapıda olduğu belirlendi. Afyon beyazı türüne ait pikler incelendiğinde ise 012°, 104°, 006°, 110°, 113°, 202°, 024°, 211°, 214°, 119°, 125°, 300°, 0012°, 217°, 128°, 036°, 220° ve 233° li piklerin belirgin olarak ortaya çıktığı tespit edildi. Yine bu pikler değerlendirildiğinde Afyon beyazı türünün **kalsit [CaCO₃]** yapıda olduğu belirlendi. Sentezlenen Zn-TiO₂/POSS-CL₈ kaplama çözeltisinin, mermer örneklerine spreysel uygulamasından sonra da mermerlerde faz analizleri yapıldı. Bu amaçla **3.2.3'**de belirtildiği gibi kaplama işlemi uygulanan mermer örneklerine öğütme işlemi yapılmadan doğrudan kaplı yüzey üzerinden analizler yapıldı. Analiz

sonunda elde edilen kırınım desenleri incelendiğinde belirgin biçimde 101, 103, 200, 105, 116 ve 107 numaralı miller indisleri ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.16).



Şekil 4.15 : Kaplanma öncesi mermer örneklerine ait XRD kırınım desenleri.



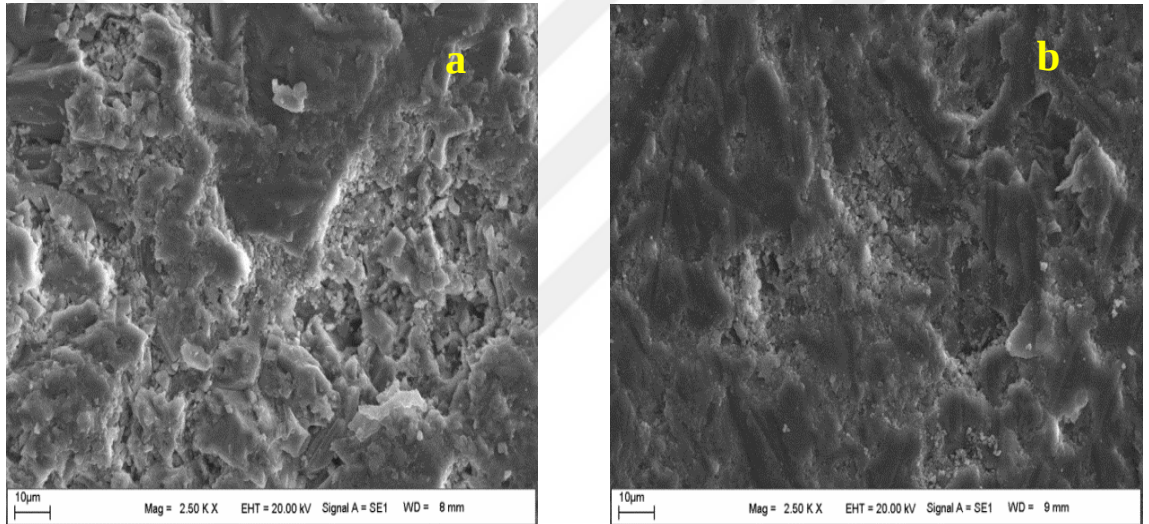
Şekil 4.16 : Kaplanma sonrası mermer örneklerine ait XRD kırınım desenleri.

Bu XRD desenleri, nanokompozit kaplama malzemesinin yapısında bulunan NP'lere ait XRD kırınım desenleriyle karşılaştırıldığında (Şekil 4.4) benzer miller indislerine sahip oldukları

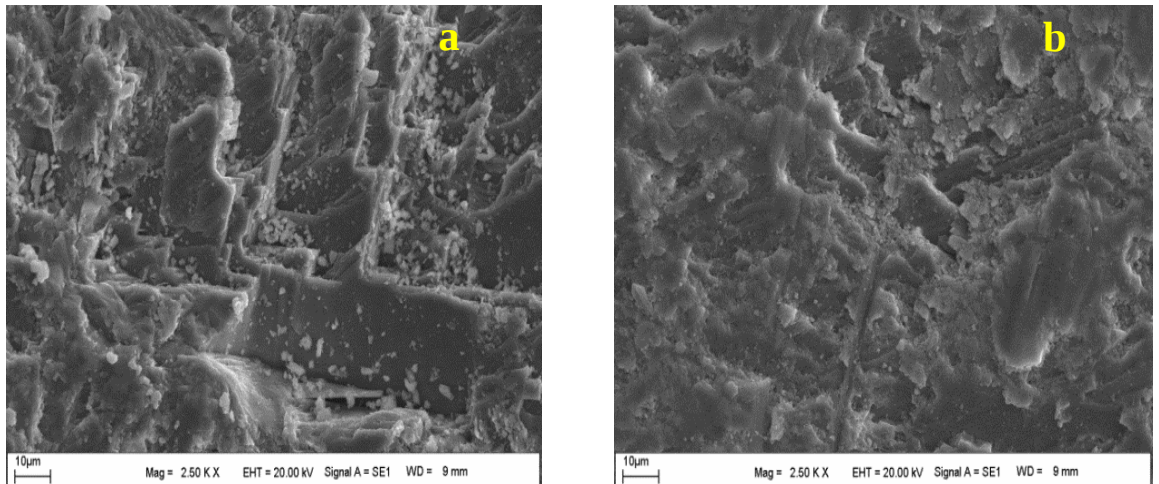
görülmektedir. Bu benzerlik bize kaplı mermer yüzeylerin kaplama malzemesinin yapısal özelliklerini gösterdiğini, kendi yapısal özelliklerini göstermediğini böylece yüzeylerde kaplama işleminin gerçekleştiğini göstermektedir.

4.4.2 SEM ve SEM-EDX analizleri

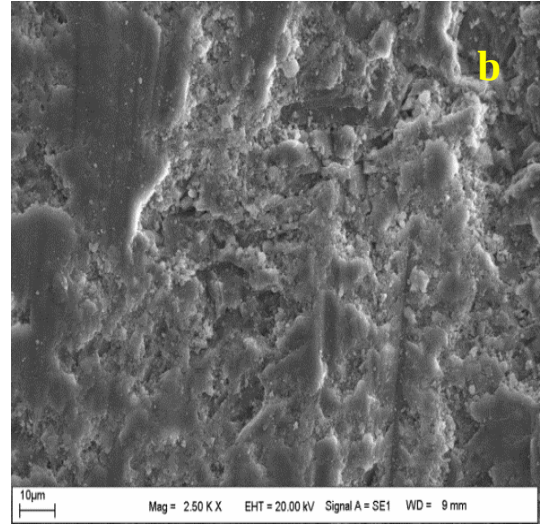
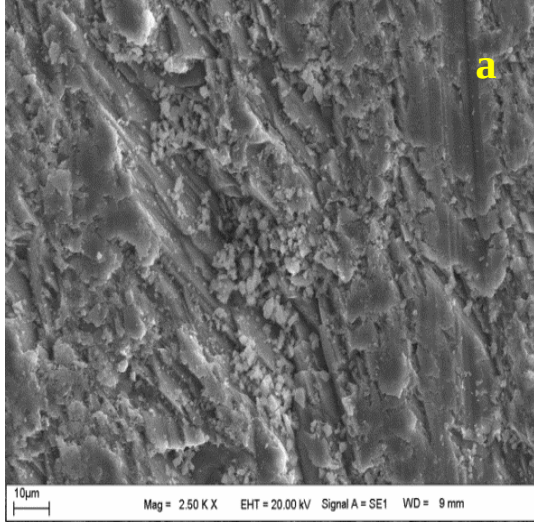
Kaplama işleminin mermer örneklerinin yüzey morfolojisinde ve element içeriklerinde yaratacağı değişimi incelemek amacıyla SEM ve SEM-EDX analizleri yapıldı. Analiz için $4 \times 2 \times 0,7 \text{ cm}^3$ boyutlarındaki mermer örneklerinin bir yüzü kaplandı. Kaplanmış ve kaplanmamış mermer örneklerinin iletkenliğini arttırmak ve iyi görüntü elde etmek amacıyla Au-Pd ile kaplama yapıldıktan sonra elektron mikroskobunda incelendi. Kaplama öncesi ve sonrası SEM görüntüleri Şekil 4.17, 4.18, 4.19'da; ayrıca bu örneklerin yüzde element içerikleri ve SEM-EDX spektrumları Şekil 4.20, 4.21 ve 4.22'de verildi.



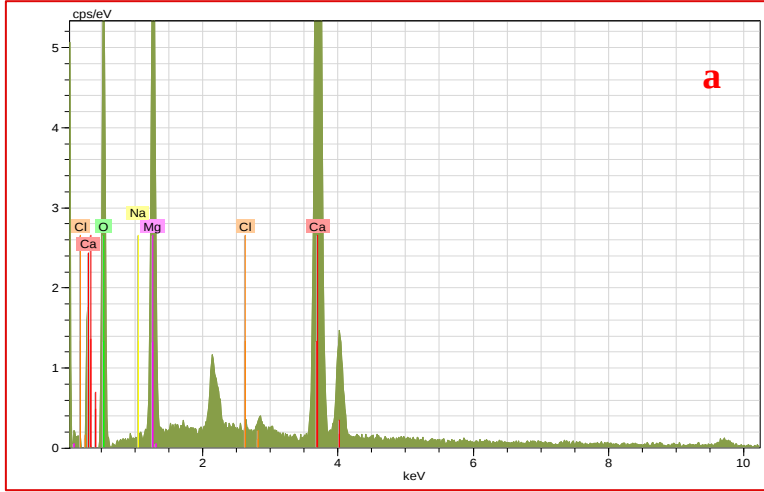
Şekil 4.17 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Adıyaman Light Emperador mermer örneğinin SEM görüntüsü.



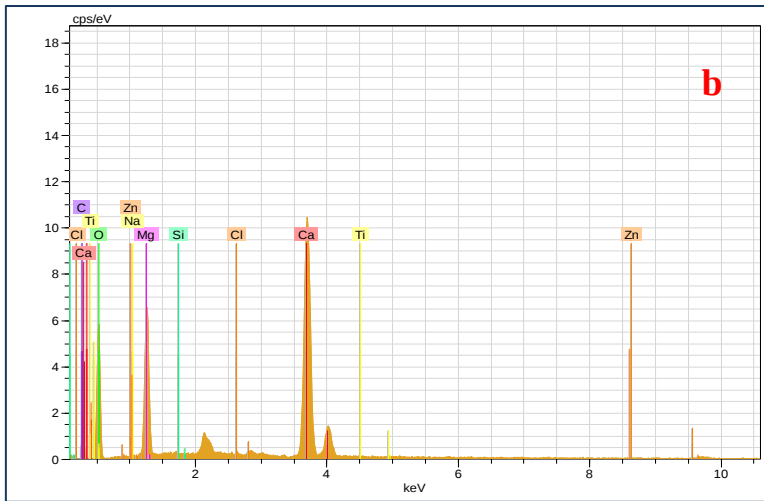
Şekil 4.18 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Afyon Beyazı mermer örneğinin SEM görüntüsü.



Şekil 4.19 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Marmara Gri mermer örneğinin SEM görüntüsü.

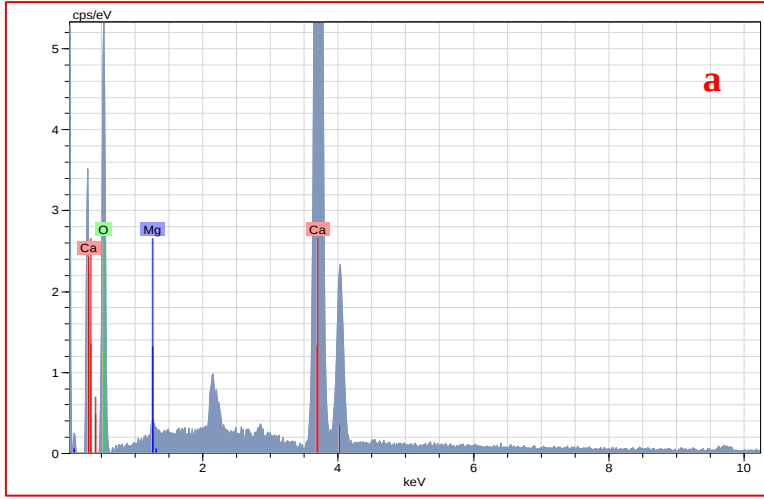


Element	Kütlece yüzde bileşimi, wt
Ca	29,84
Mg	13,26
C	10,57
O	45,99

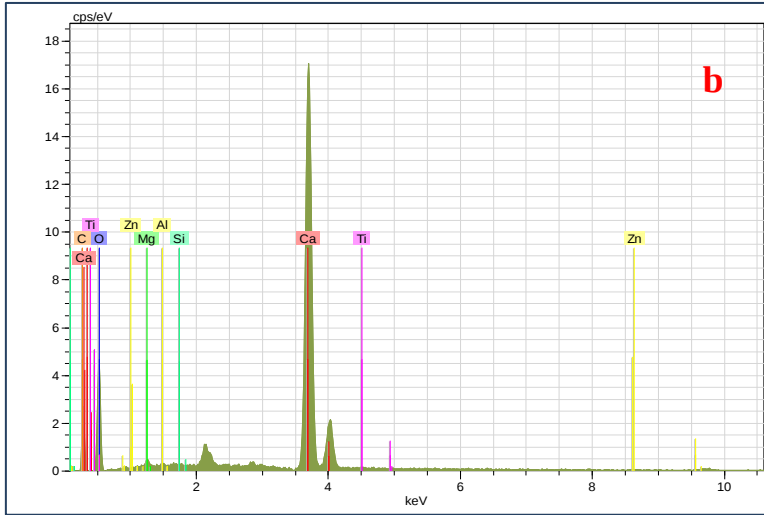


Element	Kütlece yüzde bileşimi, wt
Ca	25,90
Mg	11,57
Ti	25,64
C	7,52
O	20,11
Zn	0,98
Si	8,28

Şekil 4.20 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Adıyaman Light Emperador mermer örneğinin SEM - EDX spektrumu ve yüzde elementel bileşimi.

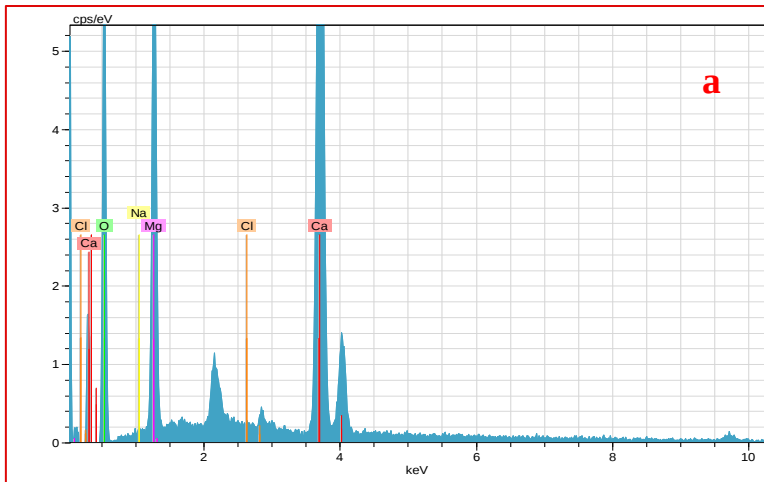


Element	Kütlece yüzde bileşimi, wt
Ca	47,10
Mg	0,03
O	43,70
C	9,17

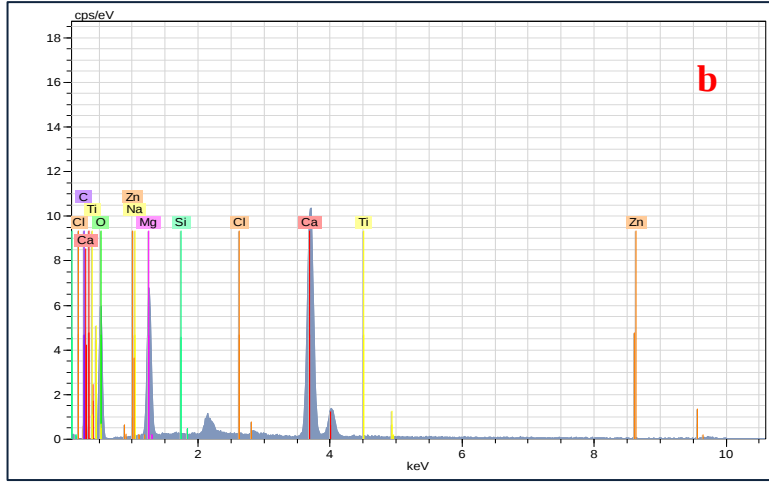


Element	Kütlece yüzde bileşimi, %wt
Ca	31,07
Mg	0,16
Ti	27,94
C	10,68
O	20,11
Zn	0,96
Si	9,17

Şekil 4.21 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Afyon Beyazı mermer örneğinin SEM-EDX spektrumu ve yüzde elementel bileşimi.



Element	Kütlece yüzde bileşimi, %wt
Ca	38,54
Mg	9,68
O	44,67
C	7,11



Element	Küttelece yüzde bileşimi, %wt
Ca	27,64
Mg	9,08
Ti	22,41
C	12,55
O	18,16
Zn	0,98
Si	9,18

Şekil 4.22 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Marmara Gri mermer örneğinin SEM-EDX spektrumu ve yüzde elementel bileşimi.

SEM görüntüleri incelendiğinde; kaplama öncesinde mermer örneklerinde kesme ve zımparalama işlemlerinden kaynaklı olabilecek izler ve mermerin yapısından kaynaklı süreksizlikler olduğu görülmektedir. Kaplama işlemi sonrasında ise, mermerin yüzeyindeki bu izler azalmakla birlikte mermerin orijinal görüntüsünde herhangi bir değişiklik olmadığı görülmektedir.

Yapılan SEM-EDX analizleri sonucunda Adıyaman Light Emperador ve Marmara Gri örneklerinin bileşiminde bulunan kalsiyum, magnezyum, karbon ve oksijen elementlerinin yüzde cinsinden miktarları belirlendi (Şekil 4.20-22). Afyon beyazı örneğinde ise kalsiyum, karbon ve oksijen elementleri yanında diğer örnekler nazaran çok az miktarda magnezyum elementinin varlığı belirlendi. Daha önce yapılan XRD analizi sonuçları düşünüldüğünde, XRD sonuçları ile EDX sonuçlarının birbirini desteklediği ve Afyon Beyazı örneğini kalsit yapıda, diğer örneklerin ise dolomit yapıda olduğu sonucunu tekrar doğrulamaktadır. Kaplanmış örnekler için SEM-EDX sonuçları incelendiğinde ise mermerin yapısından kaynaklı element içerikleri yanı sıra kaplama malzemesinin içeriğine ($\text{Zn-TiO}_2/\text{POSS-CL}_8$) bağlı olarak Zn, Si ve Ti element içerikleri de tespit edilmiştir.

4.4.3 XRF analizleri

X-ışını floresans spektrometresi elemental ve kimyasal bileşenleri belirlemede kullanılan önemli bir yöntemdir. Öğütülmüş kaplanmamış mermer örneklerinin yapısında bulunan metal ve metal oksit miktarlarını yüzde derişim cinsinden belirlemek amacıyla XRF analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.9: Kaplanmamış mermer örneklerine ait XRF sonuçları.

Adıyaman Light Emperador		Afyon Beyazı		Marmara Gri	
Bileşik adı	Derişim,%	Bileşik adı	Derişim, %	Bileşik adı	Derişim, %
CaO	92,959	CaO	99,350	CaO	98,007
MgO	5,716	MgO	0,171	MgO	1,415
Fe ₂ O ₃	0,452	Fe ₂ O ₃	0,076	Fe ₂ O ₃	0,204
SiO ₂	0,177	SiO ₂	0,077	SiO ₂	0,064
P ₂ O ₅	0,160	P ₂ O ₅	0,150	P ₂ O ₅	0,138
SO ₃	0,124	SO ₃	-	SO ₃	0,008
O	0,041	O	0,026	O	0,12

XRF sonuçları incelendiğinde her üç mermer örneğinde de CaO'ın temel bileşen olduğu görülmektedir. Afyon Beyazı mermer örneğinin MgO derişim yüzdesi diğer mermer örneklerine nazaran düşüktür. Bu sonuç daha önce verilen XRD ve SEM-EDX sonuçlarıyla örtüşmekte olup örneğin kalsit yapıda olduğunu doğrulamaktadır. Adıyaman Light Emperador mermer örneğine ait XRF sonucu incelendiğinde ise Fe₂O₃ derişim yüzdesinin diğer örneklere göre daha fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca fiziksel olarak incelendiğinde de bu mermer örneğinin renginin kırmızıya yakın olduğu görülmektedir.

4.4.4 Yüzde porozite (hacimce su emme) ve yüzde su emme (ağırlıkça su emme) miktarlarının belirlenmesi

Kaplanmış ve kaplanmamış mermer örneklerinin yüzde porozite ve yüzde su emme miktarlarını belirlemek amacıyla; yaklaşık olarak 4,5 x 2,0 x 0,65 cm boyutlarına sahip olan mermer örnekleri ultrasonik banyoda 30 dk saf su içerisinde bekletilerek temizlendi. Temizlenen örnekler 105°C'de 24 saat etüvde sabit tartıma gelinceye kadar bekletildi. Sabit tartıma gelen örnekler tartıldı (M_{kuru}). Tartılan örnekler oda sıcaklığında saf su içerisinde 72 saat (sabit tartıma gelene kadar) bekletildikten sonra tekrar tartıldı (M_{doygun}). Eşitlik (4.4-4.7) kullanılarak mermer örneklerinin yüzde porozite ve yüzde su emme yüzdeleri belirlendi. Elde edilen sonuçlar **Çizelge 4.10**'da görülmektedir.

$$\text{Katı Madde Hacmi (V)}(\text{cm}^3) = E_n (a) \times \text{Boy (b)} \times \text{Yükseklik (c)} \quad (4.4)$$

$$\text{Yoğunluk (g/cm}^3\text{)} = \frac{\text{Kuru Ağırlık (M}_{kuru}\text{)}}{\text{Hacim (cm}^3\text{)}} \quad (4.5)$$

$$\text{Yüzde Porozite (Hacimce Su Emme)} = \frac{M_{doygun} - M_{kuru}}{V} \times 100 \quad (4.6)$$

$$\text{Yüzde Su Emme (Ağırlıkça Su Emme)} = \frac{M_{doygun} - M_{kuru}}{M_{kuru}} \times 100 \quad (4.7)$$

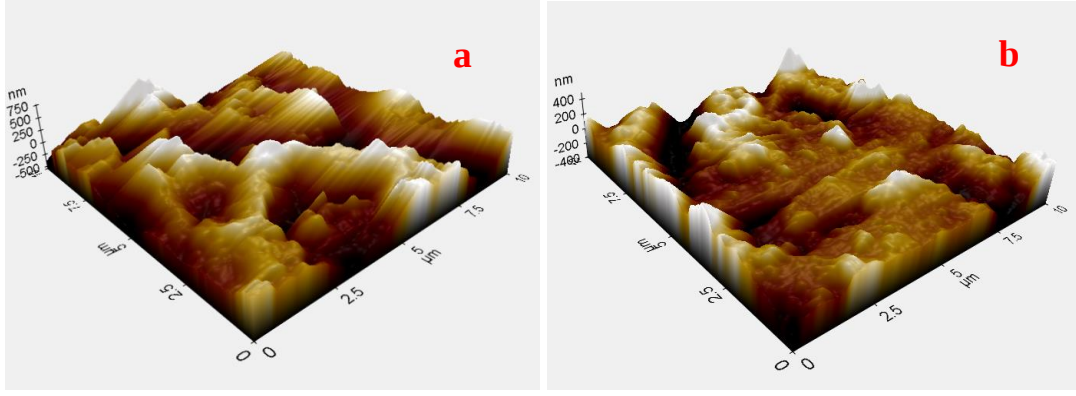
Çizelge 4.10 : Kaplanmış ve kaplanmamış mermer örneklerine ait yoğunluk, yüzde porozite ve yüzde su emme değerleri.

