
KENDİ KENDİNİ TEMİZLEYEN DERZ DOLGU MALZEMELERİ

*Hikmet Tayfun ÜNVERDİ **
*Mehmet CANBAZ **
*Yasemin BALK ***

Alınma: 04.06.2015; düzeltme: 28.08.2015; kabul:31.08.2015

Öz: Bu çalışmada kendi kendini temizleyebilen derz dolgu ve beyaz çimento numuneleri üretilmiş ve bu numunelerle TiO₂'nin kendi kendini temizleme mekanizmasındaki etkisi test edilmiştir. Kullanılan TiO₂ katkısının miktarı ve farklı yapılardaki türlerinin etkileri test edilmiş ve kıyaslanmıştır. Anataz yapıdaki ve Rutil yapıdaki TiO₂ katkıları kullanılmıştır. Ayrıca silis katkısının numunelerin kendi kendini temizleme sistemi üzerindeki etkisi gözlenmiştir. Çalışmalar İtalyan UNI standartları göz önünde bulundurularak yapılmıştır. Bu çalışma ile birlikte ıslak mekânlarda kullanılan seramik malzemelerin derz dolgularında meydana gelen kirlenmenin fotokataliz yöntemi ile önce çözülmesi ve sonra su, rüzgâr gibi etkilerle çözülen kirlerin ortadan kalkması mümkün olacaktır.

Anahtar Kelimeler: TiO₂, fotokataliz, derz, çimento,soldurma

Self-Cleanable Tile Grout

Abstract: In this study, self-cleaning tile grout and white cement specimens are produced and the effect of self-cleaning mechanism of TiO₂ is tested. Effects of TiO₂ amount and TiO₂ type are tested and compared. Anatase form and rutile TiO₂ additive are used in the study. In addition, effects of silicate additives on the self-cleaning mechanism is determined. Studies are conducted with respect to Italian UNI code. This study presents a method for solving rust between the tiles of ceramic wet floor coverings with photocatalysis method and then removing the dirt with secondary effects such as water, wind etc.

Key Words: TiO₂, photocatalyst, plaster, cement, discoloration.

1. GİRİŞ

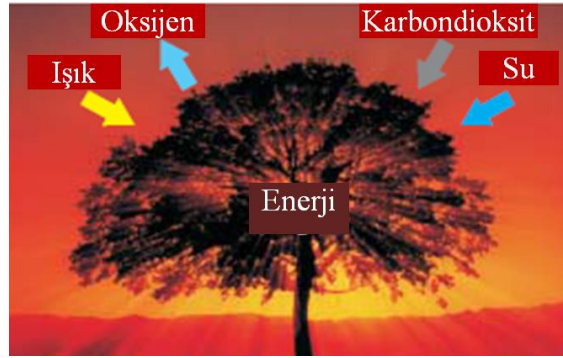
Yaşam ve çevre birbirlerine bağlı iki önemli unsurdur. Çevre, insanların ve diğer canlıların yaşamları boyunca ilişkilerini sürdürdükleri ve karşılıklı olarak etkileşim içinde buldukları, fiziki, biyolojik, ekonomik, sosyal ve kültürel ortam ve içinde yaşadığımız doğal ortamdır. Yani kısaca canlı varlıkları etkileyen dış tesirlerin tümüne çevre denir. Çevrenin canlı öğelerinin hayati aktivitelerini olumsuz yönde etkileyen, cansız öğelerin üzerinde ise yapısal zararlar meydana getiren ve niteliklerini bozan yabancı maddelerin hava, su ve toprağa yoğun bir şekilde karışması olayına çevre kirliliği adı verilmektedir. Farklı endüstri kuruluşlarının sebep olduğu

* İnşaat Mühendisliği Bölümü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye.

** KYK Yapı Kimyasalları, Eskişehir Organize Sanayi Bölgesi.

İletişim Yazarı: Yrd. Doç. Dr. Mehmet Canbaz (mcanbaz@ogu.edu.tr)

