

TARİHİ MERMER YÜZEYLERİN BİYO-BOZUNUR POLİMERLER İLE KORUNMASI

Yılmaz OCAK, Aysun SOFUOĞLU^(*), Funda TIHMINLIOĞLU, Hasan BÖKE

¹ İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Programı, Urla/İZMİR

ÖZET

Kükürt dioksit gazı (SO₂) su veya su buharı varlığında mermerin yapısını oluşturan kalsit kristalleri ile (CaCO₃) reaksiyona girerek alçı taşı (CaSO₄.2H₂O) oluşturmaktadır. Alçı taşı mermerlerin erozyonunu hızlandırmakta ve kabuklanarak dökülmesine yol açmaktadır. Bu çalışmada mermer yüzeylerinin biyo-bozunur polimerler ile kaplanarak hava kirliliğinden korunması amaçlanmıştır. Çalışmada poli-L-laktid (PLA), polihidroksibütrat (PHB) polimerlerinin, koruma potansiyeli ve bu potansiyelin kalınlıkla değişimi araştırılmıştır. Mermer tabletler bu polimerlerle değişik kalınlıklarda kaplanarak neme doymuş SO₂ gazına laboratuvar ortamında kurulmuş reaktörde maruz bırakılmışlardır. Reaktörde mermer yüzeylerinde oluşan alçı taşının miktarları iyon kromatografi (IC) ile belirlenmiştir. Yüzey morfolojilerindeki değişimler ve oluşan alçı taşı ise Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) kullanılarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmanın sonucunda, PLA ve PHB biyo-bozunur polimerleri mermer yüzeylerinde alçı taşı oluşumunu azaltarak korumada kullanılabileceklerini göstermişlerdir. Kaplama kalınlığında etkin bir parametre olacağı kısa süreli deney sonuçlarında gözlenmiştir.

ABSTRACT

In the presence of water or water vapor, sulphure dioxide (SO₂) reacts with marble (CaCO₃) and causes the formation of gypsum (CaSO₄.2H₂O). Gypsum formation accelerates the deformation of marble surfaces and causes the loss of marble. The objective of this study is to investigate the protection potential of the marble surfaces from the negative effect of air pollution by coating the marble surfaces with biopolymer. Furthermore, the effect of coating thickness were also studied. Marble plates surfaces were coated with two biopolymer and two different thickness in coating and replaced in the reactor which was saturated water and SO₂ gas. Later, the formation of gypsum was monitored and the formed amounts of gypsum were measured by using Ion chromatography. The change in the surface morphologies was determined by Scanning Electron Microscope. The results showed that PLA and PHB biopolymers inhibited the SO₂-marble reaction and decreased gypsum formation. Therefore, they have the potential to use in the protection of natural stones. The thickness showed slight difference in the protection of the marble surfaces in the short time trial.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

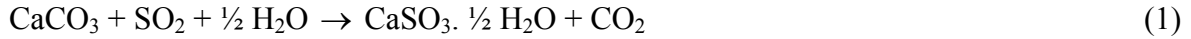
Hava kirliliği, SO₂, Mermer, Doğal Taşlar, Jipsüm

* aysunsofuoglu@iyte.edu.tr

GİRİŞ

Nüfus artışı ve ihtiyaçların hızlı bir şekilde karşılanması isteği sanayinin gelişimini ve bunun doğal sonucu olarak fosil yakıtların tüketimini artırmıştır. Sonuçta ise hava kirliliği problemi ortaya çıkmış ve yüksek seviyelere ulaşmıştır.

Mermer gibi doğal taşların yüzeylerinde meydana gelen bozunmaların nedeni yine bir hava kirleticisi olarak ifade edilen ve kükürt içeren fosil yakıtların yakılması sonucu atmosfere atılan kükürt dioksit (SO₂) gazıdır. Kükürt dioksit gazı, mermeri oluşturan kalsit (CaCO₃) kristalleri ile nemli ortamda reaksiyona girerek kalsiyum sülfid hemihidrat'ı (CaSO₃ · ½ H₂O) oluşturmaktadır (Eşitlik 1) (Elfving vd., 1994; Böke vd., 1999). Oluşan bu ürün suyun varlığında oksijen ile reaksiyona girerek alçıtaşına (CaSO₄ · 2 H₂O) dönüşmektedir (Eşitlik 2) (Elfving vd., 1994; Böke vd., 1999). Alçı taşının çözünürlüğünün kalsit mineralinden daha büyük olması nedeniyle mermerin yağmur suyuna maruz kaldığı ortamlarda daha hızlı aşınmasına ve yağmura karşı korunan ortamlarda ise mermerin kabuklanmasına neden olmaktadır ((Elfving vd., 1994; Böke vd., 1999; Gauri ve Bandyopadhyay, 1999).