Numune Adı	Yoğunluk, g/cm ³	Yüzde Porozite, % Hacimce Su Emme	Yüzde Su Emme, % Ağırlıkça Su Emme
Adıyaman Mermer (Kapanmamış)	2,5922	3,0536	1,1779
Adıyaman Mermer (Kapanmış)	2,5916	2,3441 ↓	0,9045 ↓
Afyon Mermer (Kapanmamış)	2,4376	0,2249	0,0923
Afyon Mermer (Kapanmış)	2,4369	0,2006 ↓	0,0804 ↓
Marmara Mermer (Kapanmamış)	2,5302	0,2903	0,1147
Marmara Mermer (Kapanmış)	2,5294	0,2167 ↓	0,1014 ↓

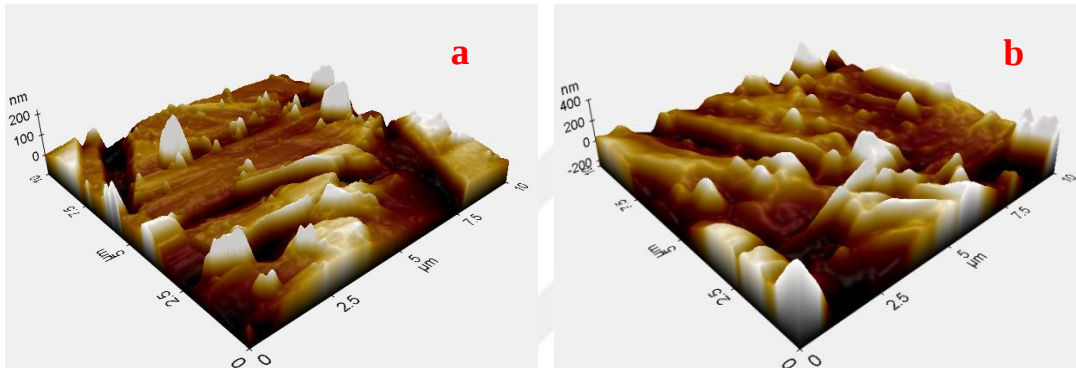
Çizelge 4.10 incelendiğinde kaplanmış mermer örneklerinde kaplama sonrasında yüzde porozite ve yüzde su emme değerlerinde düşme olduğu görülmektedir. Bu sonuç; kaplama sonrası mermer yüzeylere kazandırılmaya çalışılan hidrofobik özelliğin kısmen de olsa kazandırıldığını gösteren parametrelerden birisidir.

4.4.5 AFM analizi

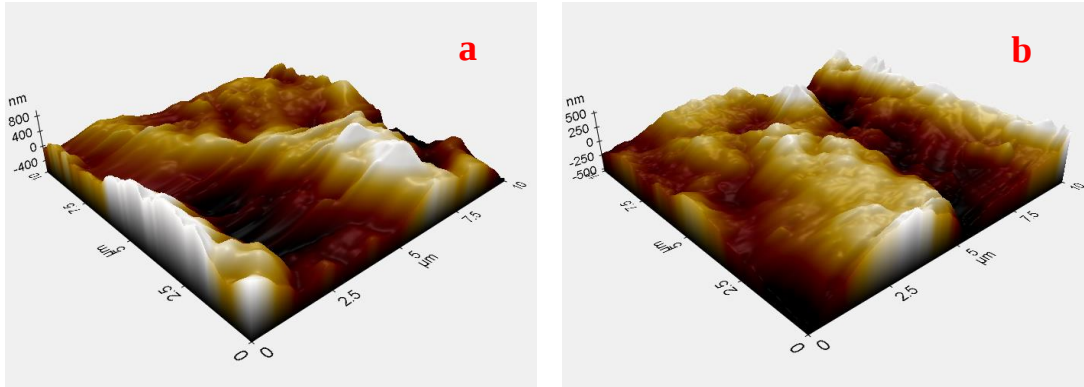
AFM, tarama probu mikroskopları (SPM) olarak adlandırılan enstrüman ailesinin en yaygın kullanılan bir üyesi olup sondalama ucu ile numune arasında bir etkileşim veya kuvvet kullanarak görüntü oluşturan bir yöntemdir. AFM ile optik ve elektron mikroskopları arasındaki temel fark, merceklerle, ışık veya elektron kaynaklarına ihtiyaç olmamasıdır. AFM’de bir denge çubuğu (kantilever) ucuna tutturulmuş kuvvete karşı duyarlı bir uç (tip) numune yüzeyi üzerinde raster düzeninde taranır. Kantilever ile numune arasında oluşan kuvvet, denge çubuğunda küçük oynamalara neden olur ve bu küçük oynamalar optik araçlarla tayin edililerek numunenin üç boyutlu yapısı çıkarılır. AFM iletken olan ve olmayan inorganik-organik tüm malzemelerin 3 boyutlu topografik görüntüsünü, mekanik özelliklerini, adezyon ve kullanılan tipin özelliklerine bağlı olarak; kimyasal bileşim, elektrik ve termal iletkenlik, elektrostatik kuvvetler ve manyetik özellikler gibi hemen hemen her tür örneğin özellikleri incelenebilir. Çalışmamızda 4,5×2,0×0,65 cm boyutlarına sahip kaplanmış ve kaplanmamış mermer örneklerinin üç boyutlu yüzey topografyası ve yüzey pürüzlülüğü temassız mod AFM yardımıyla gerçekleştirildi. Elde edilen görüntüler **Şekil 4.23, 4.24 ve 4.25**’de görülmektedir.



Şekil 4.23 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Adıyaman Light Emperador mermer örneğinin AFM görüntüleri.



Şekil 4.24 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Afyon Beyazı mermer örneğinin AFM görüntüleri.



Şekil 4.25 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Marmara Gri mermer örneğinin AFM görüntüleri

Kaplanmış ve kaplanmamış mermer örneklerine ait üç boyutlu AFM görüntüleri incelendiğinde kaplanmış örneklerin yüzey pürüzlülüğün kaplanmamış örneklere nazaran daha az olduğu görülmektedir. Pürüzlülüğün ve çatlakların çok olduğu mermer örneklerinin dış etkilere kaynaklanan olumsuz şartlarda deformasyonu daha kolay olacağından yüzey topografyasının bozulmadan pürüzlülüğünün azalmış olması kaplama işleminin başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir.

4.4.6 Viskozite ölçümü

Viskozite, kaplama malzemesinin reolojik davranışını karakterize etmek için kullanılan önemli bir parametredir. Çünkü kaplama malzemesinin kalitesini gösteren en önemli parametrelerden biri uygulandığı yüzeye nüfuz etme yeteneğidir. Bunun için kaplama malzemesinin düşük viskozitede olması istenir. Ancak düşük viskozitede yüzeye tutunmama riski ortaya çıkmaktadır. Bu gereksinim üç şekilde karşılanabilir: Birincisi, yüksek sıcaklıkta sıvı olan ve soğudukça sertleşen bir maddeyi uygulamak (bal mumu gb). Ancak bu tür maddeler yapışkan olma ve kir tutma eğilimindedirler. İkinci yaklaşım, bir çözücü içinde disperse edilmiş bir kaplama malzemesi kullanmaktır. Bu şekilde kaplama malzemesi çözücü içinde sadece dağıtılır ve çözücü buharlaştıkça kaplama malzemesi yüzeye yapışır. Ancak bu uygulamalarda kaplama malzemesinin her zaman yüzeyden geri çekilme tehlikesi vardır. Üçüncüsü ise katı bir malzeme kullanmak yerine, kaplandığı yüzeyle kimyasal reaksiyona giren düşük viskoziteli bir malzeme kullanmaktır.

Tez kapsamında; ikinci yaklaşım kullanılmıştır. Bu amaçla kaplama malzemesi ucuculuğu yüksek bir çözgen sistemi içerisinde disperse edilerek yüzeye uygulandı. Bu yöntemin spray teknik için daha uygun olduğuna işlemler sırasında karar verildi. **Çizelge 4.11**'de görüldüğü gibi ortamda sadece Zn-TiO₂ olduğunda viskozite daha düşükken, POSS-CL₈ gibi silisyum içeren bir polimerin eklenmesiyle viskozitede %4,25 oranında bir artış olmaktadır. Ortama böyle bir polimerin eklenmesi jelde çatlak oluşumunu azaltma ve hidrofobikliği artırma avantajına sahip olmasına rağmen, çözeltinin viskozitesini önemli ölçüde arttırabilmektedir [99].

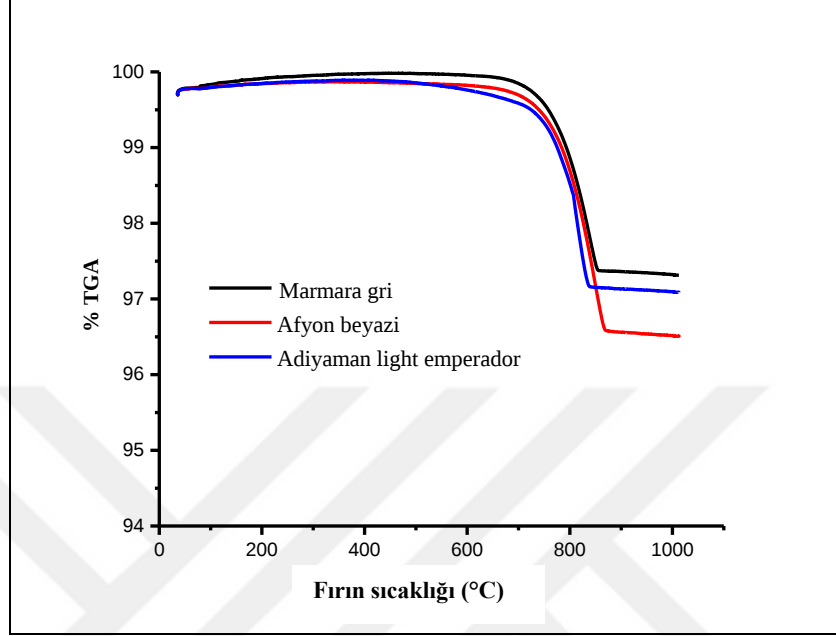
Çizelge 4.11 : Nanokompozit kaplama malzemesinin viskozite değerleri.

	Çözücü Sistemi	Viskozite, mPa
Zn-TiO ₂	Toluen+Etanol	9,24
Zn-TiO ₂ /POSS-CL ₈	Toluen+Etanol	9,65

4.4.7 TGA analizleri

Kaplanmamış mermer örneklerinin termal kararlılıklarını belirlemek amacıyla TGA analizi yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre Adıyaman Light Emperador türü mermer 576,36°C'de bozunmaya başlamış ve 843°C'ye gelindiğinde %2,68 oranında kütlede azalma olmuştur. Afyon Beyazı örneğinde ise bozunma 636,97°C'de başlamış ve 837,22°C'ye gelindiğinde örnek %2,83 oranında kütle kaybetmiştir. Marmara Grisi örneğinde bozunma 661,26°C'de başlamış ve 846,07°C'ye gelindiğinde mermer örneğinin %2,59'sinin bozunduğu tespit

edilmiştir (Şekil 4.26). Bu sonuçlara göre kalsit yapıda olan mermer örneğinin dolomit yapıdaki mermer örneklerine nazaran daha fazla bozunduğu söylenebilir. Bu da kalsit yapıdaki mermer örneklerinde CO₂ çıkışının daha fazla olmasıyla açıklanabilir [100].

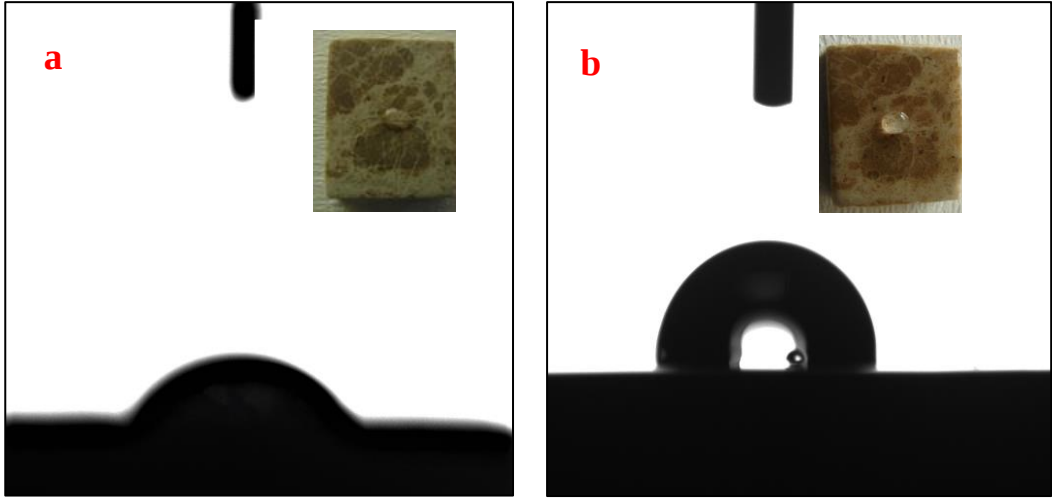


Şekil 4.26 : Kaplanmamış mermer örneklerine ait TGA termogramı.

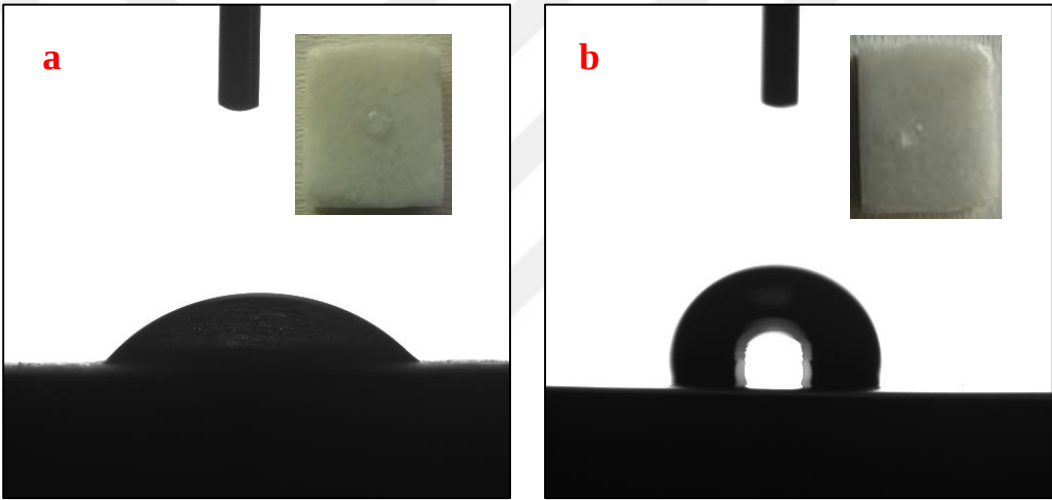
4.4.8 Temas açısının belirlenmesi

Tez kapsamında hazırlanan nanokompozit kaplama malzemesinin hidrofobik özellik gösterip göstermediğini belirlemek amacıyla yüzey temas açısı ölçümleri yapıldı. Bu amaçla boyutları 5×5×2 cm³ olan mermer örnekleri kuru iken zımpara kağıdı ile zımparalanarak cilalandı. Bu işlemin ardından örnekler, 30 dakika boyunca deiyonize suda bekletildi ve sonra kurutuldu. Ayrıca yüzeyi temizlemek için sprej tabancası ile basınçlı hava uygulandı. Pürüzsüzleştirip temizlenen örnekler yüzeylerine dokunulmadan çalışmalarda kullanılmak üzere desikadörde bekletildi [86].

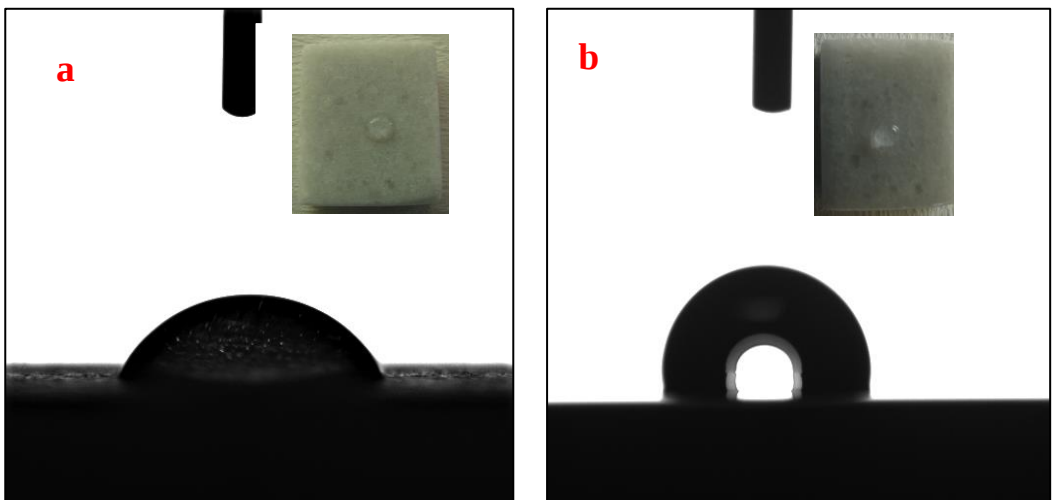
Bu işlemin sonrasında mermer örneklerinin kaplama öncesi ve sonrası temas açısı ölçülmüştür. Elde edilen veriler aşağıda bulunan Şekil 4.27, 4.28, 4.29 ve Çizelge 4.12’de görülmektedir.



Şekil 4.27 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Adıyaman Light Emperor mermer örneğinin temas açısı ölçüm görüntüsü.



Şekil 4.28 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Afyon Beyazı mermer örneğinin temas açısı ölçüm görüntüsü.



Şekil 4.29 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Marmara Gri mermer örneğine ait temas açısı ölçüm görüntüsü.

Çizelge 4.12 : Mermer örneklerine ait kaplama öncesi ve sonrası temas açısı değerleri.

	Kaplama Öncesi İşlem Görmemiş Mermer	Temas Açısı (CA,°) (% $\bar{x} \pm sd$, n=3)							
		Tek Kat Kaplama Sonrası		İki Kat Kaplama Sonrası		Üç Kat Kaplama Sonrası		Dört Kat Kaplama Sonrası	
		ZnTiO ₂ /POSS-CL ₈	ZnTiO ₂	ZnTiO ₂ /POSS-CL ₈	ZnTiO ₂	ZnTiO ₂ /POSS-CL ₈	ZnTiO ₂	ZnTiO ₂ /POSS-CL ₈	ZnTiO ₂
Adıyaman Light Emperador	48,663±1,05	102,974±0,99	62,218±1,60	104,183±0,64	63,531±1,31	104,757±0,31	64,907±0,73	105,012±0,59	65,118±1,08
Afyon Beyazı	49,107±0,89	99,527±1,58	59,076±1,23	101,399±1,14	62,452±0,77	101,541±1,25	63,258±1,02	101,863±0,43	63,749±0,72
Marmara Gri	49,269±1,64	106,267±2,07	66,953±1,95	108,542±1,31	68,027±1,48	109,089±0,81	68,861±0,69	109,336±1,26	69,201±1,35

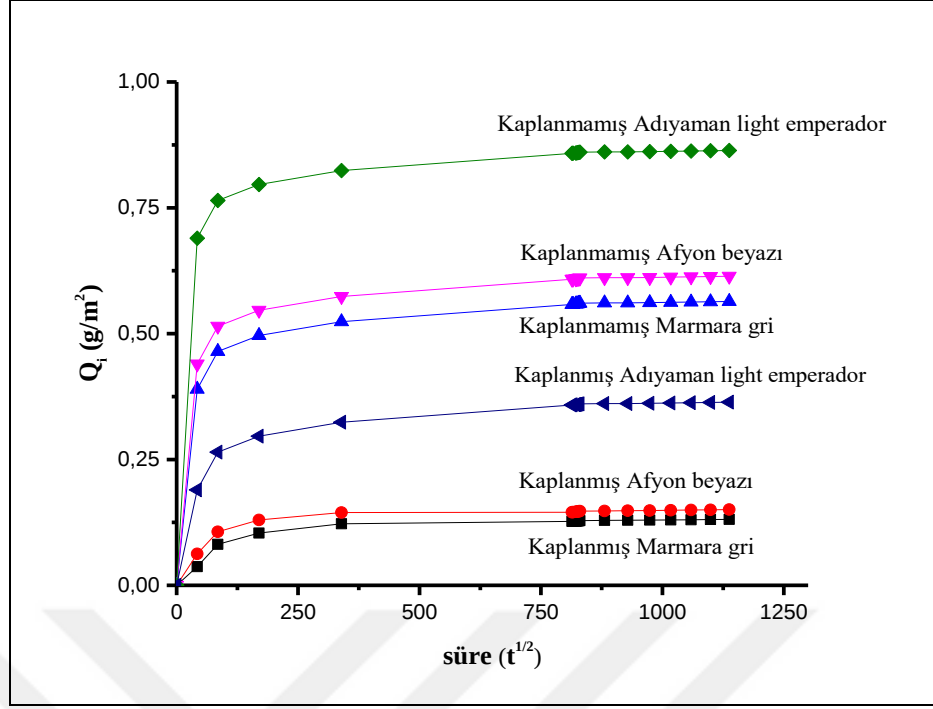
Sonuçlar incelendiğinde kaplama öncesi hidrofilik yapıda ($TA < 90^\circ$) olan mermer örneklerinin yüzeylerinin tek kat kaplama sonrasında dahi temas açıları hidrofobik özellik ($TA > 90^\circ$) gösterdikleri tespit edildi. Adıyaman Light Emperador mermer örneğinde dört kaplama sonrasında temas açısında %115,79'luk, Afyon Beyazı mermer örneğinde %107,43'lük ve Marmara Gri mermer örneğinde ise %121,92'lik bir artış olduğu tespit edildi. Koloidal nanokompozit kaplama malzemesine POSS-CL₈ kaynaklı silika partiküllerinin eklenmesi sonucunda yüzeyin temas açısının önemli ölçüde büyüdüğü kaplama malzemesi olarak sadece Zn-TiO₂ kullanıldığında ise temas açısında önemli bir değişim olmadığı ve yüzeyin hidrofilik özellik gösterdiği görülmektedir.

4.4.9 Kapiler su adsorpsiyon testi

Su, yüzeylerde çürükçül ajanlarını taşıyan önemli etkenler arasındadır, bu nedenle kaplama varlığı ile ilgili suyun davranışındaki olası değişiklikler, su adsorpsiyon testi ile değerlendirilir. Bu amaçla mermer örneklerinin kılcal su penetrasyon katsayısı ve kılcal su adsorpsiyon katsayısı belirlendi. Kaplanmış ve kaplanmamış her mermer örneği için daha önce sabit tartıma getirilmiş numunelerden üçer adet seçilip kuru ağırlıkları tartıldı (m_0). Numuneler ayrı ayrı kaplara alınıp yüzeyini tamamen kaplayacak şekilde saf su eklendi. Belirli zaman aralıklarında (t_i) bulundukları kaplardan alınıp nemli bir bez yardımıyla yüzeyinde bulunan sularından arındırıldıktan sonra tartım alındı (m_i). Elde edilen ölçüm sonuçları yardımıyla örneklerin adsorpladığı m² başına kg cinsinden su miktarı (Q_i), eşitlik 4.8 yardımıyla belirlendi.

$$Q_i = \frac{m_i - m_0}{A} \quad (4.8)$$

Kılcal su penetrasyon katsayısı (B), su yüzeyden göçünün (H_i) zamanın kareköküne ($t^{1/2}$) karşı değişimini gösteren eğrinin eğimi ile temsil edilir ve doğrusal regresyon ile hesaplanır. Kılcal su adsorpsiyon katsayısı (AC), alan (Q_i) başına kütle değişimini zamanın kare köküne ($t_i^{1/2}$) karşı çizerek elde edilen en az 5 noktadan geçen eğrinin doğrusal bölümünün eğimidir ve örneklerin su tutma kapasiteleri hakkında bilgi vermektedir [101]. Çalışmalar elde edilen sonuçlar Şekil 4.30 ve Çizelge 4.13'de görülmektedir.



Şekil 4.30 : Kaplanmış ve kaplanmamış mermer örneklerinin kapiler su adsorpsiyon grafiği.

Çizelge 4.13 : Kaplanmış ve kaplanmamış mermer örneklerinin kılcal su penetrasyonu ve adsorpsiyon katsayısındaki değişime ait çizelge.

	% ΔB	% ΔAC
Kaplanmamış Adıyaman Light Emperador	-78,54	-72,33
Kaplanmış Adıyaman Light Emperador		
Kaplanmamış Afyon Beyazı	-69,23	-66,91
Kaplanmış Afyon Beyazı		
Kaplanmamış Marmara Gri	-89,64	-87,27
Kaplanmış Marmara Gri		

Kapiler su penetrasyon ve adsorpsiyon katsayısındaki değişim incelendiğinde katsayılar da yüzde -72,33 ile -89,64 arasında değişen oranlarda fark olduğu tespit edilmiştir. Bu da kaplamanın performansının iyi olduğunu, mermer örneklerinin yüzeyine su penetrasyonunu ve adsorpsiyonunu engellediğini göstermektedir.

4.4.10 Kaplama işlemi uygulanmış mermer örneklerinde estetik değişiklikler

Hazırlanan nanokompozit kaplama malzemesinin mermer yüzeylerinin orijinal özelliklerinde herhangi bir değişim yaratıp yaratmadığı araştırıldı. Bu amaçla kaplama öncesi ve kaplama

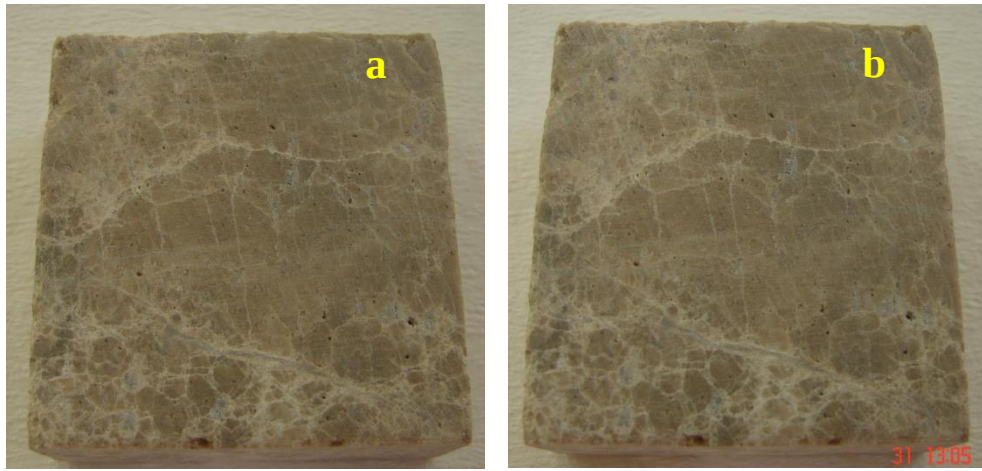
sonrası kolorimetrik ölçüm yapılmış elde edilen veriler eşitlik 4.9 yardımıyla ΔE değeri hesaplanarak değerlendirildi [102].

$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2} \quad (4.9)$$

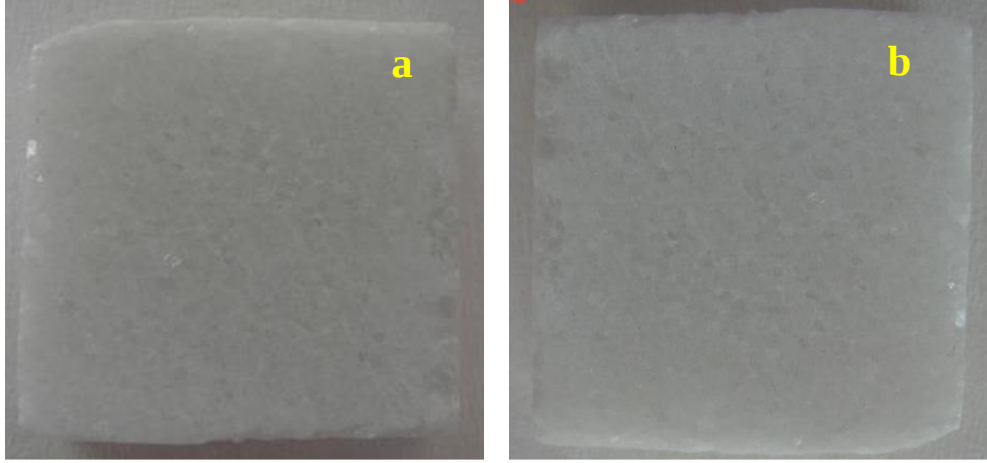
ΔE değerinin 1 olması insan gözünün algılayabileceği minimum renk farkı olarak kabul edilir. $\Delta E < 3$ olduğu durumlar kaplama malzemesinin estetik açıdan mimari eserin veya yüzeylerin orijinalitesini bozmadığı şeklinde kabul edilir. Mimari yüzeyleri korumak için TiO_2 nano kaplamaların kullanılmasıyla çoğunlukla şeffaf kaplamalar elde edilir. Yüzey işlemleriyle ilgili estetik değişiklikler tarihi binalar ve anıtlar için arzu edilen bir durum değildir, bu nedenle TiO_2 'nin yüzey görüntüsünü değiştirmemesini sağlamak için genellikle nano boyuttaki şeffaf dispersiyonları kullanılır [83].

Bu tez kapsamında hazırlanan kaplama malzemesi içerisine farklı oranlarda TiO_2 eklenerek, mermer yüzeylerin yüzey görüntülerini değiştirmeden fotokatalitik aktivite gösteren şeffaf bir kaplama malzemesi hedeflendi.

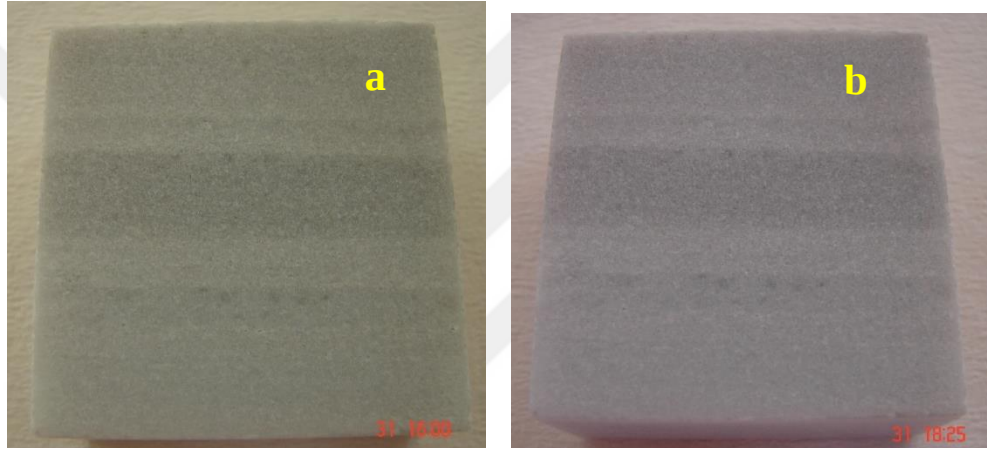
Mermer örneklerinin ΔE değerini belirlemek amacıyla örnekler sprej tabancası yardımıyla nanokompozit kaplama malzeme ile kaplandı ve kolorimetrik olarak analizlendi. Elde edilen görüntüler Şekil 4.32, 4.33, 4.34'de ve Çizelge 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.31 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Adıyaman Light Emperador mermer örneğinin yüzey görüntüleri.



Şekil 4.32 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Afyon Beyazı mermer örneğinin yüzey görüntüleri.



Şekil 4.33 : (a) Kaplanmamış ve (b) kaplanmış Marmara Gri mermer örneğinin yüzey görüntüleri.

Çizelge 4.14 : Mermer örneklerinin kolorimetrik olarak belirlenen ΔE değerleri.

	Adıyaman Light Emperador	Afyon Beyazı	Marmara Gri
$\Delta E(\bar{x} \pm sd, n=3)$	$1,35 \pm 0,065$	$1,67 \pm 0,108$	$2,04 \pm 0,152$

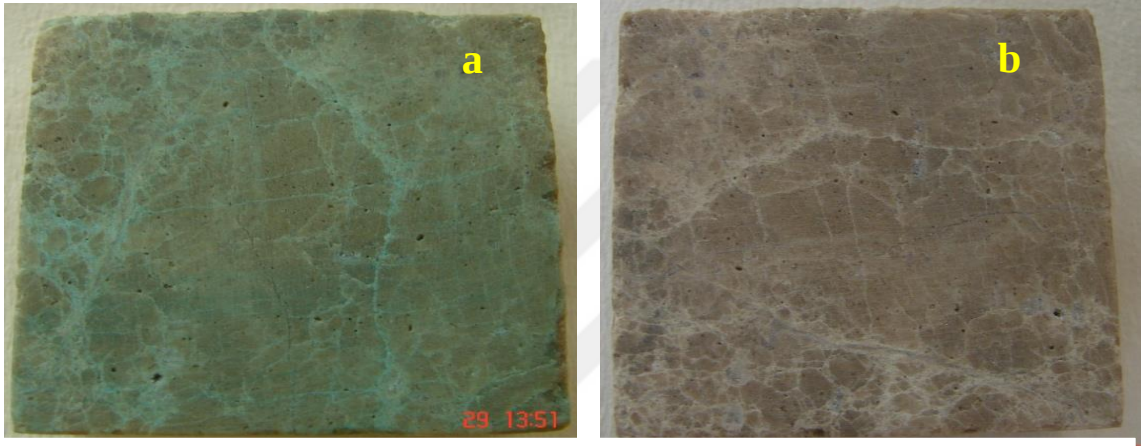
Kaplama öncesi ve sonrası ΔE değerleri ve görüntüler incelendiğinde, görsel olarak kaplama sonrasında mermer örneklerinin yüzeyinde bir değişiklik olmadığı görülmektedir. ΔE değerinin tüm mermer örneklerinde eşik değer olan 3'ü geçmemesi de bu tespiti doğrulamakla birlikte en büyük ΔE değeri Marmara Grisi için tespit edilmiştir.

4.4.11 Zn-TiO₂/POSS-CL₈ ile kaplanmış mermerlerin metilen mavisine karşı fotokatalitik performanslarının belirlenmesi

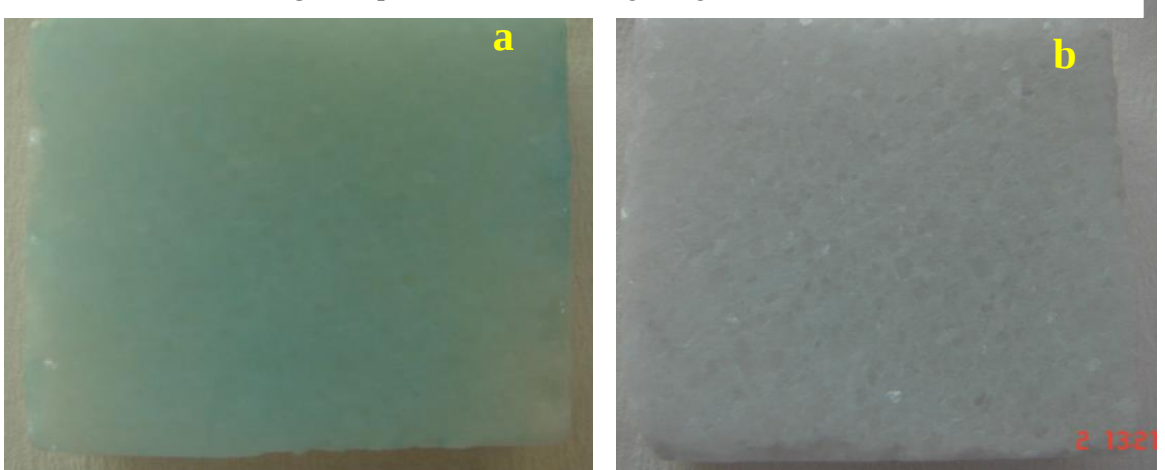
Nanokompozit kaplama malzemesinin fotokatalitik performansını değerlendirmek amacıyla kirliliği temsil etmek üzere seçilen metilen mavisi boya tabancası yardımıyla mermer örnekler üzerine Bölüm 3.2.3'de bahsedildiği gibi uygulandı. Her bir mermer örneğinin yüzeyi tek kat

kaplama için kaplama çözeltisinin 2 mL'i ile spray şeklinde muamele edildikten sonra, mermer örnekleri etüvde 80°C'de kurutuldu. Bu şekilde hazırlanan ve kaplama işlemi uygulanmış mermer yüzeylerine, 25 mg/L'lik metilen mavisi çözeltisinden 4 mL yine boya tabancası kullanılarak uygulandı. Kuruyan mermer örnekleri ışınlama ünitesine yerleştirilerek 670 W/m²'lik ışık şiddeti altında UV ışık veya görünür ışık ile ışınlandıktan sonra yüzeylerde belli zaman aralıklarıyla kolorimetrik ölçümler yapıldı. Kolorimetrik veriler kullanılarak dekolorizasyon katsayısı eşitlik 4.10 kullanılarak hesaplandı. Ayrıca dekolorizasyon katsayısının zamana bağlı değişimi Şekil 4.37, 4.38, 4.39'da görülmektedir.

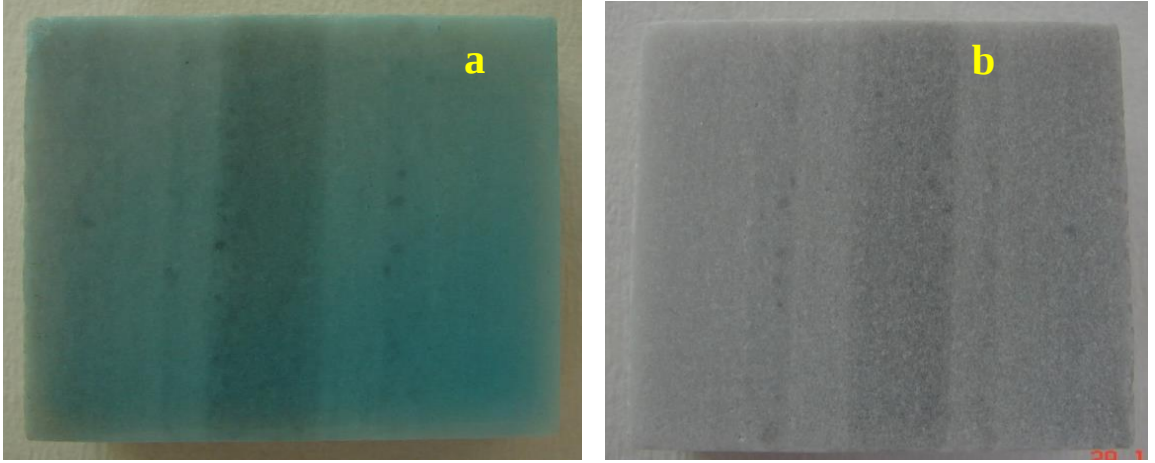
$$D_t^* = \frac{|a_t^* - a_{MB}^*|}{|a_{MB}^* - a_0^*|} \times 100 \quad (4.10)$$



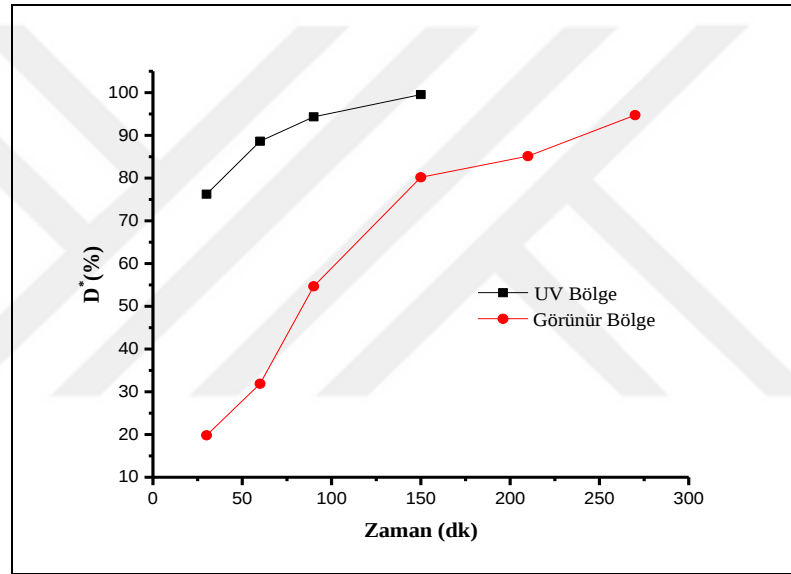
Şekil 4.34 : (a) Işınlama öncesi ve (b) 270 dk görünür ışık altında ışınlama sonrası Adıyaman Light Emperor mermer örneğinin görüntüleri.



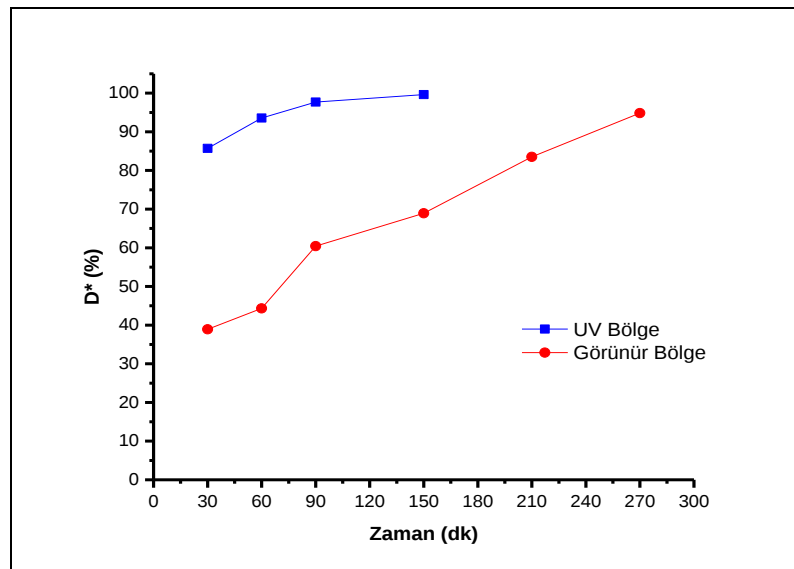
Şekil 4.35: (a) Işınlama öncesi ve (b) 270 dk görünür ışık altında ışınlama sonrası Afyon beyazı mermer örneğinin görüntüleri.



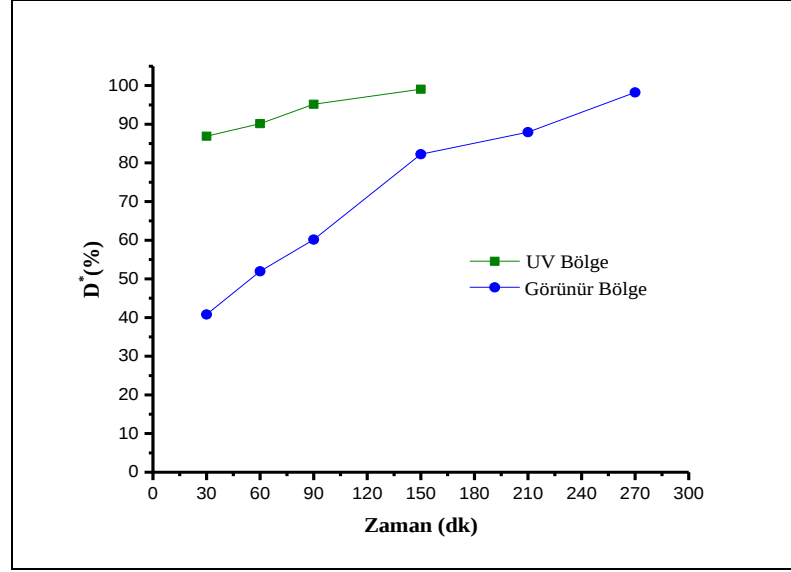
Şekil 4.36: (a) Işınlama öncesi ve (b) 270 dk görünür ışık altında ışınlama Marmara Gri mermer örneğinin görüntüleri.



Şekil 4.37 : Adıyaman Light Emperor mermer örneğinin zamana bağlı dekolorizasyon grafiği.



Şekil 4.38 : Afyon Beyazı mermer örneğinin zamana bağlı dekolorizasyon grafiği.



Şekil 4.39 : Marmara Gri mermer örneğinin zamana bağlı dekolorizasyon grafiği.

Çizelge 4.15 : Işınlama sonrası kaplanmış mermer örneklerinin dekolorizasyon değerleri.

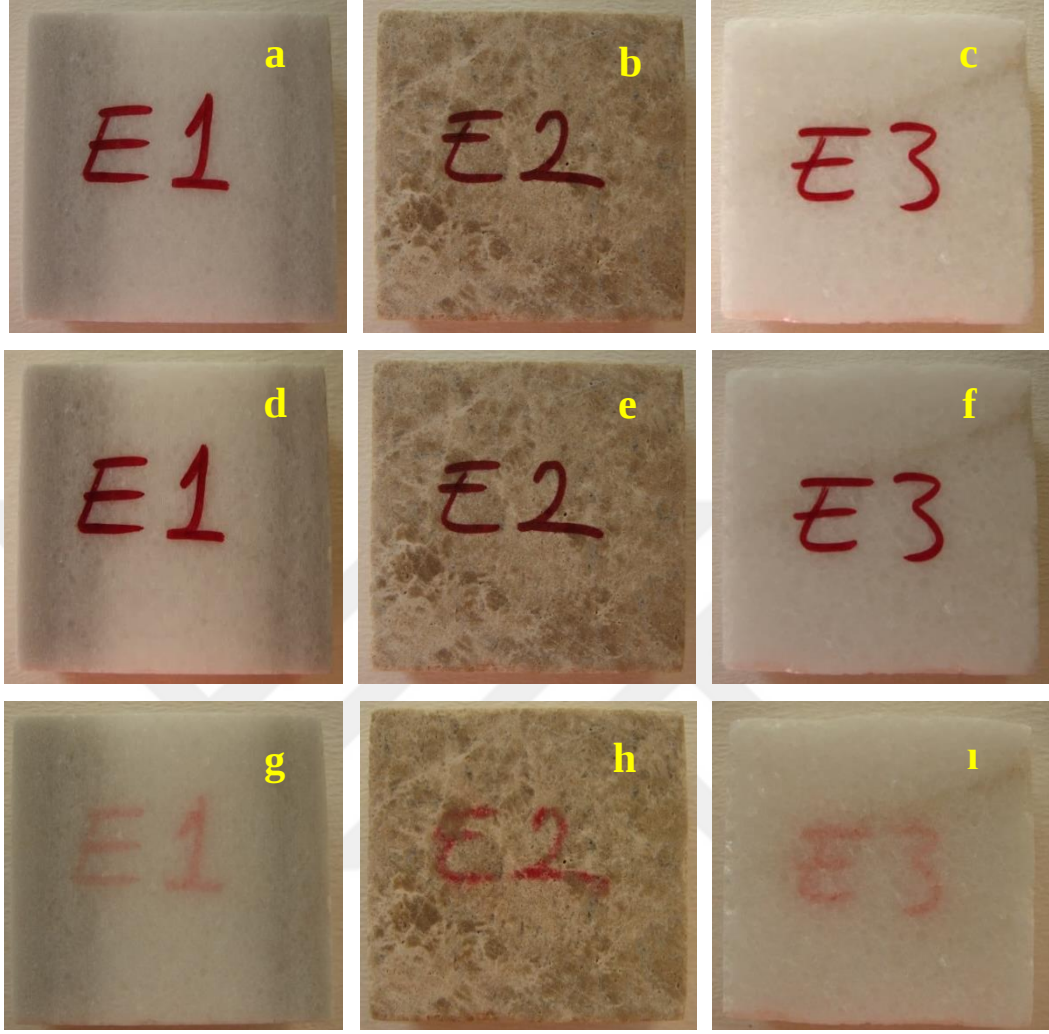
Zaman, dk,	Dekolorizasyon , % $\bar{x} \pm sd$, n=7					
	Adıyaman Light Emperador		Afyon Beyazı		Marmara Gri	
	UV Bölge	Görünür Bölge	UV Bölge	Görünür Bölge	UV Bölge	Görünür Bölge
30	76,25±2,08	19,82±1,26	85,72±0,98	38,92±1,05	86,91±2,40	40,8±0,99
60	88,64±1,74	31,89±1,65	93,56±0,84	44,33±1,26	90,13±1,56	51,97±1,06
90	94,33±1,35	54,69±2,14	97,68±0,52	60,44±0,78	95,17±1,38	60,16±0,87
150	98,99±0,96	80,18±2,23	99,61±1,33	68,94±0,66	99,05±2,02	82,23±1,19
210		85,14±1,40		83,51±1,18		87,94±1,73
270		95,72±1,09		96,84±1,24		98,22±1,25

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, her üç mermer örneğinin hem görüntülerinden hem de kolorimetrik ölçüm sonuçlarından da anlaşılabacağı üzere metilen mavisine ait mavi rengin UV bölgede 150 dk, görünür bölgede ise 270 dakikada tamamına yakınının giderildiği görülmektedir. Bu nanokompozit kaplama malzemesinin hem UV hemde görünür bölgede fotokatalitik olarak aktif olduğunu yani kaplama malzemesi uygulanan yüzeylerin kendi kendini temizleme özelliğine sahip olduğunu göstermektedir.