Bu reaksiyonu durdurmak veya etkisini azaltmak için yapılan koruma çalışmalarının başında, mermer yüzeylerini sentetik polimerlerle kaplayarak korumak gelmektedir. Fakat polimerlerin SO₂'yi yüksek oranda absorplaması ve su buharını kaplanan yüzeyin altında depolaması sonucunda bozulmalarda azalma değil, artış gözlenmiştir (Gauri vd., 1973). Yeniden uygulama sırasında da mekanik yollarla yüzeyden giderim gerektirdiğinden ekstra bozunmaya sebep olmaktadır. İkinci metod ise karbonat solüsyonu kullanarak, alçı taşının tekrar kalsite geri dönüştürülmesidir. Fakat, alçı taşı tekrar kalsiyum karbonata dönüştürüldüğünde taş yüzeyinde toz halinde bulunduğu için dolayı yüzeyde kalıcı hale gelememektedir (Skoulikidis ve Beloyannis, 1984). Son yıllarda yapılan çalışmalarda ise mermer yüzeylerinde kalsiyum oksalat, kalsiyum oleat gibi çözünürlüğü daha az olan tabakalar oluşturarak SO₂'nin mermer üzerindeki negatif etkisini azaltmak yönünde yüzey oluşturmaya yönelik çalışmalar yapılmaktadır (Böke vd., 2002; Böke ve Gauri, 2003). Bu uygulamalar yağmurdan korunmuş olan bölgelerde önemli miktarlarda koruma sağlamıştır.

Bu çalışmada mermer yüzeylerinin biyo-bozunur polimerler ile kaplanarak hava kirliliğinden korunması amaçlanmıştır. Korumada kullanılacak malzemelerde en temel iki özellik aranmaktadır. Bunlar, o malzemelerin geriye dönüşür olması ve yeni müdahalelere olanak tanınmasıdır. Biyo-bozunur polimerler geriye dönüşebilir ve bozunabilir olması ile yeni müdahalelere olanak tanıyan malzemelerdir. Bu iki özellik tarihi eserlerin korunmasında kullanılacak malzemelerde aranılan en temel iki özellik olup aynı zamanda da reaksiyonun hızını azaltacak yönde hareket etmesi gerekmektedir. Daha önceki denemelerde bu amaçla belirlenen iki polimer bu çalışmada kalınlık etkisinin değerlendirilmesi yönündeki uygulamalara tabii tutulmuştur.

YÖNTEM

Bu çalışmada mermer olarak Marmara mermeri kullanılmıştır. Blok mermerlerden dikdörtgen plaklar kesilmiş (yaklaşık olarak 2.8x1.6x0.6 cm) ve 400 gridlik silikon karpit tozu ile parlatılmıştır. Örnekler daha sonra saf su ile ultrasonik banyoda temizlenmiş ve 105

°C kurutulduktan sonra desikatörde saklanmışlardır. Mermerlerin yüzey kaplamasında biyo-bozunur polimerlerden PHB ve PLA kullanılmıştır. Polihidroksibütrat çözeltisi, düşük ve yüksek molekül ağırlığına sahip iki farklı poliL-laktid (LPLA) ve (HPLA) kullanılarak kloroformda %5'lik olarak hazırlanmıştır.

Mermerler daha sonra bu çözeltiler içinde “Dip coating” metodu ile kaplanmış ve 50 °C de 24 saat kurutulduktan sonra deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Polimer ile kaplanmış ve kaplanmamış mermer örnekleri, oda sıcaklığında, yaklaşık %100 bağıl nemde ve 8,1 ppm SO₂ gaz derişiminde 216 mm dk⁻¹ akış hızı ile reaksiyona tutulmuşlardır. Deneyler 10 litrelik desikatörde ve buna bağılı olan hava tüpü, akış ölçer ve yıkama şişelerinden oluşan bir sistemde gerçekleştirilmiştir (Böke vd., 1999, Gauri ve Bandyopadhyay, 1999). Kükürt dioksit gazının deney sistemi içinde ortalama derişiminin değıştirilmemesi için desikatöre 4 taneden fazla mermer örneğı konulmamıştır. PHB ve PLA kaplı mermerler 3, 13, 21, 35, 50 ve 85 gün zaman aralıklarında kükürt dioksit ile reaksiyona tutulmuşlardır.

Kalınlıkla ilgili denemelerde mermer tabletler 100 ve 250 mm dk⁻¹ iki kaplama hızı kullanılarak kaplandı. Buna göre LPLA1, LPLA2, HPLA1, HPLA2 ve PHB1, PHB2 olarak isimlendirilmiş olan mermer tabletlerde kalınlıklar her bir mermerde viskozite ile orantılı şekilde ölçülmüştür. 1 düşük çekme hızını, 2 ise yüksek çekme hızını göstermektedir.

Polimer kaplanmış ve kaplanmamış mermer yüzeylerinde oluşan alçı taşı deiyonize su içerisinde çözüdürülerek sülfat iyonları miktarı iyon kromatografi cihazı (Dionex GP50-2) ile belirlenmiştir. Oluşan sülfat iyonlarını sülfata dönüştürmek için deiyonize suyun içerisinde bir miktar H₂O₂ eklenmiştir (Böke ve Gauri, 2003)

Mermerler yüzeylerinde oluşan ürünlerin mikro yapıları ve polimerde meydana gelen bozulmalar Philips XL-30-SFEG model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak belirlenmiştir. Mermer yüzeylerinde oluşan alçı taşının miktarı ve kalınlıkları iyon kromatografi analizlerinden elde edilen toplam sülfat analiz sonuçlarından hesaplanmıştır. Hesaplamalarda aşağıdaki formüller kullanılmıştır (Eşitlik 3) (Gauri ve Bandyopadhyay, 1999).

$$\delta_p = \frac{W_p}{A \times \rho_p} \quad (3)$$

δ_p = Alçıtaşı kalınlığı (cm),

W_p = Alçıtaşı ağırlığı (g)

ρ_p = Alçıtaşı yoğunluğu (2.32 g/cm³)