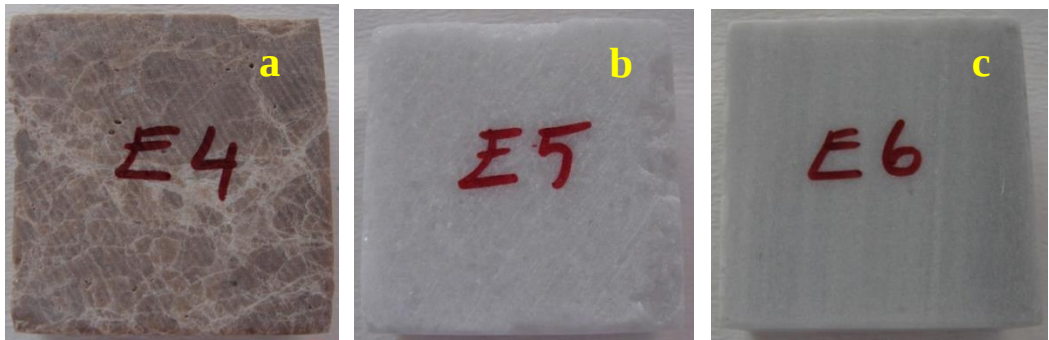
4.4.12 Zn-TiO₂/POSS-CL₈ ile kaplanmış mermerlere grafiti testlerinin uygulanması

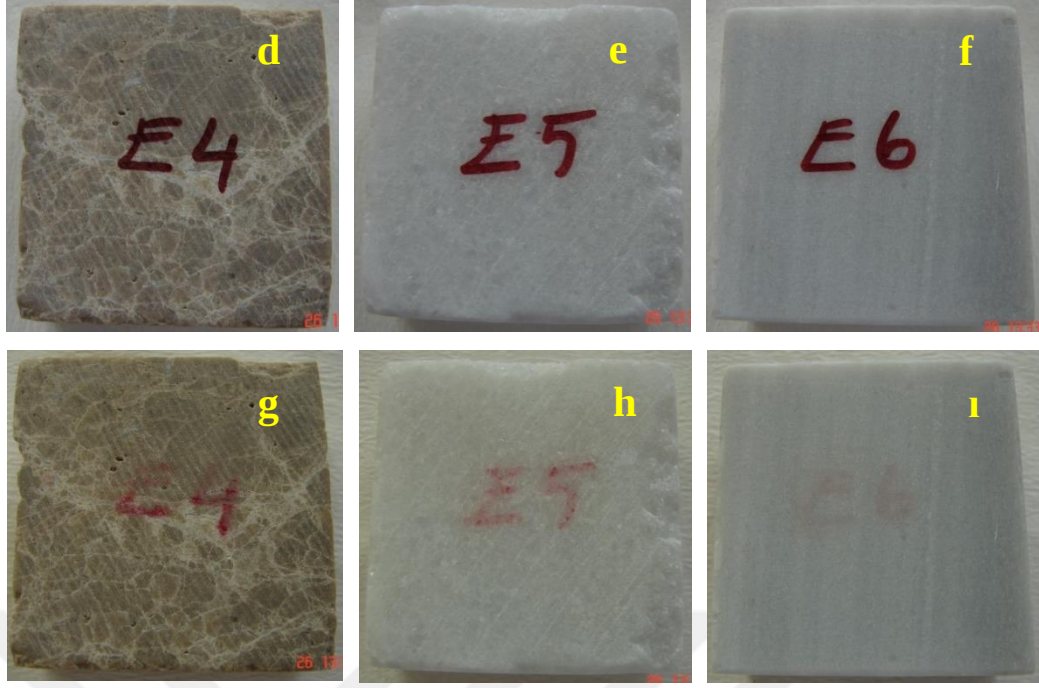
Nanokompozit kaplama malzemesinin fotokatalitik performansını değerlendirmek için grafiti testi uygulandı. Bu amaçla kaplanmış ve kaplanmamış mermer örneklerinin üzeri kırmızı asetat kalemi ile işaretlendi ve grafiti testi için 3 saat UV; 6 saat de görünür ışık altında ışınlama

yapıldı. Işınlama öncesi ve sonrası mermer örneklerine ait görüntüler Şekil 4.40 ve 4.41’de görülmektedir.



Şekil 4.40: Kaplanmamış, kaplanmış ve UV ışınlama sonrası (a,d,g) Marmara Gri; (b,e,h) Adıyaman Light Emperor mermeri; (c,f,i) Afyon Beyazı mermer örneklerine ait görüntüler.





Şekil 4.41 : Kaplanmamış, kaplanmış ve görünür ışık altında ışınlama sonrası **(a,d,g)** Adıyaman Light Emperador; **(b,e,h)** Afyon Beyazı; **(c,f,i)** Marmara Grisi mermer örneklerine ait görüntüler.

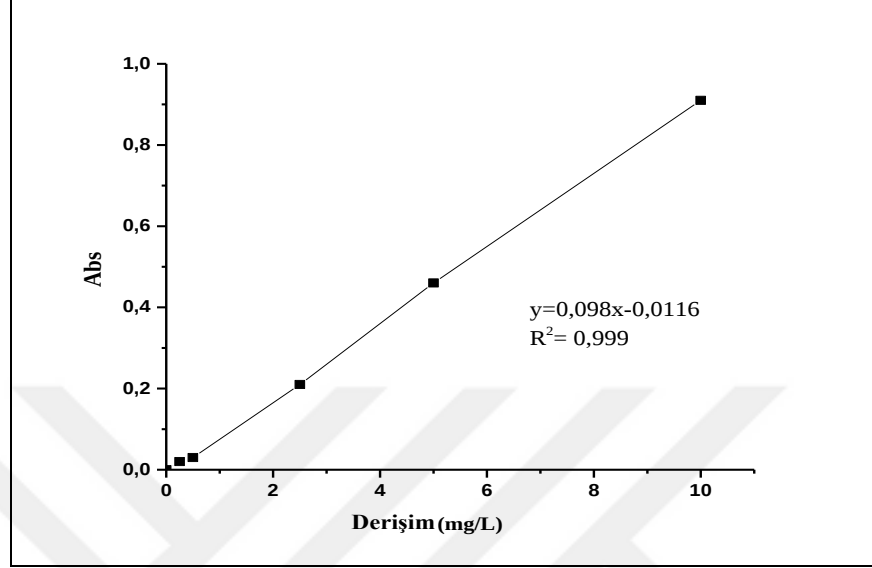
Elde edilen görüntüler incelendiğinde kaplanmış mermer örneklerinde asetat kalemine ait rengin kaybolduğu, kaplanmamış mermer örneklerinde ise rengin kalıcılığını koruduğu görülmektedir. En az rengin kaybolduğu mermer örneği Adıyaman light emperador olmuştur. Bu durumun, Adıyaman light emperador örneğinde diğer mermer örneklerine göre daha fazla olan süreksizlikler sonucu kaleme ait boyanın bu çatlaklara girmesinden ve ışık ile etileşimin daha az olmasından kaynaklandığı düşünülebilir.

4.4.13 Yaşlandırma testleri

4.4.13.1 Asidik ortamda yapılan yaşlandırma testleri

Nanokompozit kaplama malzemesinin kalitesi; dış etmenlere karşı dayanıklı olması ve dayanıklılığını uzun süre koruması ile ilişkilidir. Bu etmenlerden birisi de atmosfer kaynaklı asit yağmurlarıdır. Olası asit yağmurlarına karşı kaplama malzemesinin dayanıklılığını test etmek amacıyla içeriği asit yağmurlarına benzeyen pH'ı 4,3 olan bir çözelti hazırlandı. Boyutları 5x5x2 cm³ olan sabit tartıma gelmiş üç farklı mermer numunesi kaplama malzemesi ile kaplandıktan sonra 25 mL temsili asit yağmuru çözeltisi içerisine tamamen daldırıldı. Kaplanmış mermer numuneleri çözelti içerisinde 5 dakika bekletildikten sonra, mermerler çözelti içerisinde alınarak kurutuldu ve ortama yani çözelti ortamına geçebilecek kalsiyum alevli atomik absorpsiyon spektrofotometersi (FAAS) ile ölçüldü. Bu işlem her mermer numunesi için 10 defa tekrarlandı. Aynı işlem kaplama yapılmayan örneklerle de uygulanarak

kontrol grubu oluşturuldu. Toplanan çözeltiler ortama geçen kalsiyum miktarını belirlemek amacıyla AAS’de ölçüldü. Kalsiyuma ait kalibrasyon grafiği **Şekil 4.42**’de, elde edilen sonuçlar ise **Çizelge 4.16**’da verilmiştir.



Şekil 4.42 : FAAS yöntemi ile oluşturulan Ca^{2+} kalibrasyon grafiği.

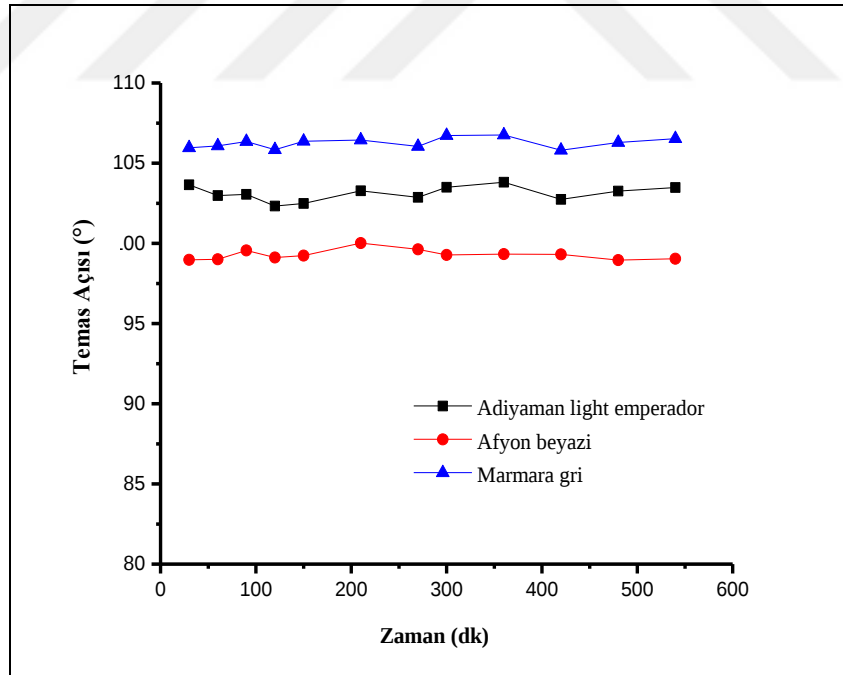
Çizelge 4.16: Asitle yaşlandırma sonrası sulu ortama geçen kalsiyum yüzdeleri.

Asit Yağmurunda Bekleme Süresi, dk	Ortama Geçen Kalsiyum, % $\bar{x} \pm sd$, n=3					
	Adıyaman Light Emperador		Afyon Beyazı		Marmara Gri	
	Kaplanmamış	Kaplanmış % $\bar{x} \pm sd \times 10^{-4}$	Kaplanmamış	Kaplanmış % $\bar{x} \pm sd \times 10^{-4}$	Kaplanmamış	Kaplanmış % $\bar{x} \pm sd \times 10^{-4}$
5	4,581 $\pm$ 0,85	0,004 $\pm$ 2,8	5,136 $\pm$ 1,46	0,002 $\pm$ 3,5	4,847 $\pm$ 1,30	0,002 $\pm$ 1,1
10	4,319 $\pm$ 0,21	0,007 $\pm$ 3,0	5,294 $\pm$ 0,74	0,005 $\pm$ 2,8	4,726 $\pm$ 0,92	0,005 $\pm$ 2,5
15	4,442 $\pm$ 0,31	0,009 $\pm$ 5,5	6,703 $\pm$ 0,29	0,012 $\pm$ 2,4	4,925 $\pm$ 0,88	0,010 $\pm$ 3,1
20	5,037 $\pm$ 0,40	0,009 $\pm$ 1,7	7,211 $\pm$ 0,03	0,014 $\pm$ 1,6	5,011 $\pm$ 0,62	0,009 $\pm$ 2,3
25	5,118 $\pm$ 0,36	0,011 $\pm$ 4,6	7,125 $\pm$ 0,59	0,015 $\pm$ 2,2	5,024 $\pm$ 0,73	0,012 $\pm$ 6,4
30	6,007 $\pm$ 0,54	0,015 $\pm$ 3,9	7,667 $\pm$ 0,28	0,011 $\pm$ 4,8	5,163 $\pm$ 0,33	0,014 $\pm$ 7,2
40	6,280 $\pm$ 0,58	0,014 $\pm$ 2,3	8,009 $\pm$ 1,24	0,009 $\pm$ 1,2	5,404 $\pm$ 0,51	0,016 $\pm$ 2,9
45	6,289 $\pm$ 0,47	0,012 $\pm$ 7,5	8,576 $\pm$ 1,63	0,013 $\pm$ 2,3	5,915 $\pm$ 0,67	0,015 $\pm$ 2,7
50	7,736 $\pm$ 0,25	0,016 $\pm$ 1,1	8,064 $\pm$ 1,77	0,011 $\pm$ 1,7	6,001 $\pm$ 0,24	0,018 $\pm$ 3,2
55	7,534 $\pm$ 0,19	0,017 $\pm$ 2,7	9,478 $\pm$ 0,95	0,018 $\pm$ 1,3	6,168 $\pm$ 0,56	0,021 $\pm$ 8,0
60	7,461 $\pm$ 0,22	0,012 $\pm$ 8,1	9,341 $\pm$ 0,33	0,019 $\pm$ 8,7	6,213 $\pm$ 0,74	0,017 $\pm$ 6,1

Çizelge incelendiğinde kaplanmış mermer örneklerinden kaplanmamış mermer örneklerine göre ortama daha az kalsiyum geçtiği tespit edilmiştir. Asit yağmurlarından en fazla etkilenen mermer örneği ise kalsit yapıdaki Afyon beyazı olmuştur. Afyon beyazını sırasıyla dolamit yapıdaki Adıyaman Light Emperor ve Marmara Grisi izlemektedir.

4.4.13.2 UV ışık altında yapılan yaşlandırma testleri

Etkili bir kaplama malzemesi ve kaplama işleminin, fotokatalitik işlemlerden sonra hidrofobik özelliğini kaybetmemesibeklenir. Bilindiği üzere TiO_2 sulu ortamda disperse edildiğinde hidrofilik özelliğe sahiptir ve ortama eklenen polimerle kaplama malzemesinin hidrofobik özellik kazanması sağlanmıştır. Bu nedenle seçilen polimerik malzemenin hem hidrofobik hemde UV ışığa karşı dayanıklı olması gerekmektedir. POSS-CL₈ bu iki gereksinimi de sağlayan bir hibrit polimerdir [11]. Kaplama malzemesinin UV ışık karşısında kararlılığını belirlemek amacıyla kaplanmış mermer örnekleri ışınlama ünitesinde ışınlanarak belirli zaman aralıklarında temas açıları ölçülmüştür. Temas açısının ışınlama zamanına bağlı değişimi **Şekil 4.43**'de verilmiştir.

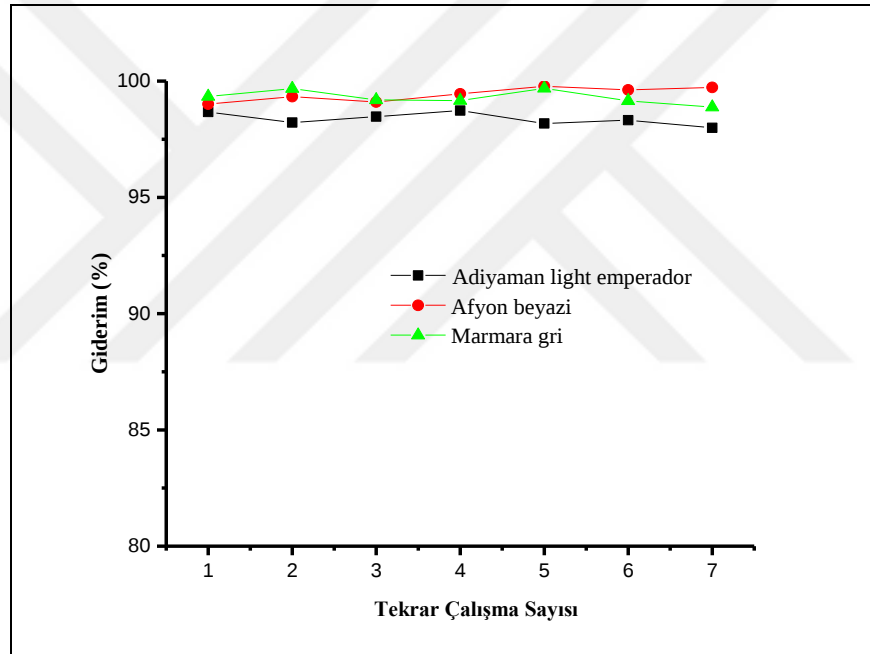


Şekil 4.43 : Kaplanmış mermer örneklerinin ışınlama süresiyle temas açılarındaki değişime ait grafik.

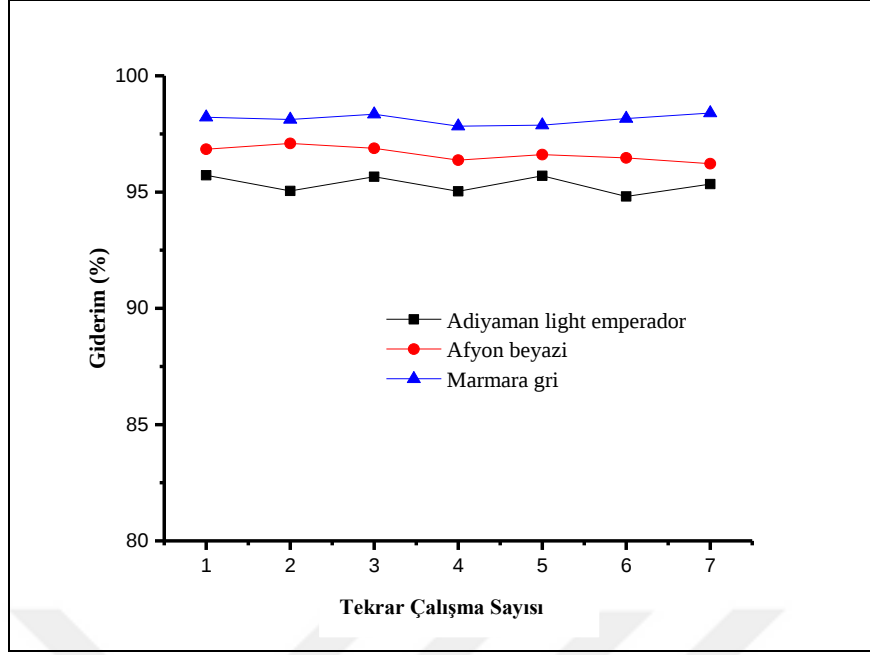
Grafik incelendiğinde kaplama malzemesinin 9 saat sonunda bile hidrofobik özelliğini kaybetmediği görülmektedir. Bu sonuç POSS-CL₈'in UV ışığa karşı dayanıklılığını göstermesi açısından da önemli bir sonuçtur.

4.4.13.3 Tekrar Kullanımlar Sonunda Kaplama Malzemesinin Fotokatalitik Performansının Değerlendirilmesi

Nanokompozit kaplama malzemesinin kaplama sonrası fotokatalitik etkinliğini tekrar çalışmalar sonrasında da koruyup korumadığını değerlendirmek amacıyla mermer yüzeyler kaplama malzemesi ile kaplandıktan sonra boya tabancasıyla 25 mg/L metilen mavisi yüzeye uygulandı. Metilen mavisi uygulanan mermer yüzeyler en iyi fotokatalitik aktivitenin görüldüğü süreler dikkate alınarak hem UV hem de görünür bölgede ışınladı. Işınlama sonunda % giderim değerleri hesaplandı. Tekrar çalışmalar için ışınlama işlemi sonunda kaplanmış mermer örnekleri üzerine tekrar metilen mavisi uygulandı ve ışınladı. Bu işlemler 7 defa tekrarlandıktan sonra elde edilen veriler Şekil 4.44 ve Şekil 4.45’de görülmektedir.



Şekil 4.44 : Tekrar çalışmaların UV bölgede fotokatalitik performans üzerine etkisine ait grafik.



Şekil 4.45 : Tekrar çalışmaların görünür bölgede fotokatalitik performans üzerine etkisine ait grafik.

Grafikler incelendiğinde 7 tekrar çalışma sonunda bile kaplama malzemesinin fotokatalitik etkinliğini koruduğu görülmektedir. Adiyaman light emperor örneğinde UV bölgede %0,75’lik ve görünür bölgede 0,95’lik bir fotokatalitik performans kaybı olurken, bu oran Afyon beyazı örneğinde UV bölgede %0,77 ve görünür bölgede %0,89 iken Marmara gri örneğinin ise UV bölgede %0,53 ve görünür bölgede %0,39 olarak belirlendi.

4.4.14. Antimikrobiyal çalışmalar

Çalışmada bakteri olarak Gram negatif *Escherichia coli* ve maya olarak da *Candida albicans* kullanıldı. *E. coli* Muller Hinton agar ve *C. albicans* da Sabouraud Dekstroz agar besiyerinde 37°C’de 24 saat statik olarak üretildi.

Yukarıda belirtildiği şekilde yapılan üretim sonrası *E.coli* hücre sayısı 0.5 McFarland ve *C. albicans* sayısı 5.0 McFarland’a ayarlandı. Daha sonra, her iki mikroorganizma çözeltisi de ilgili besiyerlerinde 10 kez sulandırıldı ve 50 µL alınıp taş örneklerin (kaplanmış ve kaplanmamış) üzerine yayılıp, 37°C’de 2 saat statik olarak inkübasyona bırakıldı. İnkübasyon sonrası örneklerin üzerlerine 8’er mL serum fizyolojik eklendi ve 37°C’de 100 rpm’de 40 dakika çalkalandılar. Çalkalama sonrası seri sulandırım yapıldı ve 50’şer µL alınarak bakteri örnekleri için Muller Hinton agara ve maya örnekleri için Sabouraud Dekstroz agara eklenerek steril koşullarda yayıldı. Kültürler 37°C’de bakteri için 24 saat ve maya için 48 saat üretildi. Üretim sonrası koloni sayımı yapıldı ve sonuçlar % inhibisyon olarak ifade edildi.

Kaplanmanın antimikrobiyal etkisini belirlemek için yukarıda anlatıldığı şekilde yapılan mikroorganizmayla muamale sonrası hem kaplanmamış hem de kaplanmış örneklerden gelen koloni sayısı olarak belirlendi ve sonuçlar koloni oluşturan birim (CFU/mL) olarak ifade edildi. Yaptığımız çalışma sonrasında kaplanmamış taş örneklerine göre kaplanmamış taş örnekler *E. coli* sayısını % 77 inhibe etmiştir. *C. albicans* ile yapılan çalışmada ise kaplanmamış taş örneklerine göre kaplanmış taş örnekler *C.albicans* sayısını %36 inhibe etmiştir. Bu sonuçlar kaplanmanın antimikrobiyal aktiviteyi arttırdığını göstermiştir.



5. SONUÇ ve TARTIŞMA

5.1 POSS-CL₈ ve Nanopartiküllere Ait Verilerin Değerlendirilmesi

5.1.1 POSS-CL₈ ve NP'lere ait karakterizasyon verilerinin değerlendirilmesi

Sentezlenen NP'lere, hazırlanan nanokompozit kaplama malzemesine ve POSS-CL₈'e ait karakterizasyon sonuçları **Çizelge 5.1**'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : NP'lere ve POSS-CL₈'e ait karakterizasyon verileri.

	Kristal boyutu (nm)	BET yüzey alanı (m ² /g)	Ortalama gözenek çapı ve hacmi (nm, cm ³ /g)	Bant boşluk enerjisi (eV)	Hidrodinamik çap (d.nm)
Zn-TiO ₂	7,57	199,8212±1,8429	4,45-0,42	3,12	255,0±4,093
Zn-TiO ₂ /POSS-CL ₈	6,87	230,0651±1,7361	5,07- 0,54		396,3±23,10
Saf TiO ₂	7,76	195,2596±1,2845	4,31-0,38	3,18	183±10,573
Saf TiO ₂ /POSS-CL ₈	7,35	210, 9074±2,0983	4,64-0,47		404,1±32,187
POSS-CL ₈	-	94,4771±2,2472	3,22-0,22		-
Degussa P25	~50	56,00	17,5-0,25	3,2	756

XRD sonuçları incelendiğinde **Şekil 4.4**'de görüldüğü üzere POSS-CL₈ dışında sentezlenen tüm NP'ler anataz yapı özelliği göstermektedir. Scherrer eşitliğinden elde edilen kristal boyutları kıyaslandığında sentezlenen saf TiO₂'nin kristal boyutunun(7,76 nm) ticari olarak satılan Degussa P25'in kristal boyutundan (50 nm) oldukça küçük olduğu görülmektedir. TiO₂ gibi heterojen fotokatalizörlerin fotokatalitik performanslarını etkileyen en önemli faktörler, fotokatalizörün kristal yapısı, kristal boyutu, yüzey alanı, bant boşluk enerjisi, gözenekliliği ve yüzey hidroksil radikali yoğunluğu olarak sıralanabilir. Kristal boyutu aynı zamanda katalizörün yüzey alanını da belirlediğinden fotokatalizörün fotokatalitik performansı açısından

oldukça önemlidir. Küçük kristal boyutu spesifik yüzey alanını artırır ve birim alan başına düşen yüzey aktif bölgelerin sayısı da artar. Böylece UV ışığı adsorplaması daha kolay hale gelir [103]. Ek olarak, daha küçük kristal yapılar, uyarılmış yük taşıyıcılarının rekombinasyonunu azaltır, bu nedenle daha büyük olanlara tercih edilirler. **Çizelge 4.8**'de de görüldüğü üzere metilen mavisinin fotokatalitik gideriminde en yüksek performansın 6,87 nm kristal boyutuna sahip Zn-TiO₂/POSS-CL₈'e ait olduğu görülmektedir.

BET yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve hacmi yukarıda belirtildiği gibi fotokatalitik performans açısından oldukça önemlidir. Çünkü spesifik yüzey alanı ne kadar geniş olursa yüzeyde o kadar fazla hidroksil radikali bulunacak aynı zamanda da kirlilikle temas miktarı o kadar artacaktır. **Çizelge 5.1**'de görüldüğü üzere yapısında Zn-TiO₂ ile POSS-CL₈ bulunan nanokompozit yapının spesifik yüzey alanı, ayrı ayrı Zn-TiO₂ ile POSS-CL₈'in spesifik yüzey alanından büyüktür. Buna bağlı olarak ortalama gözenek çapı ve hacmi de büyümüştür. Gözenek boyutu değerlendirildiğinde yapının mikro gözenek (0-20 nm) yapısında olduğu görülmektedir. Küçük gözenekler yüzeyde tutunan kirlilik ile aktif bölgeler arasında kuvvetli etkileşime olanak sağlayan yüzey alanının büyümesine katkıda bulunurken, büyük gözenekler iç tabakalarda kirlilik molekülleri ile aktif katalitik siteler arasındaki kütle transferini kolaylaştırmaktadır [104].

Bant boşluk enerjisi TiO₂'in fotokatalitik performansını sınırlayan etmenlerden birisidir. Çünkü TiO₂ yarı iletken fotokatalizörü yaklaşık olarak 3.2 eV band boşluk enerjisine sahiptir ve düşük enerjili UV-A ışık ($\lambda < 387\text{nm}$) ile uyarılabilir. Bu ışık güneş ışınlarının yalnızca % 4-5'lik bir kısmını kapsamaktadır. Nitekim bu durum güneş ışığının ve görünür ışığın kullanımını kısıtlar. Ayrıca, elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme hızlarının yüksek olmasına ve dolayısıyla fotokatalizör etkinliğinin düşmesine neden olmaktadır. Bu durumu ortadan kaldırmak amacıyla TiO₂ nanopartikülüne metal iyonları katkılanarak elektron-boşluk çiftinin tekrar birleşimini önemli ölçüde azaltılabilir. Katkılama ayrıca TiO₂'nin kristal boyutunun artmasına, katkılı TiO₂'nin oktahedral kafes yapısına dopantların girmesiyle engel olur ve NP'nin fizikokimyasal özelliklerini artırır [105]. Şeffaflık, korozyona dayanıklılık, yarı iletken özellikler ve elektron taşıma gibi özellikler nedeniyle TiO₂ NP'üne Zn metali katkılanmıştır [106]. Katkılama sonucu **Çizelge 4.8**'de görüldüğü gibi TiO₂'nin fotokatalitik performansı arttığı tespit edildi.

Hidrodinamik çap ile ilgili sonuçlar **Şekil 4.10**'da ve **Çizelge 4.17**'de verilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde NP yapısına POSS-CL₈'in girmesiyle hidrodinamik çapın büyüdüğü görülmektedir. Yapıya polimerik bir malzemenin girmesinin beklenen bir sonucudur. Elde

edilen grafikler incelendiğinde saf TiO_2 , saf $\text{TiO}_2/\text{POSS-CL}_8$, Zn-TiO_2 ve $\text{Zn-TiO}_2/\text{POSS-CL}_8$ 'e ait partikül boyut dağılımlarını tek boyutlu ve homojen olduğu görülmektedir.

SEM ve EDX analizi sonuçları değerlendirildiğinde sentezlenen nanopartiküllere ait SEM görüntülerinin oldukça düzgün küresel yapıya sahip olduğu görülmektedir. Ancak yapıya POSS-CL₈'in girmesiyle az miktarda da olsa aglomerasyon meydana gelmiştir.

Çizelge 5.2'de verilen EDX spektrumlarından elde edilen kütlece yüzde element bileşimi sonuçları incelendiğinde, beklendiği gibi yapısında POSS-CL₈ bulunmayan fotokatalizörlerin yapısında sadece Ti ve O elementi bulunmaktadır. EDX sonuçları molce %1,0 oranında Zn katkılanan TiO_2 nanopartikülünün yapısında %0,89 ve %0,98 oranında Zn elementi bulunduğunu göstermektedir. Yarı kantitatif bir yöntem olan EDX analizi yapılırken sadece yüzey üzerinden alınan veriler kullanılarak sonuçlar belirlendiğinden yüzdece bu farkların oluşması olasıdır. POSS-CL₈ içeren nanokompozit yapılarda ayrıca Si ve CL elementleri bulunduğu görülmektedir.

Çizelge 5.2 : Fotokatalizörlere ait kütlece yüzde element bileşimi.

Element	Kütlece yüzde bileşimi (wt)			
	Saf TiO_2	Saf $\text{TiO}_2/\text{POSS-CL}_8$	Zn-TiO_2	$\text{Zn-TiO}_2/\text{POSS-CL}_8$
Ti	76,75	59,16	77,26	52,84
O	23,25	21,04	17,10	23,75
C	-	3,50	4,75	3,14
Zn	-	-	0,89	0,98
Si	-	15,27	-	17,89
CL	-	1,03	-	1,42

XRF analizi EDX analizi gibi malzemelerin elementel bileşimini belirlemede kullanılan bir yöntemdir. Ancak örnek hazırlama basamağı EDX analizinden farklıdır. XRF analizi için hazırlanan örnek öncelikle toz haline getirilir. Örneğin farklı bölgelerinden çok sayıda numune alınır ve alınan numuneler tekrar karıştırılarak homojen hale getirilir. Bu nedenle XRF analizinde örnek EDX analizine göre bütünü daha fazla temsil etmektedir. **Çizelge 4.3** incelendiğinde Ti, O, C, Si ve CL kütlece yüzde bileşimlerinin EDX sonuçları ile tutarlı olduğu görülmektedir. Katkılanan Zn yüzdesi miktarları ise Zn-TiO_2 için %1,057, $\text{Zn-TiO}_2/\text{POSS-CL}_8$ için ise %0,949 olarak belirlenmiştir.

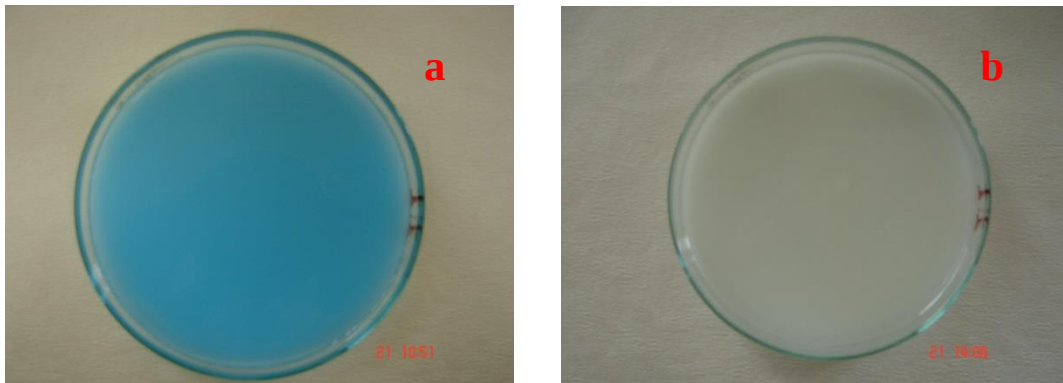
FTIR analizi, Şekil 4.1'de verilen POSS-CL₈'e ait ve Şekil 4.8'de verilen Zn-TiO_2 ve $\text{Zn-TiO}_2/\text{POSS-CL}_8$ 'e ait FTIR spektrumlarına ait sonuçlar **Çizelge 5.3**'de özetlenmektedir.

Çizelge 5.3 : Zn-TiO₂, Zn-TiO₂/POSS-CL₈ ve POSS-CL₈'e ait FTIR verilerinin karşılaştırılması.

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Karşılık geldiği grup	Zn-TiO ₂	Zn-TiO ₂ /POSS-CL ₄	POSS-CL ₈	Referans no
550	Si-O-Si			✓	90
620	Si-O-Si			✓	90
785	Si-O-Si			✓	90
938	Si-O-Si			✓	90
1000	Ti-O-Ti	✓	✓		107
1060	Si-O		✓	✓	90
1620	H-O-H	✓	✓		107
2900	Alifatik C-H			✓	90
3400	O-H	✓	✓		107

Sonuçlar incelendiğinde 1060 cm⁻¹'de bulunan Si-O pikinin Zn-TiO₂'nin yapısında bulunmadığı, POSS-CL₈'in ve Zn-TiO₂/POSS-CL₈ yapısında bulunduğu görülmektedir. Bu veri Zn-TiO₂/POSS-CL₈ oluşurken Zn-TiO₂ ile POSS-CL₈ arasında bir Si-O bağının oluştuğunun göstergesidir.

Zeta potansiyeli ölçümleri hem tanecik yüzeyindeki yükün belirlenmesi hem de kolloidal sistemin kararlılığı hakkında fikir vermesi açısından önemlidir. Bir nanoparçacık sulu bir ortamda disperse edildiğinde, yüzeyin iyonlaşması, katyon veya anyonların adsorpsiyonu yüzey yükünün oluşmasıyla sonuçlanır ve parçacık yüzeyi ile dispersiyon ortamı arasında bir elektrik potansiyeli ortaya çıkar. Kaplama malzemesinin dispersiyonunun iyi olmasının nanomateriyallerin reaktivliği ve kirlilik giderme etkinliği üzerinde önemli bir etkisi vardır. **Şekil 4.9**'da görüldüğü gibi Zn-TiO₂/POSS-CL₈ pH 4-5 ve pH 11-12 aralığında kolloidal olarak kararlı bir yapıya sahip iken pH 4-6 asidik bölgede +30 mV< zeta potansiyel değerine sahiptir. Bu durum sentezlenen kaplama malzemesinin yüzeye uygulanmadan önce disperse edildiği alkol ortamında homojen ve karalı bir şekilde dağılmasını sağlamaktadır (**Şekil 5.1**).

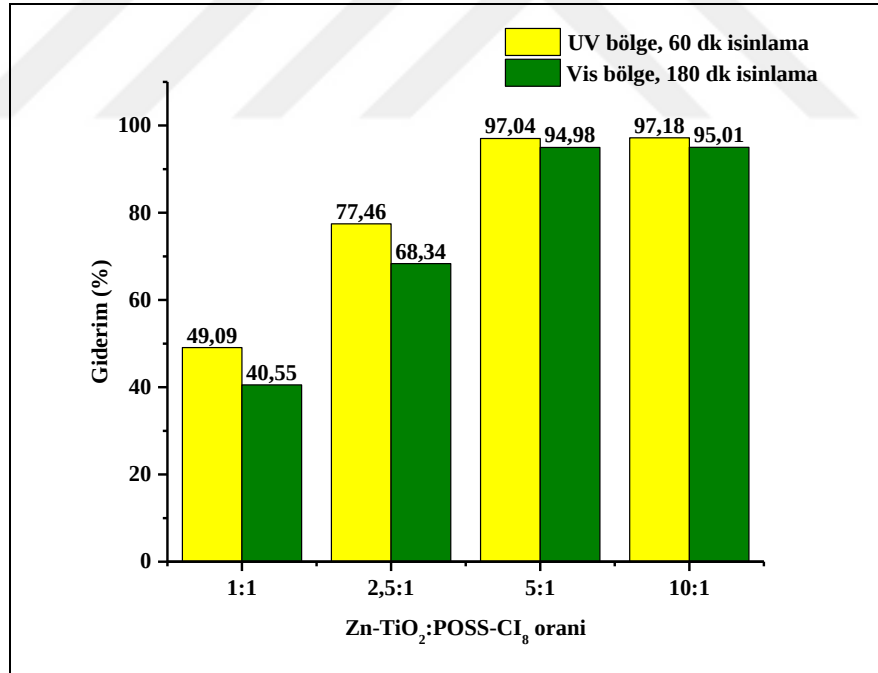


Şekil 5.1 : (a) Işınlama öncesi, (b) ışınlama sonrası metilen mavisinin Zn-TiO₂/POSS-CL₈ ile fotokatalitik giderimi.

Tez kapsamındaki çalışmalar **Şekil 5.1**'de de görüldüğü gibi, toz halindeki Zn-TiO₂/POSS-CL₈'ün metilen mavisini adsorplamadığı görülmüştür. İsoelektrik nokta pH değeri 6,9 olan Zn-TiO₂/POSS-CL₈'ün yüzeyinde pozitif yükün bulunması ve metilen mavisi gibi katyonik bir boyayı elektrostatik etkiyle fazla absorplamaması beklenen bir durumdur [108].

5.1.2 POSS-CL₈ ve NP'lere ait fotokatalitik performans verilerinin değerlendirilmesi

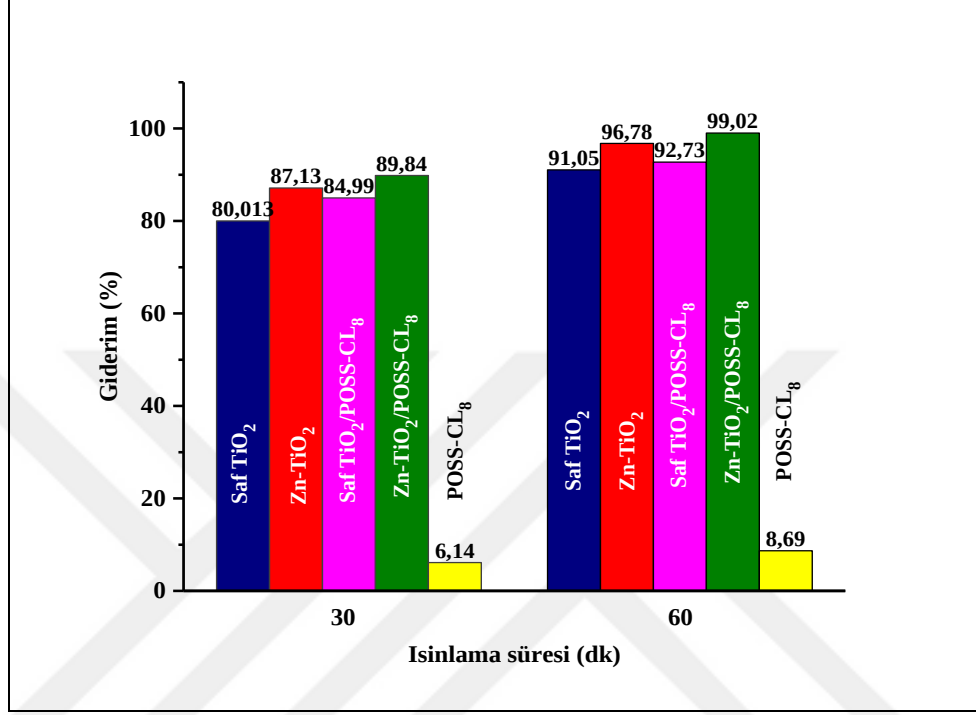
Çizelge 4.8'de görüldüğü üzere POSS-CL₈'in fotokatalitik özelliği bulunmamaktadır. Nanokompozit kaplama malzemesine fotokatalitik özelliği katacak olan malzeme Zn-TiO₂'dir. Bu nedenle POSS-CL₈ miktarı sabit tutularak optimum oranın belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmaya ait sonuçlar **Şekil 5.2**'de görülmektedir. **Şekil 5.2** incelendiğinde yüzde giderim oranları arasında en iyi oranın 5:1 ve 10:1'de olduğu görülmektedir. 5:1 ile 10:1 arasında önemli bir farkın olmamasının nedeni, geniş yüzey alanına sahip Zn-TiO₂ üzerinde 25 mg/L metilen mavisini giderecek ölçüde aktif bölgelerin bulunması düşünülebilir. Ayrıca yakın fotokatalitik verim değerlerine rağmen 10:1 oranının seçilmesinin artan fotokatalizör miktarıyla birlikte aglomerasyon olasılığını da arttıracak unutulmamalıdır [109]. Bu nedenle nanokompozit malzeme için Zn-TiO₂:POSS-CL₈ oranı olarak 5:1 seçildi.



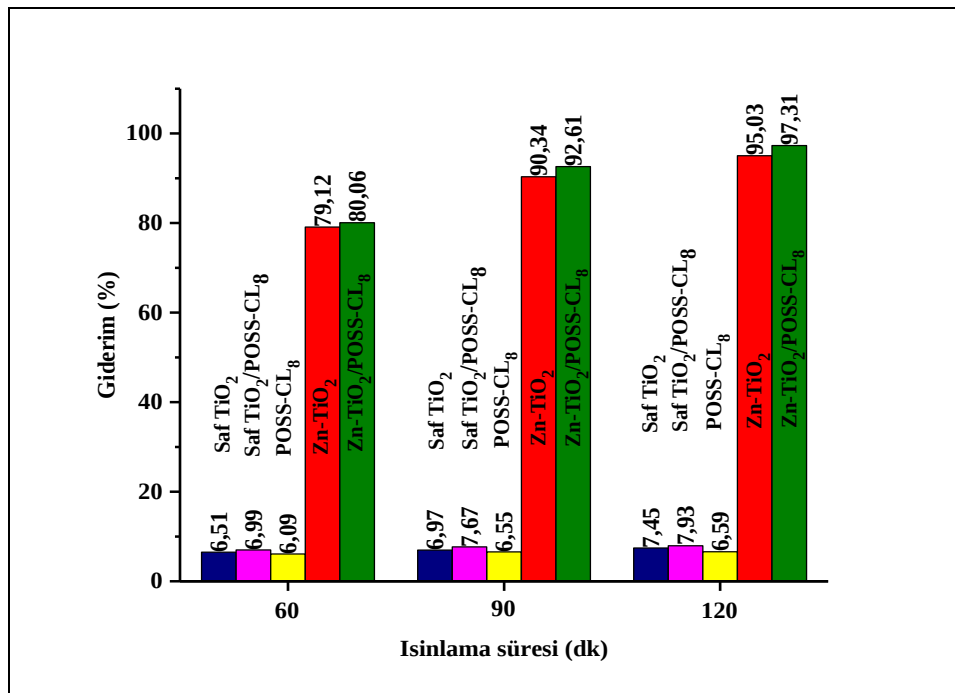
Şekil 5.2 : Zn-TiO₂ ve POSS-CL₈'in farklı oranlarının fotokatalitik aktivite üzerine etkisi.

Tez kapsamında, hazırlanan TiO₂'lerin ve Zn-TiO₂/POSS-CL₈ nanokompozit malzemenin kendi kendini temizleme özelliğini test etmek amacıyla fotokatalitik performansları değerlendirildi. Elde edilen veriler incelendiğinde **Şekil 5.3**'de görüldüğü üzere sentezlenen

bütün fotokatalizörler UV bölgede aktiftir. Zn-TiO₂/POSS-CL₈, 60 dk gibi kısa bir sürede boya kirliliğini %99,02 gibi iyi bir oranda gidermektedir. Fotokatalizörlerin ve POSS-CL₈'in görünür bölgedeki fotokatalitik performansları incelendiğinde ise sadece Zn-TiO₂ ve Zn-TiO₂/POSS-CL₈'ün aktif olduğu görülmektedir.



Şekil 5.3 : Fotokatalizörlerin ve POSS-CL₈'in UV bölgede ki fotokatalitik performanslarına ait grafik (katalizör miktarı:0,01 g, boya derişimi: 25 mg/L, pH=4,3).



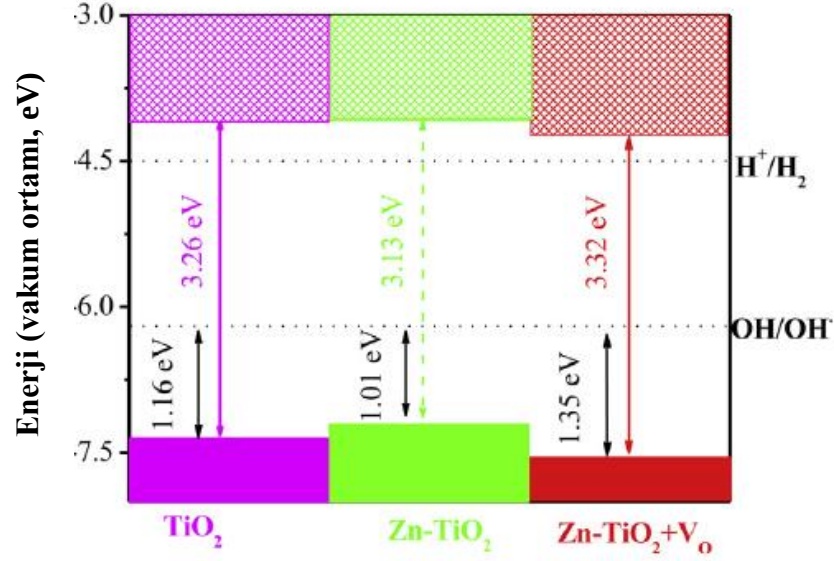
Şekil 5.4 : Fotokatalizörlerin ve POSS-CL₈'in görünür bölgedeki fotokatalitik performanslarına ait grafik (katalizör miktarı:0,01 g, boya derişimi: 25 mg/L, pH=4,3)

Şekil 5.4 incelendiğinde saf TiO_2 ve saf $\text{TiO}_2/\text{POSS-CL}_8$ 'ün görünür bölgede aktif olmadığı görülmektedir. Katkılanan iyonlar veya oksitler, bant boşluk enerjisini değiştirebilir veya foto-indüklenen elektron boşluk çiftinin rekombinasyonunu engelleyici olarak işlev görebilir, böylece fotokatalitik aktiviteyi artırır [110]. Bu sonuç bize TiO_2 yapısına Zn katkılamanın katalizörü görünür bölgede de aktifleştirdiğini ve katkılama işleminin başarılı bir şekilde yapıldığını göstermektedir. Gerek UV ve gerekse görünür bölgede de POSS-CL_8 herhangi bir fotokatalitik aktivite göstermemektedir.

Bilindiği gibi TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesini artırmak ve görünür bölgede aktif kılmak için katyon/anyon aktif yerlerinde düşük düzeylerde yer değişikliği yapacak metal veya ametal katkılama yapılmakta ve böylece metal oksitin yüzeyi kimyasal bağlanmayla modifiye edilmektedir veya aktif yerlerde kusurlar oluşturulmaktadır. TiO_2 'de değerlik ve iletkenlik bandı O 2p-Ti 3d olarak karakterize edilir ve fotoaktivitesi, metal-oksijen bağının kovalent karakterinden etkilenir. Oksijen boşluklarının oluşması için düşük değerlik iyonlu katyonik yerlerin oluşmasına ihtiyaç vardır. TiO_2 ve ZnO 'in her ikisi de Uv ışık altında fotoaktif, fotostabil ve kimyasal olarak kararlıdır. Tezde katkılama için Zn iyonlarının seçilmesinin en büyük nedeni de budur. Katkılanan metal iyonlarının ideal enerji düzeylerine sahip olmaları, elektron yakalamayla TiO_2 'in iletkenlik bandına elektron pompalanması anlamına gelmektedir [111]. XPS analizleri sonucunda belirli Ti^{4+} 'nın Zn^{2+} ile yer değiştirdiğini ve bunun da düşük oksidasyon basamaklarının oluşmasına neden olduğunu açıklamışlardır. Katalizörün kafes yükünün korunması için ideal yollardan bir tanesi oksijen atomlarının kafesten uzaklaşmasıdır. Böylece oksijen boş yerleri oluşur ve kafes pozitif yüklenir.

Tez kapsamında sentezlenen Zn-TiO_2 'in zeta potansiyelinin, tek başına TiO_2 'in zeta potansiyelinden daha pozitif çıkması ve band-boşluk enerjisinin düşmesi bu durumu açıklamaktadır. -OH içerisinde O'nin bağlanma enerjisiyle karşılaştırıldığında oksijen boşluklarının oluşmasıyla bağlanma enerjisinin yavaşça arttığı görülmektedir.

Nair ve diğ. (2017) zeta potansiyelinin Zn katkılanmasıyla daha pozitif değere kaymasını Zn^{2+} iyonlarının TiO_2 NP'lerinin yüzeyinde depolanmasıyla ve Zn^{2+} iyonlarının katalizör yüzeyindeki -OH iyonlarıyla koordine olmalarıyla açıklamışlardır. Zn^{2+} 'nın iyonik çapı (0,71 Å), Ti^{4+} 'nın (0,65 Å) çapından daha büyüktür ve bu durumda Ti-O-Zn bağı, Ti-O-Ti bağından daha iyonik karakterdedir. Bu özellik oksidasyon reaksiyonlarının daha hızlı gerçekleşmesine yol açmaktadır. Sonuç olarak Zn katkılanmasıyla band boşluk enerjisinin düşmesi TiO_2 'in görünür bölgede aktif olmasını sağlamıştır.