A = Örneğın yüzey alanı, (cm²)

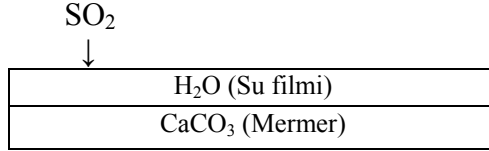
BULGULAR VE TARTIŞMA

Polimer Kaplı Olmayan Mermer Yüzeylerinde Alçı Taşı Oluşumu

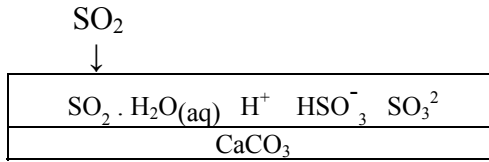
Alçı taşı, SO₂ gazının mermer yüzeyinde bulunan su filmi içinde absorblanarak su filmi asidik hale getirmesi (pH \cong 4), mermeri oluşturan kalsit kristallerinin asidik su filmde çözünmesi, su filmde bulunan kalsiyum iyonlarının sülfat iyonları ile birleşerek çökmesi, sülfat iyonlarının oksijenle sülfata yükseltgenmesi ve kalsiyum iyonları ile birleşmesi

sonucunda oluşmaktadır. Bu aşamalar aşağıda şematik olarak gösterilmektedir. Mermer yüzeylerinde oluşan kalsiyum sülfite hemihidrat ve alçı taşı kristalleri Şekil 1 de gösterilmektedir

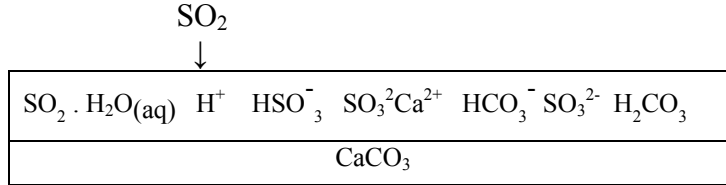
- SO₂ gazının, mermer yüzeyinde bulunan su filmine difüzyonu



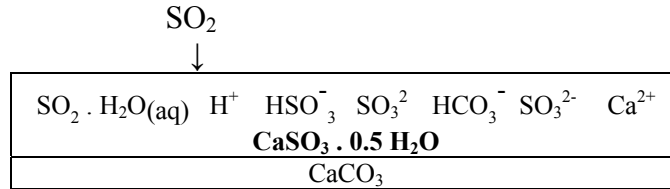
- SO₂ gazının su filmi içinde çözülmesi



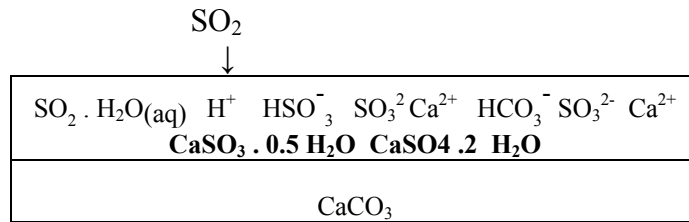
- Mermeri oluşturan kalsit kristallerinin su filminde çözünmesi



- CaSO₃ . 0.5 H₂O'nun su filminde çökmesi ve çözünmesi



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



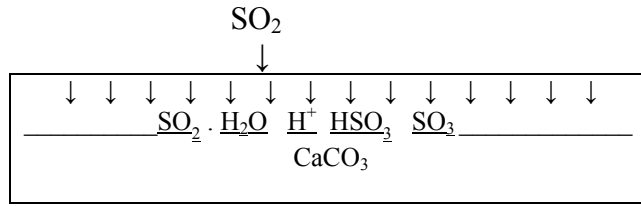


Şekil 1. Stellate demetlerinden oluşan $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (a) ve prizmatik $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b) kristallerinin SEM görüntüleri

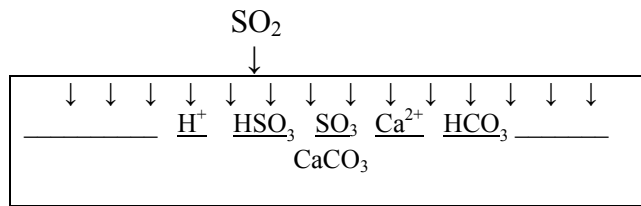
Polimer Kaplı Olan Mermer Yüzeylerinde Alçı Taşı Oluşumu

Polimer kaplı mermer yüzeylerinde alçı oluşumu mermer-polimer arayüzeyinde oluşmaktadır. Daha sonra kristallerin büyümesi ile polimer film parçalanmaktadır (Şekil 2). Polimer kaplı mermerlerde de alçı oluşumunun gaz-sıvı-katı reaksiyonları sonucunda oluştuğunu söylemek mümkündür. Bu reaksiyonların aşamaları aşağıda gösterilmektedir.

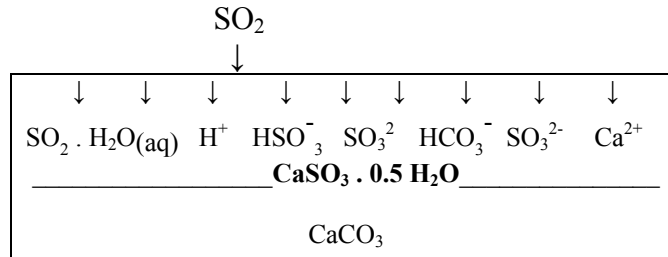
- SO_2 gazının polimer yüzeyinde ve polimer – mermer ara yüzeyinde oluşan su filmi içinde çözülmesi



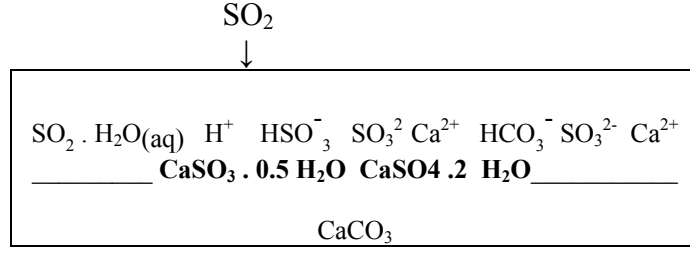
- Kalsit kristallerinin polimer – mermer ara yüzeyinde oluşan su filmi içinde çözünmesi ve polimer filminin bozulmaya başlaması



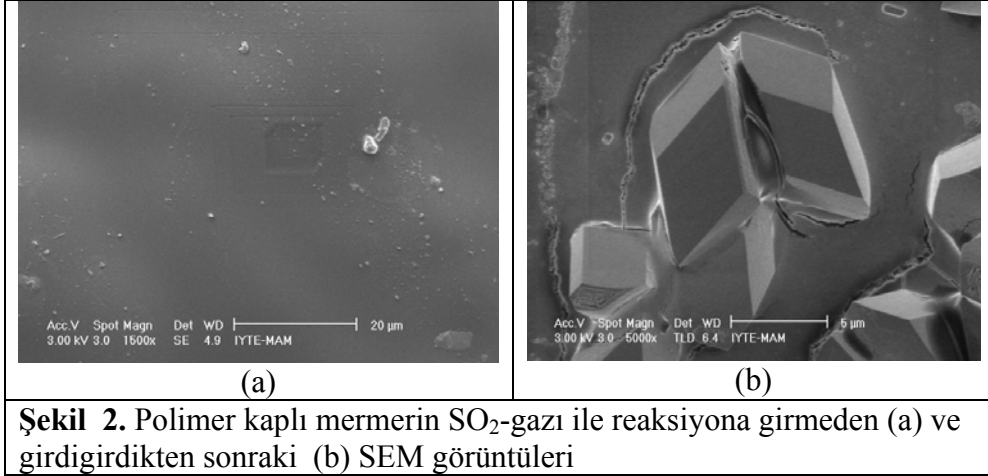
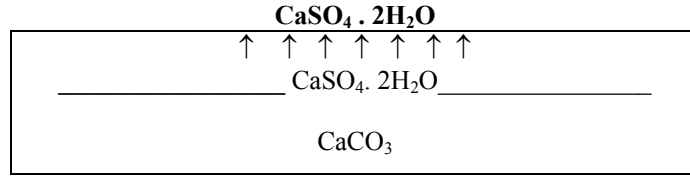
- $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ ' in polimer – mermer ara yüzeyinde çökmesi ve çözünmesi