Şekil 5.5 : TiO_2 , Zn-TiO_2 ve nötral oksijen boşluklu Zn-TiO_2 'ye ait bant boşluk enerjileri [111].

5.2 Mermer Örneklerine Ait Verilerin Değerlendirilmesi

5.2.1 Mermer örneklerinin kaplama öncesi ve sonrası karakterizasyon verilerinin değerlendirilmesi

XRD analizlerine ait sonuçlar Şekil 4.15'de verilmiştir. Kırınım deseni incelendiğinde kaplama öncesi Afyon beyazı mermer örneğinin kalsit yapıda, Adıyaman light emperador ve Marmara gri mermer örnekleri ise dolomit yapıda olduğu görülmektedir. Kaplama sonrası XRD analizi sonucu elde edilen kırınım deseni (Şekil 4.16) incelendiğinde ise kaplama malzemesinin yapısında bulunan Zn-TiO_2 'nin anataz yapısından kaynaklanan anataz piklerinin ortaya çıktığı görülmektedir. POSS- Cl_8 ise amorf yapıda olduğundan herhangi bir pik vermemektedir. Kaplama sonrası kalsit ve dolomit piklerinin ortaya çıkmaması sadece anataz piklerinin görülmesi kaplama işlemini başarı ile yapıldığını göstermektedir.

SEM ve EDX analizi, Şekil 4.17, 4.18 ve 4.19'da elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde kaplama sonrası mermer örneklerinin yüzeyinde örneklerin orijinalitesini bozacak herhangi bir değişikliğin olmadığı görülmektedir.

Çizelge 5.4 : Mermer örneklerine ait kütlece yüzde element bileşimi.

Element	Kütlece yüzde bileşimi (wt)					
	Adıyaman light emperador		Afyon beyazı		Marmara gri	
	Kaplama öncesi	Kaplama sonrası	Kaplama öncesi	Kaplama sonrası	Kaplama öncesi	Kaplama sonrası
Ca	29,84	25,90	47,10	31,07	38,54	27,64
Mg	13,26	11,57	0,03	0,16	9,68	9,08
C	10,57	7,52	9,17	10,68	7,11	12,55
O	45,99	20,11	43,70	20,11	44,67	18,16
Ti		25,64		27,94		22,41
Zn		0,98		0,96		0,98
Si		8,28		9,17		9,18

Kaplama öncesi ve sonrası mermer örneklerinin kütlece yüzde bileşimine ait sonuçlar **Çizelge 5.4**'de verilmektedir. Çizelge incelendiğinde kaplama öncesi Adıyaman light emperador ve Marmara gri mermer örneklerinin yapısında Ca, Mg, C ve O elementleri bulunurken, Afyon beyazı örneğinin yapısında ise Ca, C ve O elementleri ve az miktarda da Mg elementi bulunmaktadır. XRD analizi sonuçları da EDX sonuçlarıyla örtüşmektedir. XRD analizi sonuçlarında da Adıyaman light emperador ve Marmara gri örneklerinin dolomit, Afyon beyazı örneğinin ise kalsit yapıda olduğu belirlenmiştir. Mermer örneklerinin yapısında bulunan Mg miktarları da bu bilgiyi doğrulamaktadır. Kaplama sonrası mermer örneklerine ait element bileşimleri incelendiğinde ise mermer örneklerinin yapısında Ca, Mg, C ve O elementlerine ek olarak Ti, Zn ve Si elementlerinin bulunduğu tespit edildi. Ti, Zn ve Si elementlerinin kaplama malzemesinin yapısında bulunan Zn-TiO₂/POSS-Cl₄ kaynaklı olduğu söylenebilir. Ayrıca EDX analizi mermer yüzeyler üzerinde yapıldığından yüzeyin kaplama malzemesi ile başarılı bir şekilde kaplandığı görülmektedir.

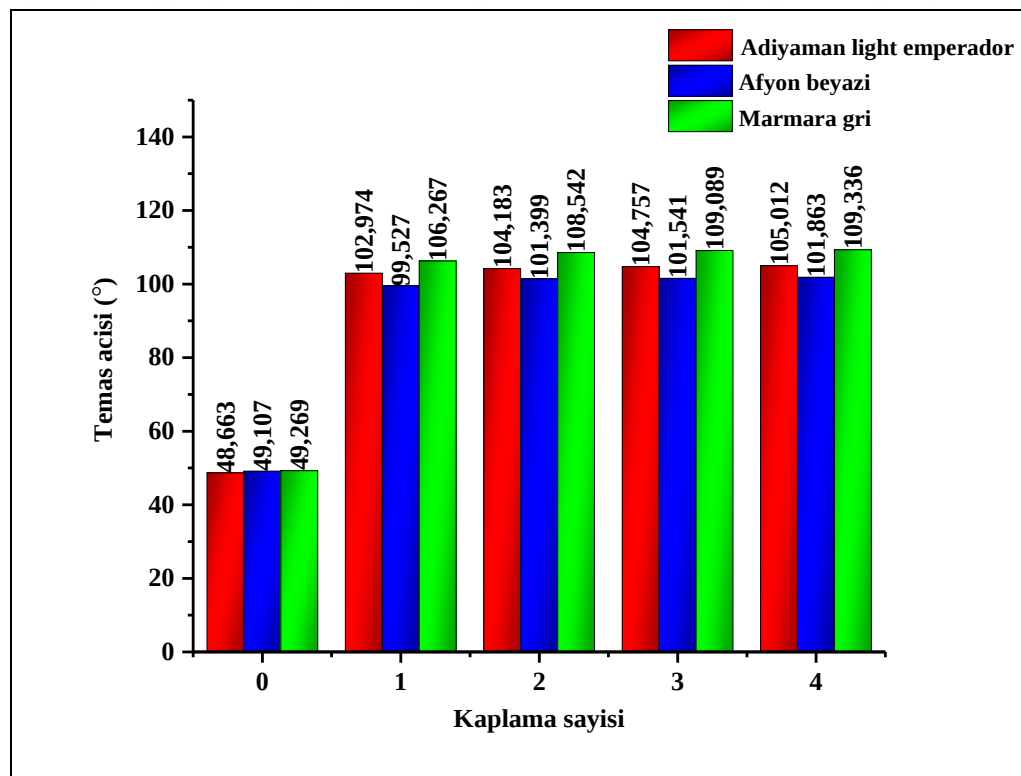
Yüzde porozite ve yüzde su emme (hacimce ve ağırlıkça su emme) miktarlarının belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler **Çizelge 5.5**'de görülmektedir. Çizelge incelendiğinde kaplama sonrasında mermer yüzeylerde hacimce ve ağırlıkça su emme miktarlarında düşüş olduğu yani mermer yüzeylerin hidrofobik özelliğinin arttığı belirlendi.

Çizelge 5.5 : Kaplama öncesi ve sonrası mermer örneklerinin yüzde porozite ve yüzde su emme değerlerindeki değişim miktarları.

		Adıyaman light emperador	Afyon beyazı	Marmara gri
Yüzde değişimi (%)	porozite	-23,23	-10,80	-25,35
Yüzde değişimi (%)	su emme	-23,21	-12,89	-11,59

AFM analize ait görüntüler incelendiğinde (Şekil 4.23, 4.24, 4.25) kaplama öncesi yüzeyinde fazla miktarda çatlak (süreksizlik), pürüzlülük ve zımpara izi olan mermer örneklerinin kaplama sonrası mermer yüzeyi kaynaklı çatlak ve zımpara izlerinin kaybolduğu görülmektedir.

Temas açısını ölçümlerine ait sonuçlar değerlendirildiğinde, kaplama sonrası temas açısı değerinin arttığı görülmektedir. Kaplama malzemesinin yapısında bulunan POSS-CL₈ yüzey serbest enerjisini düşürerek kaplama malzemesinin hidrofobik özelliğini arttırmaktadır. Şekil 5.6 incelendiğinde kaplama öncesi tüm mermer yüzeylerinin hidrofilik özellik gösterdiği kaplama sayısı arttıkça temas açısının artmasıyla birlikte hidrofobik özelliğin arttığı görülmektedir.



Şekil 5.6 : Kaplama sayısının temas açısı üzerine etkisine ait grafik.

Kapiler su adsorpsiyon testi sonuçları, gözenekli yapıda olan mermer örneklerinin su tutma kapasitesini gösteren önemli parametrelerden birisidir [83]. Kaplama varlığında bağıl su tutma kapasitesindeki değişiklikler kaplamanın kalitesini göstermektedir. Tez kapsamında mermer örneklerine uygulanan kapiler su adsorpsiyon testinin **Çizelge 4.13**'de verilen sonuçları incelendiğinde kaplama malzemesinin 30 gün sonunda su tutuma özelliğini gösterdiği görülmektedir.

Kaplama sonrası estetik değişiklikler incelendiğinde kaplama öncesi ve sonrası hem görsel olarak hemde yapılan kolorimetrik analizler kaplamanın mermer yüzeylerin orijinal görüntüsünde herhangi bir değişikliğe yol açmadığını göstermektedir.

Çizelge 5.6 yukarıda verilen karakteristik özellikler dikkate alınarak, farklı literatürlerin karşılaştırılmasını içermektedir.



Çizelge 5.6 : TiO₂ içerikli kaplama malzemelerinin uygulanma şeklini, kaplama sonrası meydana gelen estetik değişiklikleri ve kaplanmış yüzeylerin suya karşı davranışlarını gösteren literatür özetine ait çizelge.

Kaplanan Yüzey Türü	Taş Türü	Uygulanan Kaplama Malzemesi İçeriği, Kristal Boyutu	Yüzeye Uygulama Şekli	Kaplama Sonrası Estetik Değişiklikler	Uygulanan Islanabilirlik Testi	Islanabilirlik Testi Sonuçları (Kaplanmamış yüzeyle karşılaştırmalı olarak)	Referans
Kireç taşı (kalker)	Lecce taşı	TiO ₂ sol (sol jel), 8,32 nm	Sprey	-	Kılcal yükselme Su buharı geçirgenlik	$\Delta CI = -0,55$ $\Delta P = \%-10$	112
	Kırmızı kireç taşı	TiO ₂ sol, - Ticari ürün, -	Fırça	$\Delta E^* = 3,32 \pm 1,57$ $\Delta E^* = 3,29 \pm 1,24$	Temas açısı	^{-a}	113
	Siyah kireç taşı	Ticari ürün, - TiO ₂ sol (sol jel), -		$\Delta E^* = 2,94 \pm 0,94$ $\Delta E^* = 4,34 \pm 0,80$	Temas açısı	^{-a} ^{-a}	
	Lecce taşı	TiO ₂ sol (sol jel), 8,3 nm Ticari ürün	Sprey	$1,85 \leq \Delta E^* \leq 2,61$ $\Delta E^* = 1,06$	Temas açısı Kapiler yükselme Su buharı geçirgenlik Temas açısı Kapiler yükselme Su buharı geçirgenlik	^{-b} $\Delta Q \approx 0, \Delta CI = \%0$ $\%-10 \leq \Delta P \leq \%-7$ ^{-b} $\Delta Q \approx 0, \Delta CI = \%0$ $\Delta P = \%-6$	114
	Traverten	TiO ₂ sol (sol jel), 40-50 nm	Sprey, tek kat kaplama	$\Delta E^* = 1,4$	-	-	115
			Sprey, iki kat kaplama	$\Delta E^* = 2,0$	-	-	
	Traverten	TiO ₂ sol (sol jel), 10-20 nm	Sprey, tek kat kaplama	-	Temas açısı Kılcal yükselme Su adsorpsiyon	$\Delta \theta = \%+32$ $\Delta Q \approx \%0$ $\Delta Q = \%-18$	116
			Sprey, iki kat kaplama	-	Temas açısı Kılcal yükselme Su adsorpsiyon	$\Delta \theta = \%0$ $\Delta Q = \%+13$ $\Delta Q = \%+13$	

Çizelge 5.6 (devam) : TiO₂ içerikli kaplama malzemelerinin uygulanma şeklini, kaplama sonrası meydana gelen estetik değişiklikleri ve kaplanmış yüzeylerin suya karşı davranışlarını gösteren literatür özetine ait çizelge.

Traverten	Ticari ürün, 18 nm	Sprey, tek kat kaplama	$\Delta E^* = 0,4$	Temas açısı Kılcal yükselme Su adsorpsiyon	$\Delta\theta = \%-72$ $\Delta Q = \%-8$ $\Delta Q = \%+28$	117
		Sprey, iki kat kaplama	$\Delta E^* = 0,6$	Temas açısı Kılcal yükselme Su adsorpsiyon	$\Delta\theta = \%-82$ $\Delta Q = \%+8$ $\Delta Q = \%+29$	
Kireç taşı	Ticari ürün, 20 nm	Fırça (az miktarda kaplama malzemesi kullanılarak)	$\Delta E^* = 1,5$	Temas açısı Kılcal yükselme	^{-c} $\Delta Q = \%-87$	118
		Fırça (çok miktarda kaplama malzemesi kullanılarak)	$\Delta E^* = 1,8$	Temas açısı Kılcal yükselme	^{-c} $\Delta Q = \%-91$	
Traverten	TiO ₂ sol (sol jel), 40-50 nm	Sprey, tek kat kaplama	$\Delta E^* = 2,15$	Su adsorpsiyon	$\Delta Q = \%+28$	83
		Sprey, iki kat kaplama	$\Delta E^* = 2,50$	Su adsorpsiyon	$\Delta Q = \%0$	
Fosil beyaz kireç taşı	Ticari ürün, 21 nm	Doygunluğu kadar spreycaplama	$0,66 \leq \Delta E^* \leq 1,59$	Temas açısı Kılcal yükselme	$\%-62 \leq \Delta\theta \leq \%+15$ -	56
	TiO ₂ -SiO ₂ sol, -		$1,72 \leq \Delta E^* \leq 5,92$	Temas açısı Kılcal yükselme	$\%+44 \leq \Delta\theta \leq \%+98$ $\%-97 \leq \Delta TWU \leq \%-96$	
Fosil beyaz kireç taşı	TiO ₂ -SiO ₂ sol, 40-50 nm	Doygunluğa kadar spreycaplama	$2,20 \leq \Delta E^* \leq 4,60$	Temas açısı Kılcal yükselme	$\%+30 \leq \Delta\theta \leq \%+98$ $\%-99 \leq \Delta TWU \leq \%-94$	119
Modika taşı	TiO ₂ sol, 8-10 nm	Fırça	$\Delta E^* = 4,78$	Kılcal yükselme	$\Delta RCI = \%+6$	120
	Yüzeye SiO ₂ uygulaması sonrası TiO ₂ kaplanması		$\Delta E^* = 3,92$	Kılcal yükselme	$\Delta RCI = \%+5$	
Comiso taşı	TiO ₂ sol, 8-10 nm		$\Delta E^* = 3,57$	Kılcal yükselme	$\Delta RCI = \%-3$	

Çizelge 5.6 (devam) : TiO₂ içerikli kaplama malzemelerinin uygulanma şeklini, kaplama sonrası meydana gelen estetik değişiklikleri ve kaplanmış yüzeylerin suya karşı davranışlarını gösteren literatür özetine ait çizelge.

		Yüzeye SiO ₂ uygulaması sonrası TiO ₂ kaplanması		$\Delta E^* = 2,93$	Kılcal yükselme	$\Delta RCI = \% +28$	
	Lecce taşı	TiO ₂ sol, 5-10 nm	Fırça	$2,7 \leq \Delta E^* \leq 2,8$	Kılcal yükselme	$\% -25 \leq \Delta RCI \leq \% -15$	121
	Repede (gözenekli biyoklastikoolitik kireç taşı)	TiO ₂ nanokompozit - TiO ₂ -Ag nanopartikül, -	Fırça	- -	- -	- -	122
Mermer	Beyaz mermer	Ticari ürün, - TiO ₂ sol, -	Fırça	$\Delta E^* = 1,55 \pm 0,85$ $\Delta E^* = 2,12 \pm 0,23$	Temas açısı Temas açısı	$\Delta \theta = \% -54$ $\Delta \theta = \% +56$	113
	Carrara mermeri	Ticari ürün, 20 nm	Fırça (az miktarda kaplama malzemesi kullanılarak) Fırça (çok miktarda kaplama malzemesi kullanılarak)	$\Delta E^* = 1,1$ $\Delta E^* = 1,2$	Temas açısı Kılcal yükselme Temas açısı Kılcal yükselme	$\Delta \theta = \% +163$ $\Delta Q = \% -26$ $\Delta \theta = \% +181$ $\Delta Q = \% -26$	118
	Dionysos ve Thasos mermerleri	TiO ₂ -SiO ₂ sol, 5 nm	Fırça	$\Delta E^* = 3,14 \pm 0,36$	Temas açısı Kılcal yükselme	$\Delta \theta = \% +46$ $\Delta WCA = \% -88$	59
	Mermer	TiO ₂ sol, - TiO ₂ + Ag sol, -	-	$3,36 \leq \Delta E^* \leq 3,79$ $3,03 \leq \Delta E^* \leq 25,08$	- -	- -	123
	Dolomite	Ticari ürün, 21 nm TiO ₂ sol	Sprey	$\Delta E^* = 1,2$ $\Delta E^* = 6,96$	- -	- -	124

^a Kaplanmamış taş yüzeyler analize uygun değildi.

^b Hem kaplanmış hem de kaplanmamış yüzeyler analize uygun değildi.

^c Kaplanmamış yüzeylerin temas açısı 0 olarak kabul edildi.

Tez kapsamında elde edilen veriler ve **Çizelge 5.6**'da verilen literatür verileri değerlendirildiğinde;

✓ Mimari yüzeylerde en çok kullanılan materyaller olması nedeniyle kaplama yapılacak materyal olarak kireç taşı ve mermer seçildiği görülmektedir.

✓ Tez kapsamında da üç farklı bölgeye ait farklı renklerde mermer örnekleri materyal olarak seçilmiştir.

✓ Kaplama malzemesinin uygulanmasında sprej ve fırça ile uygulama en çok tercih edilen yöntemlerdir. Özellikle tarihi eserlere kaplama malzemesi uygulanırken sprej ile uygulamada, sprej ile yüzey arasında temas bulunmadığından daha çok tercih edilmektedir. **Çizelge 5.6** incelendiğinde literatürde mermer yüzeylere ait verilerin sadece tek kat kaplama üzerinden değerlendirildiği görülmektedir. Estetik değişiklikler ve ıslanabilirlik testleri dışında kaplama malzemesinin özelliklerinin incelenmemiştir.

✓ Sprej ile kaplama yönteminde kaplama malzemesi yüzeye daha homojen bir şekilde uygulanabilmektedir. Tez kapsamında da mermer yüzeyler üzerine kaplama malzemesi ve metilen mavisinin uygulanmasında sprej yöntem tercih edildi. Kaplama öncesi ve sonrası temas açısı, kapiler su adsorpsiyon katsayısı ve su penetrasyon katsayısındaki değişim gibi ıslanabilirlik testleri yanında kaplama sonrası estetik değişiklikler, yüzde porozite ve yüzde su emme değerlerindeki değişimler incelenmiştir. Çok katlı kaplamanın temas açısı üzerine etkisi incelendi.

✓ Literatürde mimari ve tarihi yüzeylere uygulanan kaplama malzemeleri incelendiğinde kaplama malzemesine genellikle TiO_2 eklendiğini görmekteyiz. TiO_2 çok yönlü bir malzeme olup fotokatalitik özelliğinin yanında, yapısal malzeme, dış cephe malzemesi, çimento, harç, dış cephe karoları, kaldırım blokları, cam ve PVC kumaş gibi iç döşeme ürünlerinin de uygulanmasını kolaylaştırmaktadır [113]. Kaplama malzemesine hidrofobik özellik kazandırmak için yapısına SiO_2 ve farklı polimerler eklenmektedir. Pinho ve diğ. (2011) Dionysos ve Thasos mermerleri üzerine yaptıkları çalışmada kaplama malzemesi olarak TiO_2 - SiO_2 sol kullandıklarında ΔE^* değerini $3,14 \pm 0,36$ olarak hesaplamışlardır. ΔE^* değerinin 3'ten büyük olması özellikle tarihi eserlerde orjinalitenin bozulduğu anlamına geldiğinden uygun bir kaplama malzemesi değildir. Ayrıca temas açısında %46'lık bir değişim olması kaplama malzemesine SiO_2 eklenmesinin yüzeye hidrofobik özellik kazandırmadığını göstermektedir.

✓ Tez kapsamında nanokompozit kaplama malzemesine fotokatalitik özellik katmak amacıyla Zn-TiO₂ NP'ü kullanıldı. Zn-TiO₂'ye yapısında Si-O bağları içeren POSS-CL₈'nin katılmasıyla Zn-TiO₂'nin fotokatalitik özelliğini kaybetmediği bunun yanında hidrofobik özellik kazandığı belirlendi. Ayrıca kaplama malzemesi uygulanan mermer yüzeylere ait ΔE* değerlerinin 1,35 ile 2,04 arasında değişiyor olması kaplama malzemesinin yüzeyin orijinalitesini değiştirmede anlamına gelmektedir.

5.2.2 Mermer örneklerinin kaplama öncesi ve sonrası fotokatalitik performansının değerlendirilmesi

Zn-TiO₂/POSS-CL₄ nanokompozit kaplama malzemesi ile kaplanan mermer yüzeyler üzerine 25 mg/L metilen mavisi çözeltisi uygulandıktan sonra UV ve görünür bölgede ışınlandı. Işınlama sonrası yapılan ölçümler sonunda hesaplanan dekolorizasyon değerleri **Çizelge 5.7**'de görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde UV bölgede 150. dk da görünür bölgede ise 270. dakika sonunda kirliliğin tamamına yakınının kaybolduğu görülmektedir. Bu sonucu **Şekil 4.35, 4.36, 4.37**'de verilen görüntülerde desteklemektedir.

Çizelge 5.7 : Kaplanmış mermer örneklerinin ışınlama sonrası dekolorizasyon değerleri.

	Dekolorizasyon , % $\bar{x} \pm sd$, n=7	
	UV Bölge, 150 dk	Görünür Bölge, 270 dk
Adıyaman Light Emperador	98,99 $\pm$ 0,96	95,72 $\pm$ 1,09
Afyon Beyazı	99,61 $\pm$ 1,33	96,84 $\pm$ 1,24
Marmara Gri	99,05 $\pm$ 2,02	98,22 $\pm$ 1,25

Fotokatalitik performansın değerlendirilmesi amacıyla dekolorizasyonun yüzdesinin belirlenmesi yanında grafiti testi de yapıldı. Grafiti testi sonunda elde edilen görüntüler **Şekil 4.41** ve **4.42**'de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde kaplanmış mermer yüzeylerine asetat kalemi ile uygulanan sembollerin ışınlama sonrasında hem UV hemde görünür bölgede büyük oranda kaybolduğu görülmektedir.

Çizelge 5.8 : TiO₂ içerikli kaplama malzemelerinin kendi kendini temizleme, kirlilik giderimi ve biyosidal etkinliğini gösteren literatür özetine ait çizelge.

Kaplanan Yüzey Türü	Taş Türü	Uygulanan Kaplama Malzemesi İçeriği	Yüzeye Uygulama Şekli	Kendi kendini temizleme test prosedürü (Boya maddesi, süre)	Dekolorizasyon	Test prosedürü (kirlilik veya biyolojik ajan)	Kirliliğin giderimi/ biyosidal etkinlik	Referans
Kireç taşı (kalker)	Lecce taşı	TiO ₂ sol (sol jel)	Sprey	Metil kırmızısı, 9 saat, UV bölge	%73 ≤ ΔE* ≤ %86	NO _x , 0,6 ppm	Parçalanma=%90	112
	Kırmızı kireç taşı	TiO ₂ sol	Fırça	-	-	-	-	113
		Ticari ürün		-	-	-	-	
	Siyah kireç taşı	Ticari ürün		-	-	-	-	
		TiO ₂ sol (sol jel)		-	-	-	-	
	Lecce taşı	TiO ₂ sol (sol jel)	Sprey	Metil kırmızısı, 6,5 saat, UV bölge	%61 ≤ Δa* ≤ %65	NO _x , 0,6 ppm, 5 L/dk	%82≤Parçalanma≤%90	114
		Ticari ürün			Δa*=%60		Parçalanma=%87	
	Traverten	TiO ₂ sol (sol jel)	Sprey, tek kat kaplama	Rodamin B, 26 saat, UV bölge	Δa*=%62	NO _x , 0,6 ppm, 1,5 L/dk	Parçalanma=%36	115
			Sprey, çok kat kaplama		Δa*=%72		Parçalanma=%52	
	Traverten	TiO ₂ sol (sol jel)	Sprey, tek kat kaplama	-	-	-	-	116
			Sprey, çok kat kaplama	-	-	-	-	
	Traverten	Ticari ürün	Sprey, tek kat kaplama	Rodamin B, 26 saat, UV bölge	Δa*=%79	NO _x , 0,6 ppm, 1,5 L/dk	Parçalanma=%28	117
			Sprey, çok kat kaplama		Δa*=%80		Parçalanma=%38	

Çizelge 5.8 (devam) : TiO₂ içerikli kaplama malzemelerinin kendi kendini temizleme, kirlilik giderimi ve biyosidal etkinliğini gösteren literatür özetine ait çizelge.