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

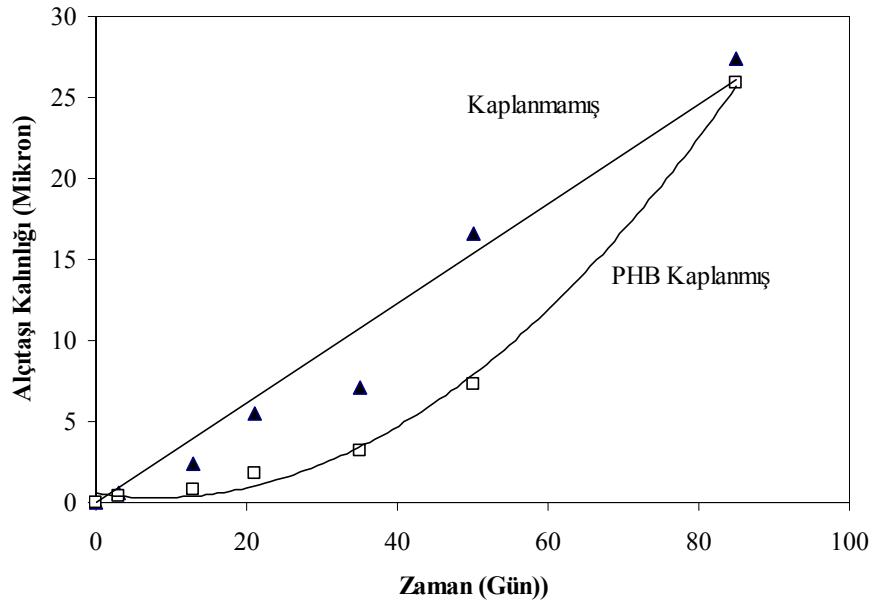


- Alçı kristallerinin büyüyerek polimer filminin üstünde oluşması

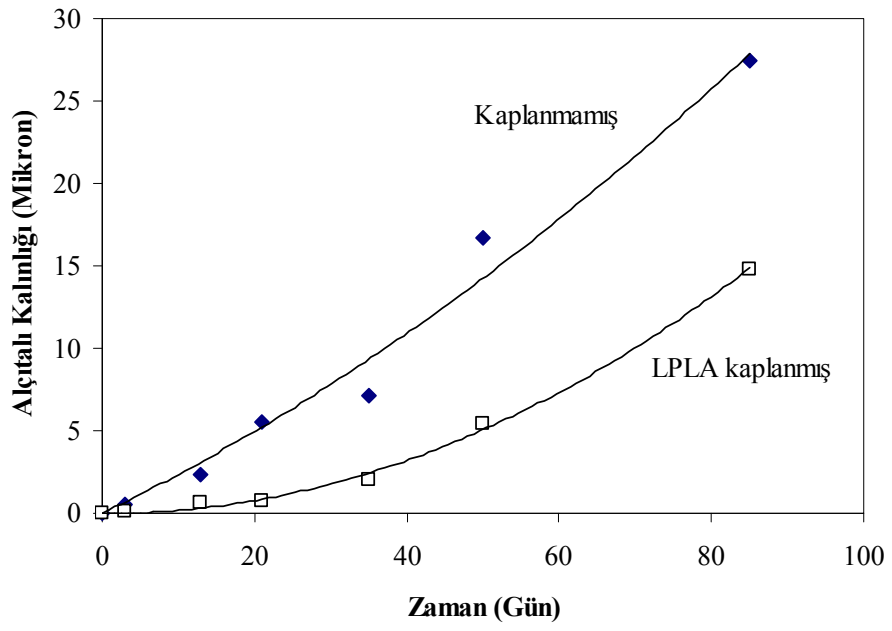


SO_2 -Mermer Reaksiyonuna Biyobozunur Polimerlerinin Etkisi

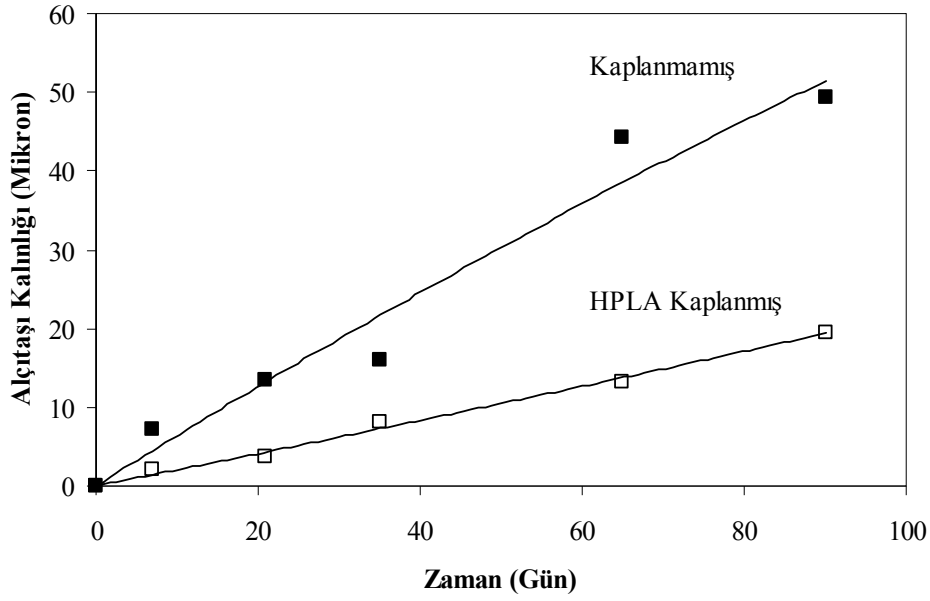
PHB ve yüksek ve düşük moleküler ağırlığına sahip PLA ise alçı taşı oluşumunu azaltmıştır (Şekil 3). Bu azalış, bu polimerlerin kükürt dioksit gazını ve su buharını polimer kaplı olmayan örneklerden daha az absorblaması ile açıklanabilir. Bu süreç polimer filminin bozunmasına bağlı olarak değişmektedir. Reaksiyon süresi arttıkça polimer bozulmakta ve etkisi azalmaktadır.



(a)

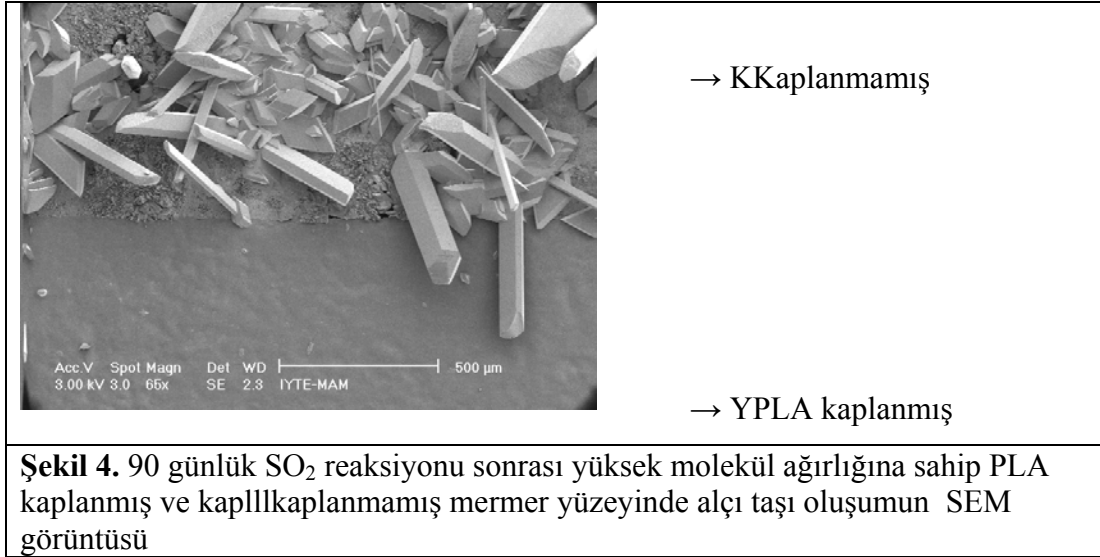


(b)



(c)

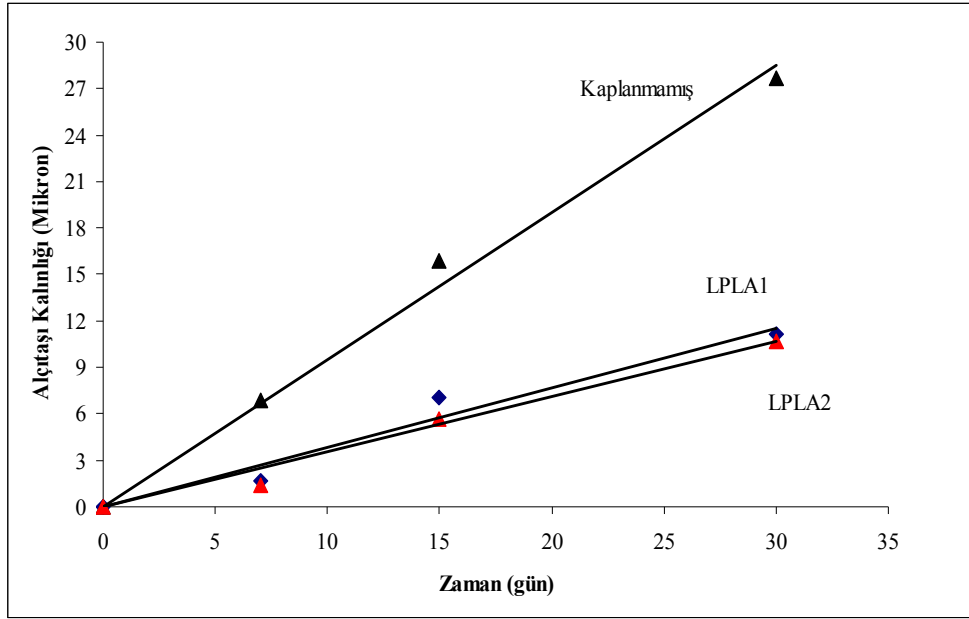
Şekil 3. PHB (a) ve düşük molekül ağırlığına sahip (b) yüksek molekül ağırlığına sahip PLA (c) kaplanmış ve kaplanmamış mermer yüzeylerinde alçıtaşı kalınlığı oluşumunun zamanla değişimi.



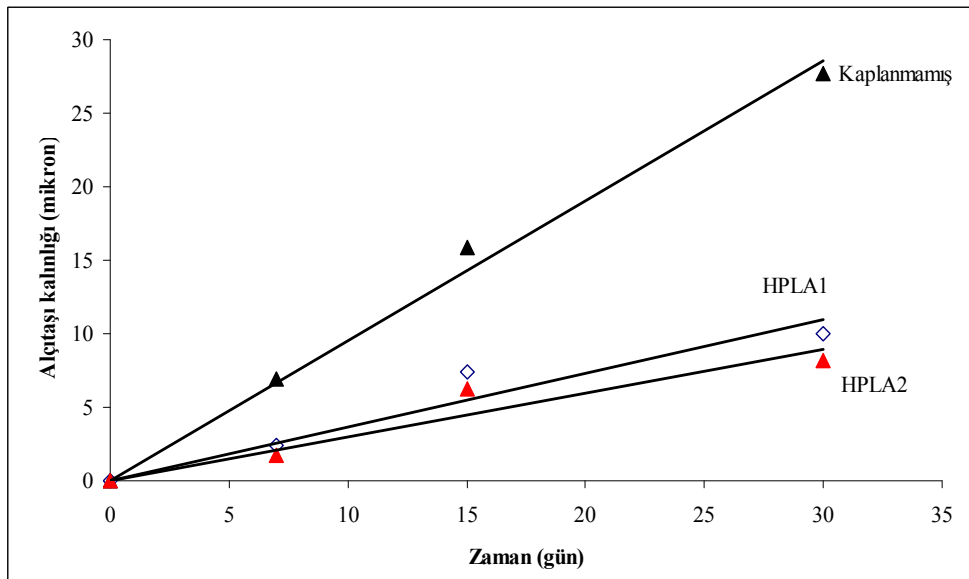
SO₂-Mermer Reaksiyonuna Biyobozunur Polimerlerdeki Kalınlık Değişiminin Etkisi

Bu polimerlerin kalınlıkla koruma özelliklerindeki değişim 7, 15 ve 30 günlük değişimler dikkate alınarak raporlanmıştır. Her bir polimer için iki farklı kaplama kalınlığı araştırılmıştır. Şekil 3'teki grafikte LPLA için iki kalınlık değişimi LPLA1:30 mikron LPLA2:60 mikronluk kalınlığı ifade etmektedir. Şekilden görüldüğü üzere kalınlık değişiminde göreceli olarak büyük bir fark yaratmadığına dair bir resim vermektedir. Yüksek molekül ağırlığına sahip olan polilaktid kaplamalı yüzeylerde çok az bir iyileşme farkı görülürken polihidroksibütrat ile kaplı mermer yüzeylerinde hissedilir bir iyileşme gözlenmektedir (Şekil 5, 6, 7). Ancak bu