Kireç taşı	Ticari ürün	Fırça (az miktarda kaplama malzemesi kullanılarak)	Metilen mavisi, 5 gün, UV bölge	$\Delta E^* = \%58$	<i>Aspergillus niger</i> , 5 gün üretim ve sonunda inceleme	Kolonileşmenin başlaması	118
		Fırça (çok miktarda kaplama malzemesi kullanılarak)		$\Delta E^* = \%66$		Kolonileşmenin başlaması	
Traverten	TiO ₂ sol (sol jel)	Sprey, tek kat kaplama	Rodamin B, 24 saat, UV bölge	$\Delta a^* = \%72$	-	-	83
		Sprey, çok kat kaplama		$\Delta a^* = \%75$	-	-	
Fosil beyaz kireç taşı	Ticari ürün	Doygunluğu kadar spreycaplama	Metilen mavisi, 800+ saat, UV bölge	$\%83 \leq \Delta E^* \leq \%90$	-	-	56
	TiO ₂ -SiO ₂ sol			$\%45 \leq \Delta E^* \leq \%76$	-	-	
Fosil beyaz kireç taşı	TiO ₂ -SiO ₂ sol	Doygunluğu kadar spreycaplama	Metilen mavisi, 1000+ saat	$\%32 \leq \Delta E^* \leq \%79$	-	-	119
Modika taşı	TiO ₂ sol	Fırça	Metil oranj, 18 saat, UV bölge	$\Delta C^* = 0,95$	-	-	120
	Yüzeye SiO ₂ uygulaması sonrası TiO ₂ kaplanması			$\Delta C^* = 0,95$	-	-	

Çizelge 5.8 (devam) : TiO₂ içerikli kaplama malzemelerinin kendi kendini temizleme, kirlilik giderimi ve biyosidal etkinliğini gösteren literatür özetine ait çizelge.

	Comiso taşı	TiO ₂ sol			$\Delta C^*=0,85$	-	-	
		SiO ₂ uygulaması sonrası TiO ₂ kaplanması			$\Delta C^*=0,90$	-	-	
	Lecce taşı	TiO ₂ sol	Fırça	Metil oranj, 12 saat	$\Delta C^*=0,90$	-	-	121
	Repedea (gözenekli biyoklastikoolitik kireç taşı)	TiO ₂ nanokompozit	Fırça	-	-	<i>Escherichia coli</i> , <i>Candida albicans</i>	İnhibisyon bölgesi=12 mm, İnhibisyon bölgesi=12,5 mm	122
		TiO ₂ -Ag nanopartikül		-	-	<i>Escherichia coli</i> , <i>Candida albicans</i>	İnhibisyon bölgesi=13 mm, İnhibisyon bölgesi=15 mm	
Mermer	Beyaz mermer	Ticari ürün	Fırça	Rodamin B, 20 saat, UV bölge	$\Delta a^*=\%63$	-	-	113
		TiO ₂ sol			$\Delta a^*=\%63$	-	-	
	Carrara mermeri	Ticari ürün	Fırça (az miktarda kaplama malzemesi kullanılarak)	Metilen mavisi, 5 gün, UV bölge	$\Delta E^*=\%65$	<i>Aspergillus niger</i> , 5 gün üretim ve sonunda inceleme	Kolonileşme yok	118
			Fırça (çok miktarda kaplama)		$\Delta E^*=\%75$		Kolonileşme yok	

Çizelge 5.8 (devam) : TiO₂ içerikli kaplama malzemelerinin kendi kendini temizleme, kirlilik giderimi ve biyosidal etkinliğini gösteren literatür özetine ait çizelge.

			malzemesi kullanılarak)					
	Dionysos ve Thasos mermerleri	TiO ₂ -SiO ₂ sol	Fırça	Metilen mavisi, , 24 saat, UV bölge	$\Delta E^*=24,26$	UV ışık altında biyofilm parçalanması	$\Delta E^*=20,51$	59
	Mermer	TiO ₂ sol	Fırça	-	-	<i>Stenotrophomonas maltophilia</i>	%0 ≤ canlı bakteri ≤ %55	123
		TiO ₂ + Ag sol		-	-	<i>Micrococcus sp.</i>	%0 ≤ canlı bakteri ≤ %19	
						<i>Stenotrophomonas maltophilia</i>	Canlı bakteri=%0	
						<i>Micrococcus sp.</i>	Canlı bakteri=%0	
	Dolomit	Ticari ürün	Sprey	Metilen mavisi, 800+ saat, UV bölge	$\Delta E^*=\%78$	-	-	124
		TiO ₂ sol			$\Delta E^*=\%84$	-	-	

Çizelge 5.8'de verilen literatürlere ait fotokatalitik ve biyosidal veriler ile tez kapsamında yapılan çalışmalara ait veriler karşılaştırıldığında;

✓ Hazırlanan kaplama malzemesinin fotokatalitik performansının belirlenmesinde kirlilikleri temsil etmek amacıyla metilen mavisi, metil oranj ve Rodamin B boyalarından herhangi birinin seçildiğini görmekteyiz.

✓ Tez kapsamında yapılan çalışmalarımızda kaplama malzememizin fotokatalitik performansını belirlemek amacıyla kirlilik olarak metilen mavisi seçilmiştir.

✓ **Çizelge 5.8** incelendiğinde fotokatalitik çalışmaların sadece UV bölge yapıldığı görülmektedir. TiO_2 'yi görünür bölgede de aktif hale getirmek amacıyla çalışmalar yapılmamıştır. Sadece Ruffolo ve diğ. (2013) yaptıkları çalışmada mermer örneklerini kaplamak amacıyla TiO_2 ile birlikte Ag sol kullanmışlardır. Kullanılan Ag sol, TiO_2 'ye katkılama amaçlı olarak değil biyosidal etki sağlamak amacıyla kullanılmıştır [123].

✓ Çalışmalarımızda mermer örneklerimizi kaplamak üzere hazırladığımız Zn- TiO_2 /POSS- Cl_4 hem UV bölge hemde görünür bölgede aktif bir fotokatalizördür. UV bölgede aktif olduğu bilinen TiO_2 nanopartikülüne Zn katkılanarak görünür bölgede de aktif olması sağlanmıştır. Nanokompozit kaplama malzemesi, UV bölgede 2,5 saat, görünür bölgede ise 4,5 saat gibi kısa sürede üç farklı mermer örneğinde de %100'e yakın fotokatalitik giderim göstermektedir. Literatürler incelendiğinde mermer örnekleri için fotokatalitik çalışmalarda, en kısa ışınlama sürenin 20 saat olduğu bu sürenin 800+ saat'a kadar çıktığını ve bu uzun sürelerle rağmen en fazla giderimin %84 olduğu görülmektedir. Ayrıca literatürde kaplama malzemesine ait fotokatalitik çalışmalar incelendiğinde, kaplama malzemesini tekrar kullanımlar sonucunda fotokatalitik etkisini koruyup korumadığı hakkında herhangi bir çalışma olmadığı görülmektedir. Tez kapsamında yapmış olduğumuz çalışmada nanokompozit kaplama malzemesinin 7 tekrar çalışma sonrasında UV bölgede maksimum %0,77'lik ve görünür bölgede ise maksimum %0,95'lik bir fotokatalitik performans kaybı olduğu belirlenmiştir.

✓ Literatürde kaplama malzemesinin biyosidal etkisini belirlemek amacıyla *Escherichia coli*, *Candida albicans*, *Aspergillus niger*, *Stenotrophomonas maltophilia* ve *Micrococcus sp.* gibi bakteri ve maya türleri kullanılmıştır.

✓ Tez kapsamında kaplama malzemesinin biyosidal etkisini araştırmak amacıyla bakteri olarak *Escherichia coli*, maya türü olarak ise *Candida albicans* seçilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda kaplama malzemesinin biyosidal etki gösterdiği belirlenmiştir.

5.2.3 Yaşlandırma testleri sonuçlarının değerlendirilmesi

Nanokompozit kaplama malzemesinin dış çevre kaynaklı asit yağmurları ve güneş ışığının neden olacağı UV ışığa karşı ne ölçüde dayanıklı olduğu araştırıldı.

Çizelge 5.9 incelendiğinde mermer örneklerinin 60 dk sonunda asit yağmuru kaynaklı kalsiyum kaybı yüzdeleri arasında kaplanmamış örneklerle kaplanmış örnekler arasında önemli farkların olduğu görülmektedir. En fazla kayıp kalsit yapıda olan Afyon beyazı örneğinde olmuştur. Kaplanmamış mermer yüzeyler için atmosfer şartlarında deformasyonun kaçınılmaz olduğu çalışmalar sonunda belirlenmiştir. Hazırladığımız nanokompozit kaplama malzemesinin bu deformasyonu büyük oranda önlediği görülmektedir.

Çizelge 5.9 : Asit yağmurunun sulu ortama geçen kalsiyum yüzdeleri üzerine etkisi.

Asit Yağmurunda Bekleme Süresi, dk	Ortama Geçen Kalsiyum, %, n=3					
	Adıyaman Light Emperador		Afyon Beyazı		Marmara Gri	
	Kaplanmamış	Kaplanmış	Kaplanmamış	Kaplanmış	Kaplanmamış	Kaplanmış
60	7,461	0,012	9,0341	0,019	6,213	0,017

UV ışığın nanokompozit kaplama malzemesinin temas açısı üzerine etkisi araştırılarak 9 saat ışınlama süresi sonunda temas açısında önemli bir değişikliğin olmadığı belirlendi.

■ Sonuç olarak sunulan tez kapsamında;

Mimari ve tarihi yüzeylere kolaylıkla uygulanabilecek kendi kendini temizleme, hidrofobik ve biyosidal özelliklere sahip nanokompozit bir kaplama malzemesi hazırlandı. Nanokompozit kaplama malzemesinin yapısında bulunan fotokatalizör ve polimer sentezlendi ve karakterizasyonları yapıldı. Kaplama malzemesinin uygulanacağı mermer yüzeylerin petografik analizleri yapılarak karakterizasyonları gerçekleştirildi. Kaplama malzemesinin tekrar kullanımlar ve dış ortam etkilerine karşı dayanıklılığı test edildi. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde hazırlanan nanokompozit kaplama malzemesinin mimari ve tarihi yüzeylerin orijinalitesinde hiçbir değişiklik yaratmadan güvenle kullanılabileceği görülmektedir. Tez kapsamında laboratuvar ortamında yapılan

yaşlandırma deneyleri ve kaplamanın dayanıklılığı daha uzun süreler için mutlaka test edilmelidir. İleri ki çalışmalarda değişen sentez koşullarının kaplama malzemesinin özellikleri üzerine etkisi, hazırlanan nanokompozit kaplama malzemesinin farklı yüzeylere uygulanabilirliği ve dış ortam koşulları dikkate alınarak ayları bulan daha uzun süreler için kaplamanın dayanıklılığı ve tekrar kullanılabilirliğinin test edilmesi planlanmaktadır.



KAYNAKLAR

- [1] **Doehne, E. & Price, C.** (2010). *Stone Conservation, An Overview of Current Research*, Los Angeles.: Getty Publications.
- [2] **Cappelletti, G., Fermo, P. & Camiloni, M.** (2015). Smart hybrid coatings for natural stones conservation, *Prog. Org. Coat.* 78, 511-516.
- [3] **Scherer, G. W. & Wheeler, G. S.** (2009). Silicate consolidants for stone, *Key Engineering Materials*, 391, 1–25.
- [4] **Piazzalunga, A., Belis, C., Bernardoni, V., Cazzuli, O., Fermo, P. & Valli, G.** (2011). Estimates of wood burning contribution to PM by the macro-tracer method using tailored emission factors, *Atmos. Environ.* 45, 6642-6649.
- [5] **Avrupa Birliği Resmi Web Sayfası**, <https://ec.europa.eu>.
- [6] **Türer, A., Aktaş Erdem, Y. D. & Şahin Güçhan, N.** (2012). Reverse Engineering Evaluation and Monitoring of Nemrut Monuments, *International Journal of Architectural Heritage*, 6 (4), 373-395.
- [7] **Topal, T., Deniz, B. & Şahin Güçhan, N.** (2015). Decay of Limestone Statues at Mount Nemrut, *International Journal of Architectural Heritage*, 9, 244–264.
- [8] **Acun Özgünler, S.** (2007). Tarihi Yapılarda Kullanılan Volkanik Tüflerin Konservasyonu Üzerine Bir Araştırma: Od Taşı Örneği (Doktora tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [9] **Ocak, Y.** (2007). Mermer Anıt Yüzeylerinin Biyo-bozunur Polimerlerle Korunması (Yüksek lisans tezi). İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [10] **Jefferson, L. U., Netchaev, A. D., Jefcoat, J. A., Windham, A. D., McFarland, F. M., Guo, S., Buchanan, R. K. & Buchanan J. P.** (2015). Preparation and Characterization of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Containing, Titania-Thiol-Ene Composite Photocatalytic Coatings, Emphasizing the Hydrophobic–Hydrophilic Transition, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 12639–12648.
- [11] **Peng, D., Qin, W. & Wu, X.** (2015). A study on resistance to ultraviolet radiation of POSS–TiO₂/epoxy nanocomposites, *Acta Astronautica*, 111, 84-88.
- [12] **Munafo, P., Goffredo, G. B. & Quagliarini, E.** (2015). TiO₂-based nanocoatings for preserving architectural stone surfaces: An overview, *Construction and Building Materials*, 84, 201-218.
- [13] **Tidblad, J., Kucera, V., Ferm, M., Kreislova, K., Bruggerhoff, S., Doytchinov, S. & et al.** (2012). Effects of air pollution on materials and cultural heritage: ICP materials celebrates 25 years of research, *Int. J. Corros.*, 1-16.
- [14] **Belis, C.A., Cancelinha, J., Duane, M., Forcina, V., Pedroni, V., Passarella, R. & et al.** (2011). Sources for PM air pollution in the Po Plain, Italy: I. Critical comparison of methods for estimating biomass burning contributions to benzo(a)pyrene. *Atmos. Environ.*, 45, 7266-7275.

- [15] **Espinosa Marzal, R. M. & Scherer, G. W.** (2008). Crystallization of sodium sulfate salts in limestone. *Environmental Geology*, 56, 605–621.
- [16] **Verges-Belmin, V.** (1994). Pseudomorphism of gypsum after calcite: A new textural feature accounting for the marble sulphation mechanism. *Atmospheric Environment Part A*, 28 (2), 295-304.
- [17] **Siano, S., Giamello, M., Bartoli, L., Mencaglia, A., Parfenov, V., & Salimbeni, R.** (2008). Laser cleaning of stone by different laser pulse duration and wavelength. *Laser Physics*, 18 (1), 27-36.
- [18] **Andreotti, A., Bonaduce, I., Perla Colombini, M., Modugno F. & Ribechini, E.** (2009). A diagnosis of the yellowing of the marble high reliefs and the black decorations in the chapel of the tomb of Saint Anthony (Padua, Italy). *International Journal of Mass Spectrometry*, 284 (1-3), 123-130.
- [19] **Allanbrook, T. & Normandin, K. C.** (2007). The restoration of the Fifth Avenue facades of the Metropolitan Museum of Art. *APT Bulletin*, 38 (4), 45-53.
- [20] **Morasset, E. V., Rizzo, A., Arslanoglu, J., & Wheeler, G.** (2009). Cleaning historic building interiors: The question of residue using Arte Mundit® cleaning paste. In *2009 Architecture Specialty Group Abstracts: AIC Annual Meeting, Conservation 2.0—New Directions*, Los Angeles: May 19–22.
- [21] **Hempel, K.** (1976). An improved method for the vacuum impregnation of stone. *Studies in Conservation*, 21 (1), 40-43.
- [22] **Gauri, K. L., Parks, L., Jaynes, J. & Atlas, R.** (1992). Removal of sulphated-crust from marble using sulphate-reducing bacteria. In *Stone Cleaning and the Nature, Soiling and Decay Mechanisms of Stone: Proceedings of the International Conference Held in Edinburgh, UK: April 14–16*.
- [23] **Konkol, N., McNamara, C., Sembrat, J., Rabinowitz, M. & Mitchell, R.** (2009). Enzymatic decolorization of bacterial pigments from culturally significant marble. *Journal of Cultural Heritage*, 10 (3), 362-366.
- [24] **De Muynck, W., De Belie, N. & Verstraete W.** (2010). Microbial carbonate precipitation in construction materials: A review. *Ecological Engineering*, 36 (2), 118 -136.
- [25] **Toniolo, L., Cappitelli, F., Sorlini, C. & Gulotta, D.** (2008). The biological approach for the removal of black crusts from stone surface of historical monuments. *11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Torun, Poland : September 15–20.
- [26] **Verges-Belmin, V. & Siedel, H.** (2005). Desalination of masonries and monumental sculptures by poulticing: A review. *Restoration of Buildings and Monuments: An International Journal = Bauinstandsetzen und Baudenkmalfpflege: Eine internationale Zeitschrift*, 11, 391-408.

- [27] **Franzen, C., Hoferick, F., Laue, S. & Siedel H.** (2008). Water bath desalination of sandstone objects *11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Torun, Poland : September 15–20.
- [28] **Auras, M.** (2008). Poultices and mortars for salt contaminated masonry and stone objects. *In Salt Weathering on Buildings and Stone Sculptures*, Copenhagen, Denmark : October 22–24.
- [29] **May, E., Webster, A. M., Inkpen, R., Zamarrefio, D., Kuever, J., Rudolph, C., Warscheid, T., Sorlini, C., Cappitelli, F., Zanardini, E., Ranalli, G., Krage, L., Vgenopoulos, A., Katsinis, D., Mello, E. & Malagodi, M.** (2008). The Biobrush Project for bioremediation of heritage stone. *In Heritage Microbiology and Science: Microbes, Monuments and Maritime Materials*, 76–93.
- [30] **Pummer, E.** (2008). Vacuum-circulation-process: Innovative stone conservation. *11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Torun, Poland : September 15–20.
- [31] **Favaro, M., Simon, S., Menichelli, C., Fassina V. & Vigato. P. A.** (2005). The four virtues of the Porta della Carta, Ducal Palace, Venice: Assessment of the state of preservation and re-evaluation of the 1979 restoration, *Studies in Conservation*, 50 (2), 109-127.
- [32] **Nimmrichter, J. & Linke, R.** (2008). Evaluation of hydrophobisation on compact limestone and calcareous tuff with negative result: Case studies of the facades of the Cathedral of Salzburg and Gothic churches in Upper Austri, *11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Torun, Poland : September 15–20.
- [33] **Wheeler, P.A., Misra, R., Cook, R.D. & Morgan, S.E.** (2008). Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Trisilanols as dispersants for titanium oxide nanopowder, *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 2503-2508.
- [34] **Ferreira Pinto, A., Delgado Rodrigues, J., Bracci, S. & Sacchi, B.** (2008). The action of APTES as coupling agent of ethylsilicate for limestone and marble consolidation, *In Stone Consolidation in Cultural Heritage: Research and Practice; Proceedings of the International Symposium*, Lisbon: May 6–7.
- [35] **Eun Kyung, K., Jongok W., Jeong-Jin K., Yong S. K. & Sa D. K.** (2008). TEOS/GPTMS/silica nanoparticle solutions for conservation of Korean heritage stones, *11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Torun, Poland: September 15–20.
- [36] **Mosquera, M. J. & De Los Santos D. M.** (2008). New water-repellent nanomaterial for protecting and consolidating stone, *11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Torun, Poland: September 15–20.
- [37] **Simionescu, B., Olaru, M., Aflori, M., Buruiana, E. C. & Cotofana, C.** (2009). Silsesquioxane-based hybrid nanocomposites of polymethacrylate type with self-assembling properties, *Solid State Phenomena*, 151, 17-23.

- [38] **Barajas, M., Lima, E., Lara, V. H., Negrete, J. V., Barragain, C., Malvaez, C. & Bosch, P.** (2009). Effect of organic and inorganic consolidation agents on Tlaltecuhltli monolith, *Journal of Archaeological Science*, 36 (10), 2244-2252.
- [39] **Kumar, R. & Price, C. A.** (1994). The influence of salts on the hydrolysis and condensation of methyl-trimethoxysilane, In *Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin: Stone Monuments, Methodologies for the Analysis of Weathering and Conservation; Proceedings of the 3rd International Symposium*, Venice: June 22–25.
- [40] **Pinto, A. P. F. & Delgado Rodrigues, J.** (2008). Stone consolidation: The role of treatment procedures, *Journal of Cultural Heritage* 9 (1), 38-53.
- [41] **Cavalletti, R., Lazzarini, L., Marchesini, L. & Marinelli, G.** (1985). A new type of epoxy resin for the structural consolidation of badly decayed Stones, In *Ve Congrès international sur l'altération et la conservation de la Pierre*, Lausanne: September 25–27.
- [42] **Xiaoxia L., Chunchun X., Zise W. & Jing J.** (2008). Preservation effect of modified waterborne epoxy resin emulsion for stone historical relic, *Fushi yu fanghu = Corrosion & Protection*, 29 (8), 451-453.
- [43] **Cardiano, P., Ponterio, R. C., Sergi, S., Lo Schiavo, S. & Piraino, P.** (2005). Epoxy silica polymers as stone conservation materials, *Polymer* 46 (6), 1857-1864.
- [44] **Gnudi, C., Rossi-Manaresi, R. & Nonfarmale, O.** (1979). *Notizie sul restauro della facciata di San Petronio, Report on the Conservation of the Facade of San Petronio*. Italy, Bologna: Ministero per i beni culturali e ambientali, Centro “Cesare Gnudi” per la conservazione delle sculture all aperto.
- [45] **Favaro, M., Mendichi, R., Ossola, F., Simon, S., Tomasin, P. & Vigato, P. A.** (2007). Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments, Part II: Photo-oxidative and salt-induced weathering of acrylicsilicone mixtures, *Polymer Degradation and Stability*, 92 (3), 335-351.
- [46] **Favaro, M., Ossola, F., Tomasin, P., Vigato, P. A., Rossetto, G., El Habra, N. & Casarin, M.** (2008). A novel approach to compatible and durable consolidation of limestone, *11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Torun, Poland : September 15–20.
- [47] **Hong, K. & Zhan, Y.** (2008). Exploring research of biomimetic SiO₂ membranes on surfaces of historic stones, *Fushi yu fanghu = Corrosion & Protection*, 29 (9), 520-522.
- [48] **Piacenti, F., Camaiti, M., Brocchi, T., & Scala, A.** (1993). New developments in perfluorinated protective agents for stone. In *Conservation of Stone and Other Materials: International RILEM/UNESCO Congress “Conservation of Stone and Other Materials: Research—Industry—Media,” held at UNESCO Headquarters*, Paris : June 29–July 1.
- [49] **Theoulakis, P., Stefanis, N. A., Karatasios, I., Kilikoglou, V. & Pilinis, C.** (2008). Performance evaluation of surface coatings against the degradation of stone

monuments caused by the deposition of airborne particulate matter, *11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Torun, Poland : September 15-20.

- [50] **Snethlage, R. & Wendler, E.** (2000). *Chemical conservation of stone structures. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. New York, USA : Wiley VCH.
- [51] **Torrisi, A.** (2008). XPS study of five fluorinated compounds deposited on calcarenite stone, Part II: Aged samples, *Applied Surface Science*, 254 (22), 7127-7136.
- [52] **Gardei, A., Garcia, O., Riedl, M., Vanhellemond, I., Strupi Suput, J., Santarelli, M.-L., Rodriguez-Maribona, I. & Muller, U.** (2008). Performance and durability of a new antigraffiti system for cultural heritage: The EC project GRAFFITAGE, *11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Torun, Poland : September 15-20.
- [53] **Licchelli, M. & Marzolla, S. J.** (2008). Enhanced protection against mural writings by crosslinked fluorinated polymers, *11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Torun, Poland : September 15-20.
- [54] **Simon, S., Shaer, M. and Kaiser, E.** (2006). The salt-laden rock-carved tomb facades in Petra, Jordan: Scientific investigations, *ARCCHIP Workshop ARIADNE 13: Problems of Salts in Masonry; "SALTeXPert"* (with the Getty Conservation Institute), Czech Republic : November 27–December 1.
- [55] **Torgal, F.P. & Jalali, S.** (2011). Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials, *Construction and Building Materials*, 25, 582-590.
- [56] **Pinho, L. & Mosquera, M.J.** (2011). Titania-Silica Nanocomposite Photocatalysts with Application in Stone Self-Cleaning, *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 22851-22862.
- [57] **Scalarone, D., Lazzari, M. & Chiantore, O.** (2012). Acrylic protective coatings modified with titanium dioxide nanoparticles: Comparative study of stability under irradiation, polymer, *Degradation and Stability*, 97, 2136-2142.
- [58] **Colangiuli, D., Calia, A. & Bianco, N.** (2015). Novel multifunctional coatings with photocatalytic and hydrophobic properties for the preservation of the stone building heritage, *Construction and Building Materials*, 63, 189-196.
- [59] **Kapridaki, C. & Pagona M.K.** (2013). "TiO₂-SiO₂-PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection, *Progress in Organic Coatings*, 76, 400-410.
- [60] **Kapridaki, C., Pinho, L., Mosquera, M.J. & Pagona M.K.** (2014). Producing photoactive, transparent and hydrophobic SiO₂-crystalline TiO₂ nanocomposites at ambient conditions with application as self-cleaning coatings, *Applied Catalysis B: Environmental*, 156-157, 416-427.
- [61] **Deng, Q.R. & Xia, X.H.** (2011). Mn-doped TiO₂ nanopowders with remarkable visible light photocatalytic activity, *Materials Letters*, 65, 2051–2054.