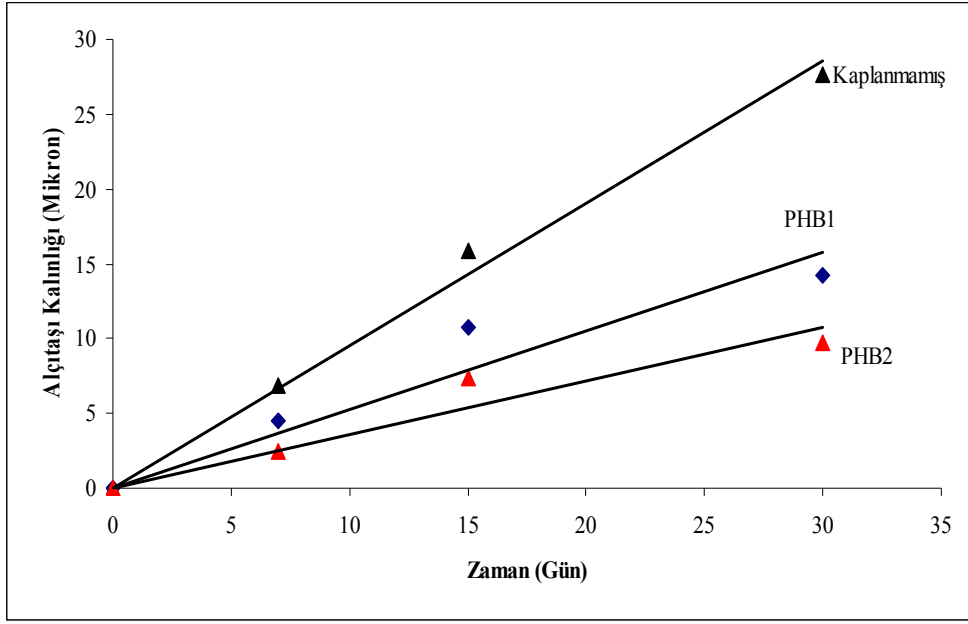
kısa dönem sonuçlarında kendini hissettirirken uzun süreli sonuçlarda aynı sonuca varılamamaktadır. Aynı hızla farklı polimerler için yapılan kaplamalarda meydana gelen bozunmalarda her ne kadar ilk 15 günde daha iyi performans veriyor görünselerde 30 günlük süreçte en iyi performansı HPLA'in verdiği gözlenmiştir. Hem kalınlığın etkisi ve kullanılan biyopolimerin tipine bağlı etki burada bir kez daha kendini göstermiştir. Yüksek molekül ağırlığına sahip polilaktidin koruma performansı en iyi olarak bulunmuştur. Ancak sadece oluşan alçıtaşı kalınlığını en iyi destekleyecek bilgi SEM ile kesinleşecektir.



Şekil 5. İki farklı kalınlıkta düşük molekül ağırlığına sahip PLA (LPLA1: 30 μm ; LPLA2: 60 μm) ile kaplanan ve kaplanmamış mermer yüzeylerinde alçıtaşı kalınlığı oluşumunun zamanla değişimi

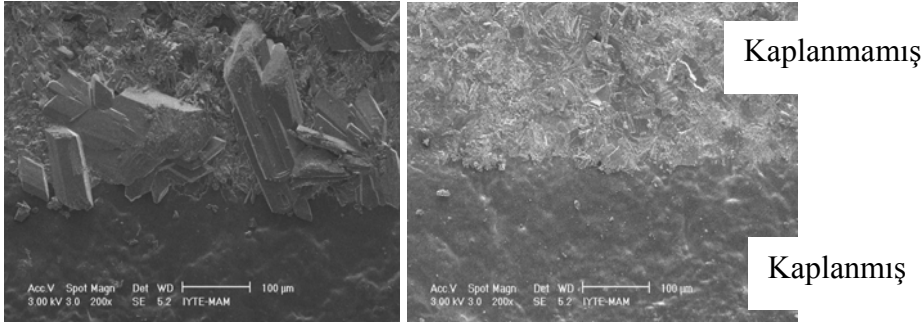


Şekil 6. İki farklı kalınlıkta yüksek molekül ağırlığına sahip PLA (HPLA1: 15 μm ; HPLA2: 30 μm) ile kaplanan ve kaplanmamış mermer yüzeylerinde alçıtaşı kalınlığı oluşumunun zamanla değişimi

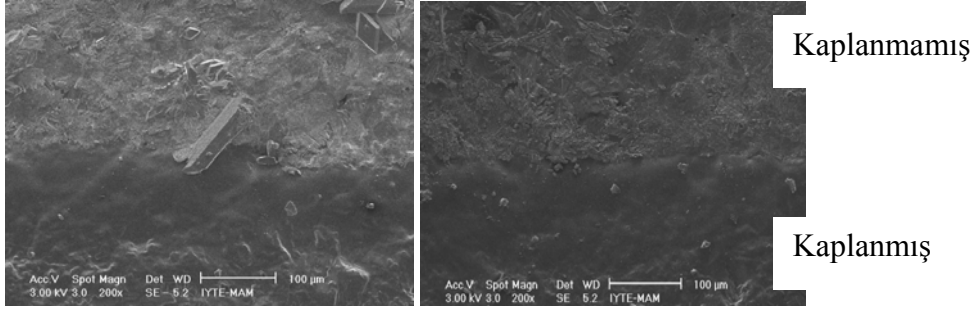


Şekil 7. İki farklı kalınlıkta PHB (PHB1: 30 μm; PHB2: 45 μm) ile kaplanan ve kaplanmamış mermer yüzeylerinde alçıtaşı kalınlığı oluşumunun zamanla değişimi.