- [62] **Zangeneh, H., Zinatizadeh, A. A. L., Habibi, M., Akia, M. & Hasnain Isa, M.** (2015). Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 26, 1-36.
- [63] **Gözmen, B., Kayan, B., Gizir, A. M. & Hesenov, A.** (2009). Oxidative degradations of reactive blue 4 dye by different advanced oxidation methods, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 129-136.
- [64] **Nasirian, M., Bustillo-Lecompte, C. F. & Mehrvar, M.** (2017). Photocatalytic efficiency of Fe₂O₃/TiO₂ for the degradation of typical dyes in textile industries: Effects of calcination temperature and UV-assisted thermal synthesis, *Journal of Environmental Management*, 196, 487-498.
- [65] **El-Shahawi, M. S., Hamza, A., Bashammakh, A.S. & Al-Saggaf, W.T.** (2010). An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants, *Talanta*, 80, 1587–1597.
- [66] **Chen, X. & Mao, S.S.** (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.*, 107, 2891–2959.
- [67] **Rauf, M.A., Meetani, M.A. & Hisaindee S.** (2011). An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals, *Desalination*, 276, 13–27.
- [68] **Wei Kuo, S. & Chih Chang, F.** (2011). POSS related polymer nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, 36, 1649-1696.
- [69] **Zhou, H., Yea, Q. & Xu, J.** (2017). Polyhedral oligomeric silsesquioxane-based hybrid materials and their applications, *Mater. Chem. Front.*, 1, 212-230.
- [70] **Li, X., Mao, H., Liu, Y., Nie, M. & Wang, Q.** (2017). Compatibilization of polyhedral oligomeric silsesquioxane for polypropylene–titanium dioxide composites and effect of the processing temperature, *J. Appl. Polym. Sci.*, 134, 1-9.
- [71] **Rezaeia, S., Seyfia, J., Hejazib, I., Mohammad, S., Hossein, D. & Khonakdar, A.** (2017). POSS fernlike structure as a support for TiO₂ nanoparticles in fabrication of superhydrophobic polymer-based nanocomposites surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 520, 514–521.
- [72] **Ramesh, S., Soo Kim, H., Sivasamy, A. & Kim, J.H.** (2018). Synthesis of Octa(maleimidophenyl) silsesquioxane–SiO₂/TiO₂ Hybrid Nanocomposites: Adsorption Behavior for the Removal of an Organic Methylene Blue Dye and Antimicrobial Activity against Pathogens, *Polymer Plastic Technology and Engineering*, 57, 3185-3195.
- [73] **Godnjavec, J., Znoj, B., Veronovski, N. & Venturini P.** (2012). Polyhedral oligomeric silsesquioxanes as titanium dioxide surface modifiers for transparent acrylic UV blocking hybrid coating, *Progress in Organic Coating*, 74, 654-659.

- [74] **Li, J., Xie, B., Xia K., Zhao, C., Li, Y. & Hu, S.** (2018). Enhanced PL and EL properties of Alq3/nano-TiO₂ with the modification of 8-vinyl POSS, *Optical Materials*, 78, 279-284.
- [75] **Tran A. T., Frechette, M., David, E., Veillette, R. & Moraille, P.** (2018). Effect of POSS-grafted titanium dioxide on the electrical and thermal properties of LDPE/TiO₂ polymer nanocomposite, *J. Appl. Polym. Sci.*, 135, 46095.
- [76] **Lee, A., Xiao, J. & Feher, F.J.** (2005). New Approach in the Synthesis of Hybrid Polymers Grafted with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane and Their Physical and Viscoelastic Properties, *Macromolecules*, 38, 438-444.
- [77] **Tan, E.G.Y., Oha, P.C., Laua, K.K. & Lowb, S.C.** (2019). Dispersion of Titanium(IV) Oxide Nanoparticles in Mixed Matrix Membrane Using Octaisobutyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane for Enhanced CO₂/CH₄ Separation Performance, *Chinese J. Polym. Sci.*, 37, 654–663.
- [78] **Ghanbari, H., De Mel, A. & Seifalian, A.M.** (2011). Cardiovascular application of polyhedral oligomeric silsesquioxane nanomaterials: a glimpse into prospective horizons, *International Journal of Nanomedicine*, 6, 775–786.
- [79] **Yahyaei, H., Mohseni, M., Ghanbari, H. & Messori, M.** (2016). Synthesis and characterization of polyhedral oligomeric titanized silsesquioxane: A new biocompatible cage like molecule for biomedical application, *Material Science and Engineering*, C61, 293-300.
- [80] **Kang, T., Tang, L. & Qu, J.** (2018). Preparation and Properties of High Hardness Ultraviolet Curable Polyethylene Terephthalates Surface Coatings Modified with Octavinyl-Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, *Coatings* 2018, 8, 411-424.
- [81] **Foorginezhad, S. & Zerafat, M.** (2019). Fabrication of superhydrophobic coatings with self-cleaning properties on cotton fabric based on Octa vinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane/polydimethylsiloxane (OV-POSS/PDMS) nanocomposite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 540, 78–87.
- [82] **Scalarone, D., Larazzi, M. & Chiantore, O.** (2012). Acrylic, protective coating modified with titanium dioxide nanoparticles: Comparative study of stability under irradiation, *Polymer Degradation and Stability*, 97, 2136-2142.
- [83] **Munafò, P., Quagliarini, E., Goffredo, G. B., Bondioli, F. & Licciulli, A.** (2014). Durability of nano-engineered TiO₂ self cleaning treatments on limestone, *Construction and Building Materials*, 65, 218-231.
- [84] **Munafò, P., Goffredo, G. B. & Quagliarini, E.** (2015). TiO₂ based nanocoatings for preserving architectural stone surfaces: An Overview, *Construction and Building Materials*, 84, 201-218.
- [85] **Dequn P., Wei Q. & Xiaohong Wu.** (2015). A study on resistance to ultraviolet radiation, of POSS-TiO₂ /epoxy nanocomposites, *Acta Astronautica*, 111, 84-88.
- [86] **UNI EN 15802.** (2010). *Conservation of cultural property – Test methods– Determination of static contact angle*, UNI Ente Nazionale Italiano di Unificazione.

- [87] **PubChem**. Erişim: 26 Mart 2005, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/methylene_blue.
- [88] **United States Environmental Protection Agency**. <https://www.epa.gov/acidrain/what-acid-rain>.
- [89] **Aziz, F. & Ismail, A.F.** (2015). Spray coating methods for polymer solar cells fabrication: A review. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39, 416-425.
- [90] **Gültek, A.** (2010). Synthesis and characterization of hybrid congo red from chloro-functionalized silsesquioxanes, *Turk J. Chem.*, 34, 437-445.
- [91] **Elumalai, V. & Sangeetha, D.** (2018). Anion exchange composite membrane based on octa quaternary ammonium Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane for alkaline fuel cells, *Journal of Power Sources*, 375, 412-420.
- [92] **Ismail, A. A. & Bahnemann, D. W.** (2011). Mesoporous titania photocatalysts: preparation, characterization and reaction mechanisms, *J. Mater. Chem.* 21, 11686-11707.
- [93] **Seul-Yi, L. & Soo-Jin, P.** (2013). TiO₂ photocatalyst for water treatment applications, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 1761–1769.
- [94] **Abou-Gamra, Z. M. & Ahmed, M. A.** (2016). Synthesis of mesoporous TiO₂–curcumin nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue dye, *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*, 160, 134-141.
- [95] **Fernandez-Ibanez, P., Blanco, J., Malato, S. & De Las Nieves, F. J.** (2003). Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis, *Water Res.* 37, 3180-3188.
- [96] **Imae, T., Muto, K. & Ikeda, S.** (1991). The pH dependence of dispersion of TiO₂ particles in aqueous surfactant solutions, *Colloid Polym. Sci.* 269, 43-48.
- [97] **Mandzy, N., Grulke, E. & Druffel, T.** (2005). Breakage of TiO₂ agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions, *Powder Technol.* 160, 121-126.
- [98] **Kahraman, M.** (2011). Proteinlerin Yüzeyde Zenginleştirilmiş Raman Saçılmasıyla Tayini İçin Yeni Yöntemlerin Geliştirilmesi (Doktora tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [99] **Xu, F., Li, D., Zhang, Q., Zhang, H. & Xu, J.** (2012). Effects of addition of colloidal silica particles on TEOS-based stone protection using n-octylamine as a catalyst, *Progress in Organic Coatings*, 75, 429-434.
- [100] **Souza, F. & Bragança, S. R.** (2013). Thermogravimetric analysis of limestones with different contents of MgO and microstructural characterization in oxy-combustion, *Thermochimica Acta*, 561, 19-25.
- [101] **UNI EN 15801**. (2010) (English/Italian): Conservation of cultural property – Test methods-Determination of water absorption by capillarity.
- [102] **UNI EN 15886**. (2010) (English/Italian): Conservation of cultural property – Test methods-Colour measurement of surfaces.

- [103] **Gurr, J. R., Wang, A., Chen, C. H. & Yan, Kun.** (2005). Ultrafine Titanium Dioxide Particles in the Absence of Photoactivation Can Induce Oxidative Damage to Human Bronchial Epithelial Cells. *Toxicology*, 213 (1–2), 66–73.
- [104] **Zhang, X., Zhou, G., Xu, J., Bai, G. & Wang, L.** (2010). Synthesis and photocatalytic activity of co-doped mesoporous TiO₂ on Brij98/CTAB composite surfactant template, *J. Solid State Chem.*, 183, 1394-1399.
- [105] **Khaki, M. R. D., Shafeeyan, M. S., Raman, A. A. A. & Wan Daud, W. M. A.** (2017). Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation- A review, *Journal of Environmental Management*, 198, 78-94.
- [106] **Sreedhar, M., Neelakanta, R., Venkata Reddy, C., Shim, J. & Brijitta, J.** (2018). Highly photostable Zn-doped TiO₂ thin film nanostructures for enhanced dye degradation deposited by sputtering method, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 85, 113-121.
- [107] **Çağlar Yılmaz, H., Akgeyik E., Bougarrani, S., El Azzouzi, M. & Erdemoğlu, S.** (2020). Photocatalytic degradation of amoxicillin using Co-doped TiO₂ synthesized by reflux method and monitoring of degradation products by LC–MS/MS, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 41, 414-425.
- [108] **Khan, S. A., Arshad, Z., Shahid, S., Arshad, I., Rizwan, K., Sher, M. & Fatima, U.** (2019). Synthesis of TiO₂/Graphene oxide nanocomposites for their enhanced photocatalytic activity against methylene blue dye and ciprofloxacin, *Composites Part B*, 175, 107-120.
- [109] **Akpan, U. G. & Hameed, B. H.** (2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 170, 520-529.
- [110] **Liu, G., Zhang, X., Xu, Y., Niu, X., Zheng, L. & Ding, X.** (2005). The preparation of Zn²⁺-doped TiO₂ nanoparticles by sol–gel and solid phase reaction methods respectively and their photocatalytic activities, *Chemosphere*, 59, 1367-1371.
- [111] **Nair, R.G., Mazumdar, S., Modak, B., Babat, R., Ayyub, P. & Bhattacharyya K.** (2017). The role of surface O-vacancies in the photocatalytic oxidation of methylene blue by Zn-doped TiO₂: A mechanistic approach, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 345, 36-53.
- [112] **Potenza, G., Licciulli A., Diso, D., Franza, S., Calia, A. & Lettieri, M.** (2007). Surface engineering on natural stone through TiO₂ photocatalytic coating. In: Baglioni P, Cassar L, (Ed.). Int RILEM Symp Photocatal Environ Constr Mater., (pp. 315-322). İtalya : Florence, October 8-9.
- [113] **Luvidi, L., Laguzzi, G., Gallese, F., Mecchi, A. M. & Sidoti, G.** (2010). Application of TiO₂ based coatings on stone surfaces of interest in the field of cultural heritage. In: Ferrari A, (Ed), 4th Int Congr Sci Technol Safeguard Cult Herit Mediterr Basin, (pp. 495-500). İtalya : Napoli, December 6-8.
- [114] **Licciulli, A., Calia, A., Lettieri, M., Diso, D., Masieri, M. & Franza, S.** (2011). Photocatalytic TiO₂ coatings on limestone, *J Sol-Gel Sci Technol*, 60, 437-444.

- [115] **Quagliarini, E., Bondioli, F., Goffredo, G. B., Licciulli, A. & Munafo, P.** (2012). Smart surfaces for Architectural Heritage: preliminary results about the application of TiO₂-based coatings on travertine, *J Cult Herit*, 13, 204-209.
- [116] **Quagliarina, E., Bondiolib, F., Goffredoa, G. B., Licciulli, A. & Munafò, P.** (2013). Self-cleaning materials on Architectural Heritage: Compatibility of photo-induced hydrophilicity of TiO₂ coatings on stone surfaces, *Journal of Cultural Heritage*, 14, 1-7.
- [117] **Quagliarini, E., Bondioli, F., Goffredo, G. B., Cordoni, C. & Munafo, P.** (2012). Self-cleaning and de-polluting stone surfaces: TiO₂ nanoparticles for limestone. *Constr Build Mater*, 37, 51-57.
- [118] **La Russa, M.F., Ruffolo, S.A., Rovella, N., Belfiore, C. M., Palermo, A. M., Guzzi, M.T.** (2012). Multifunctional TiO₂ coatings for Cultural Heritage, *Prog Org Coat*, 74, 186-191.
- [119] **Pinho, L. & Mosquera, M. J.** (2013). Photocatalytic activity of TiO₂-SiO₂ nanocomposites applied to buildings: influence of particle size and loading, *Appl Catal B Environ* 34-135, 205-221.
- [120] **Bergamonti, L., Alfieri, I., Lorenzi, A., Montenero, A., Predieri, G. & Barone, G.** (2013). Nanocrystalline TiO₂ by sol-gel: characterisation and photocatalytic activity on Modica and Comiso Stones, *Appl Surf Sci*, 282, 165-173.
- [121] **Bergamonti, L., Alfieri, I., Franzo, M., Lorenzi, A., Montenero, A. & Predieri, G.** (2014). Synthesis and characterization of nanocrystalline TiO₂ with application as photoactive coating on Stones, *Environ Sci Pollut Res*, 21, 13264-13277.
- [122] **Aflori, M., Simionescu, B., Bordianu, I. E., Sacarescu, L., Varganici, C. D. & Doroftei, F.** (2013). Silsesquioxane-based hybrid nanocomposites with methacrylate units containing titania and/or silver nanoparticles as antibacterial/antifungal coatings for monumental Stones, *Mater Sci Eng B*, 178, 1339-1346.
- [123] **Ruffolo, S. A., Macchia, A., La Russa, M. F., Mazza, L., Urzi, C. & De Leo, F.** (2013). Marine antifouling for underwater archaeological sites: TiO₂ and Ag-doped TiO₂, *Int J Photoenergy*, 2013, 1-6.
- [124] **Pinho, L., Elhaddad, F., Facio, D. S. & Mosquera, M. J.** (2013). A novel TiO₂-SiO₂ nanocomposite converts a very friable stone into a self-cleaning building material, *Appl Surf Sci*, 275, 389-396.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Hatice ÇAĞLAR YILMAZ
Doğum Tarihi ve Yeri : 24.03.1983 MALATYA
E-posta : hatice.caglar@inonu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2007, İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2012, İnönü Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya Anabilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM:

- 2011-2019 Araştırma Görevlisi İnönü Üniversitesi Eczacılık Fakültesi

GÖREV ALDIĞI PROJELER

1. Soğuk Algınlığı Ve Öksürük Tedavisinde Kullanılan Şuruplardaki Aktif Maddelerin HPLC Metoduyla Tayin Edilmesi, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Araştırmacı:ÇAĞLAR HATİCE, , 17/09/2010 - 01/04/2013 (ULUSAL).
2. The use of photolysis and photocatalysis technology to remove veterinary drugs from water, TÜBİTAK PROJESİ, Yürütücü:ERDEMOĞLU SEMA,Araştırmacı:ÇAĞLAR YILMAZ HATİCE,Araştırmacı:Akgeyik Emrah, , 14/05/2015 - 15/05/2017 (ULUSLARARASI).
3. Bazı Antiviral İlaçların İntestinal Permeabiliteleri ve Dozaj Formlarından Tayini İçin Ters Faz Sıvı Kromatografik Metodun Geliştirilmesi, TÜBİTAK PROJESİ, Bursiyer:ÇAĞLAR HATİCE, , 01/06/2012 - 01/01/2015 (ULUSAL).

ULUSLARARASI HAKEMLİ DERGİLERDE YAYIMLANAN MAKALELER

1. Atalay, S., Erdemoğlu, S., Kolat, V. S., İzgi, T., Akgeyik, E., Çağlar Yılmaz, H., Kaya, H. & Atalay, F. (2020). A Rapid Response Humidity Sensor for Monitoring Human Respiration with TiO₂-Based Nanotubes as a Sensing Layer. Journal of Electronic Materials.
2. Çağlar Yılmaz, H., Akgeyik, E., Bougarrani S., El Azzouzi & M., Erdemoğlu, S. (2019). Photocatalytic degradation of amoxicillin using Co-doped TiO₂ synthesized

by reflux method and monitoring of degradation products by LC–MS/MS. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1-12., Doi: 10.1080/01932691.2019.1583576.

3. **Kaynak, M. S., Büyüktuncel, S. E., Çağlar H. & ŞAHİN, S.** (2015). Determination of Regional Intestinal Permeability of Diclofenac and Metoprolol Using a Newly-Developed and Validated High Performance Liquid Chromatographic Method. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 14(1), 163, Doi: 10.4314/tjpr.v14i1.23.
4. **Çağlar H. & Büyüktuncel S. E.** (2014). HPLC Method Development and Validation: Simultaneous Determination of Active Ingredients in Cough and Cold Pharmaceuticals. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 6(10), 421-428.

BİLDİRİLER

1. **Çağlar Yılmaz, H., Erdemoğlu, S., Akgeyik, E., El Azzouzi M.** (2017). Photocatalytic Degradation of Amoxicillin by Cobalt-Doped Nano TiO₂. 3rd International Congress on Environmental Researches and Technology (Özet Bildiri/Sözlü Sunum).
2. **İlhan, C., Çağlar Yılmaz, H., Akgeyik, E. & Erdemoğlu, S.** (2018). Chromatographic monitoring of photocatalytic degradation of humic acid with S doped TiO₂. 18th INTERNATIONAL CHROMATOGRAPHY CONGRESS, 93-95. (Tam Metin Bildiri/Poster).
3. **Çağlar Yılmaz H., Mumcu, T., Asiltürk, M. & Erdemoğlu, S.** (2014). Photocatalytic Degradation of Atrazine With Mn Doped TiO₂. 9th Aegean Analytical Chemistry Days (Özet Bildiri/Poster).
4. **Çağlar Yılmaz, H. & Büyüktuncel S. E.** (2013). Simultaneous Determination and Validation of a HPLC Method For Some Active Ingredients in Cough and Cold Pharmaceuticals. 6th ANALYTICAL CHEMISTRY BLACK SEA BASIN CONFERENCE (Özet Bildiri/Poster).
5. **Çağlar Yılmaz, H. & Büyüktuncel, S. E.** (2012). HPLC Method Development and Validation: Simultaneous Determination of Pseudoephedrine hydrochloride, Pheniramine Maleate, Acetaminophen, Guaifenesin, Pyrilamine Maleate, Chlorpheniramine Maleate, Triprolidine Hydrochloride, Dextromethorphan hydrobromide, Diphenhydramine hydrochloride in Cough and Cold Pharmaceuticals. 8th Aegean Analytical Chemistry Days (Özet Bildiri/Poster).
6. **Çağlar Yılmaz H., Kaynak M. S., Büyüktuncel, S. E. & Şahin, S.** (2011). Determination Of Permeability Of Diclofenac Sodium In The In-Situ Intestinal Perfusion Preparation. International Symposium On Drug Research Development (Özet Bildiri/Poster).
7. **Çağlar, H., Büyüktuncel, S. E., Kaynak, M. S. & Şahin S.** (2009). HPLC Method Development and ValidatIon: Simultaneous Determination of Diclofenac, Metoprolol and phenol red in Biological Matrix for Intestinal Perfusion Studies. 3rd BBBB-Bosphorus International Conference On Pharmaceutical Science (Tam Metin Bildiri/Poster).

8. **Çağlar Yılmaz, H. & Büyüktuncel, S. E.** (2013). Öksürük ve Soğuk Algınlığı Şuruplarında Psödoefedrin Hidroklorür, Feniramin Maleat, Asetaminofen, Guaifenesin, Pirilamin Maleat, Klorfeniramin Maleat, Triprolidin Hidroklorür, Dekstrometorfan Hidrobromür ve Difenhidramin Hidroklorürün HPLC Yöntemiyle Eş Zamanlı Tayini. Kromatografi 2013 (Özet Bildiri/Poster).

SERTİFİKALAR

1. ICP-MS Kütle Spektrometresi Cihazı Kullanıcı Eğitimi, Thermo Scientific Marka ICP-MS Kütle Spektrometresi Cihazı Kullanıcı Eğitimi, İnönü Üniversitesi, Sertifika, 29.07.2018 -31.07.2018.
2. ICP-OES Optik Emisyon Spektrometresi Cihazı Kullanıcı Eğitimi, Thermo Scientific Marka ICP-OES Optik Emisyon Spektrometresi Cihazı Kullanıcı Eğitimi, İnönü Üniversitesi, Sertifika, 22.07.2018 -23.07.2018.
3. Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi Cihazı Kullanıcı Eğitimi, Thermo Scientific Marka İCE3300 Model Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi Cihazı Kullanıcı Eğitimi, İnönü Üniversitesi, Sertifika, 16.07.2018 -18.07.2018.
4. Agilent 6460 LC-MS/MS Cihazı Yazılım, Donanım ve Kullanıcı Eğitimi, Agilent 6460 LC-MS/MS Cihazı Yazılım, Donanım ve Kullanıcı Eğitimi, İnönü Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Sertifika, 29.11.2016 -01.12.2016.
5. Çok Boyutlu HPLC Sistemi Eğitimi, Thermo Scientific Marka Çok Boyutlu HPLC Sistemi Eğitimi, İnönü Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Sertifika, 30.09.2016 - 30.09.2016.
6. HPLC Analiz Yöntemleri ve Uygulamaları Eğitimi, Sem Laboratuvar Cihazları HPLC Analiz Yöntemleri ve Uygulamaları Eğitimi, İnönü Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Sertifika, 30.08.2016 -30.08.2016.
7. TÜBİTAK 1001 Projesi Hazırlama Eğitimi, TÜBİTAK-BİDEB 2237-Proje Etkinlikleri Destekleme Programı TÜBİTAK 1001 Projesi Hazırlama Eğitimi, Mavi Göl Otel, Sertifika, 02.05.2014 -04.05.2014.
8. HPLC Tekniği ve Uygulamaları, HPLC Tekniği ve Uygulamaları Eğitimi, İnönü Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Sertifika, 27.05.2013 -31.05.2013.
9. Yüzey Analiz Teknikleri ve Uygulamaları Seminerleri, Yüzey Analiz Teknikleri ve Uygulamaları Seminerleri, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi, Sertifika, 14.04.2013 -14.04.2013.

KURS

1. Deney Hayvanları Kullanım Sertifikası, İnönü Üniversitesi Tıp Fakültesi Deney Hayvanları Etik Kurulu Tarafından Düzenlenmiş Olan Laboratuvar Hayvanları Kursu, İnönü Üniversitesi Deney Hayvanları Araştırma ve Uygulama Merkezi, Kurs, 2010.