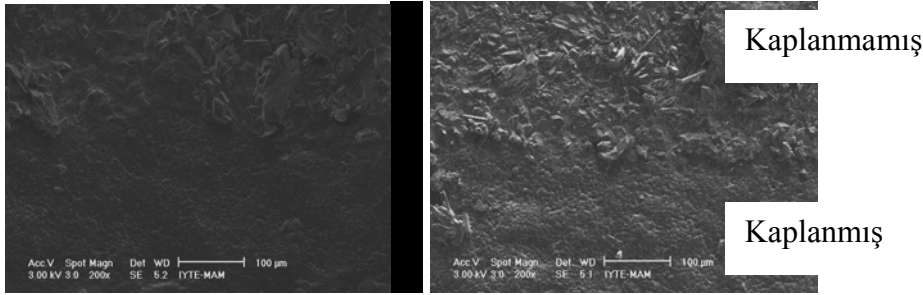
Mermer yüzeylerinin biyopolimerle kaplanmış ve kaplanmamış morfolojilerini içeren SEM resimleri Şekil 8, 9, 10 verilmiştir. Resimlere bakıldığında kaplı olan yüzeyde jipsüm oluşumuna dair bir problem gözlenmemektedir. 3 biyopolimerde bu reaksiyon hızını azaltmaktadır. Ancak daha ileriki aşamalarda verilecek SEM resimlerinde bu oluşumun ne şekilde geliştiği açıklanabilir.



Şekil 8. Yarı yüzeyi LPLA ile kaplanmış mermer a) kaplama hızı 100mm/dk b) kaplama hızı 250 mm/dk.



a) b)
Şekil 9. Yarı yüzeyi HPLA ile kaplanmış mermer a) kaplama hızı 100mm/dk b) kaplama hızı 250 mm/dk.



a) b)
Şekil 10. Yarı yüzeyi PHB ile kaplanmış mermer a) kaplama hızı 100mm/dk b) kaplama hızı 250 mm/dk.

SONUÇ

Doğal taşlarla yapılmış anıtlarda, tarihi ve günümüz de yapılan binalarda hava kirliliğinde yaygın kirletici sınıfına giren kükürt dioksit gazı suyun varlığında bu taşların ana malzemesi olan kalsiyum karbonat ile reaksiyona girerek alçı taşı oluşturmaktadır. Oluşan alçı taşının çözünürlüğünün ve molar hacminin mermeri oluşturan kalsit kristallerinden daha büyük olması sonucunda mermerler bozulmaktadır.

Düşük ve yüksek molekül ağırlığına sahip PLA ve PHB polimerleri SO_2 gazının mermer yüzeyindeki etkisini azaltmaktadır. Bu polimerlerden, yüksek molekül ağırlığına sahip polilaktid, düşük molekül ağırlığına sahip polylaktiden ve polihidroksibütratdan daha fazla koruyucu etki göstermektedir. Bu etki kalınlık arttıkça daha etkin olmaktadır.

TEŞEKKÜR

Tarihi Yapılarda Mermer Yüzeylerinin Bio-Bozunur Polimer ile Korunması başlıklı projemizi (Proje No: 104M564) destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederiz. Ayrıca deneysel çalışmaların yapıldığı İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi ve Çevre Geliştirme Uygulama Araştırma ve Merkezinin değerli uzman ve yöneticilerine katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Böke, H.; Gauri, K.L. Reducing Marble-SO₂ Reaction Rate by the Application of Certain Surfactants, *Water Air Soil Pollut.*, 142, 59-70, 2003.

Böke, H.; Göktürk, H.; Caner - Saltık, E.N.; Demirci, Ş. Effect of Airborne Particles On SO₂ – Calcite Reaction, *Appl. Surf. Sci.*, 140, 70-82, 1999.

Böke, H.; Göktürk, H.; Caner - Saltık, E.N. Effect of Some Surfactants on SO₂-Marble Reaction, *Mat. Letters*, 57, 935-939, 2002.

Elfving, P.; Panas, I.; Lindqvist, O. Model Study of the First Steps in the Deterioration of Calcareous Stone I. Initial Surface Sulphite Formation on Calcite, *Appl. Surf. Sci.*, 74, 91-98, 1994.

Gauri, K.L.; Bandyopadhyay, J.K. Chemical Weathering by Dry Deposition in Polluted Environment. in *Carbonate Stone: Chemical Behavior, Durability and Conservation*, Wiley - Interscience, New York, 99-124, 1999.

Gauri, K.L.; Doderer, G.C.; Limscomp, N.T.; Sarma, A.C. Reactivity of Treated and Untreated Marble Specimens in an SO₂ Atmosphere, *Stud. Conserv.*, 18, 25-35, 1973

Skoulikidis, T.N.; Beloyannis, N. Inversion of Marble Sulfation – Reconversion of Gypsum Films into Calcite on the Surfaces of Monuments and Statues, *Stud. Conserv.*, 29, 1733-1743, 1984.