endüstriyel kirlilikler ve atmosferin her geçen gün biraz daha kirlenmesi, yeni teknolojiler sayesinde canlı ortamının sürekli temiz tutulmasını zorunlu hale getirmektedir. Endüstriyel atıklarda bulunan zararlı kirletici maddeler, kötü kokular, bakteriler, nikotin, is tabakaları hatta virüsler gibi organik kirlilikler son derece etkin olan yeni teknolojiler sayesinde uygun mekanizmalarla temizlenebilir duruma getirilebilmektedir. Endüstriyel atıklarda bulunan organik maddeler ve ağır metal iyonlarının hemen hepsi kanserojen özellikte olmalarının yanı sıra, son derece kararlı olmaları nedeniyle potansiyel bir tehlike oluşturmaktadırlar. Bu kirliliklerin büyük bir kısmı, özellikle kirletici maddeler, genellikle biyolojik parçalanmaya karşı da son derece dirençlidirler. Bu nedenle bunların, bilinen biyolojik işlemler ile uzaklaştırılmaları da son derece zor olmaktadır. Buna rağmen, klorlama, ozonlama, adsorpsiyon ve mikrofiltrasyon gibi değişik kimyasal, fiziksel ve biyolojik işlemler günümüzde endüstriyel atıkların buldukları ortamların temizlenmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunlardan bazılarında dozun çok iyi ayarlanmasındaki güçlük, bazılarında maliyetin yüksek olması ve “ikincil bir kirlilik ortamı” oluşturmaları nedeni ile etkin yöntemler olamamaktadırlar. Bu nedenle, endüstriyel atıklardaki, canlılara zarar veren kirliliklerin uzaklaştırılması için etkin metot ve maddelere ihtiyaç bulunduğundan, etkin alternatif çözüm yöntemlerinin ortaya konması ve yeni malzemelerin sentezlenmesi, üzerinde en çok çalışılan konulardan bir tanesi olmuştur (Sayılkan 2007, Demir 2011, TX Active, 2009). Özellikle günümüzde çeşitli uygulama alanı bulmuş ve geliştirilmesi sağlanan ürün fotokatalitik özellik göstermektedir. Fotokatalitik ürünler, uçucu organik bileşiklerin, zararlı bakterilerin buldukları ortamda parçalanarak tamamen zararsız olan H₂O ve CO₂'ye dönüşmelerini sağlayarak, canlı hayatındaki çevre kirliliği tehdidinin önüne geçmesini sağlamaktadır (Balte, 2009). Fotokataliz için en iyi örneklerden birisi de Şekil 1’de görüldüğü gibi fotosentezdir. Bu çalışmada ise bu fotokatalizin yapı malzemelerinde gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir.



Şekil 1: Fotokataliz reaksiyonlarının doğal örneği: Fotosentez (TX Active, 2009)

Fotokatalitik etki için öncelikle uygun ve kullanılabilir bir fotokatalizör madde seçilmelidir. Fotokatalitik etki için, yarı iletken metal oksitler kullanılmaktadır. Yarıiletken fotokatalizörler UV ışığı etkisi ile katalitik aktivite kazanmakta, zararlı organik moleküllerini yüzeyde oluşturduğu indirgen ve yükseltgen reaksiyonlarla parçalamaktadır. İdeal bir fotokatalizör; kimyasallardan, dış etkilerden etkilenmemeli, görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli, ucuz olmalı, kolay sentezlenebilmeli ve kolay elde edilebilmeli, toksik olmamalı, yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı, oldukça geniş yüzey alanı, saf ve nano boyutta kristal yapısına sahip olmalıdır (Sayılkan 2007, Demir 2011, TX Active, 2009). Kullanılan metal oksit yarı iletkenler arasında TiO₂'in etkin bir yarı iletken olduğu belirlenmiştir. Özellikle bu yarı iletkenin birçok kullanım alanı arasında yerini bulmasının sebebi kararlı, zararsız, kokusuz olmasından kaynaklanır (Essawy 2014).



Şekil 2:
TiO₂ katkılı malzemelerle geleceğimiz (TX Active, 2009)

Şekil 2’den de görüldüğü gibi TiO₂; sıvalarda ve kaplamalarda, derzlerde ve dolgu malzemelerinde, beton zeminlerde, kaldırım taşlarında, çimento esaslı kaldırım ve otoyol kaplamalarında, trafik levhalarında, boyalarda, prefabrik yapılarda, beton yollarda, hava ve su filtreleri gibi alanlardada kullanılabilir. TiO₂ kristalleri doğada amorf, brookit, anataz ve rutil olmak üzere dört formda bulunmaktadır. Rutil ve anataz fazları genelde fotokatalizör olarak kullanılmakta, ancak bu ikisinden anataz fazdaki TiO₂’in daha fazla fotokatalitik etki gösterdiği görülmüştür. (Sayılkan, 2007). Fotokatalizör absorbe ettiği güneş ışınları etkisi ile yüzeyinde kuvvetli yükseltgen türler olan radikalleri (oksid, peroksit ve hidroksil radikalleri) oluşturarak, zararlı organik moleküllerin parçalanarak, su ve karbon dioksit gibi zararsız türlerin oluşmasını sağlar. Ayrıca anataz formundaki TiO₂, UV ışığı altındaki bakterilerin, organik ve inorganik malzemelerin birçok tipini oksitleyerek bozunmasını sağlamaktadır. Yarı iletkenler elektronik yapılarından dolayı, güneş ışığını absorbe eder ve valans bandını doldurur. Bu durumda iletkenlik bandı boştur. İletkenlik bandının düşük enerji düzeyi ve valans bandının yüksek enerji düzeyi arasındaki enerji farklılığına bant boşluğu enerjisi adı verilir. Bant boşluğu enerjisine eşit ya da daha yüksek enerji ile uyarıldığında valans bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçer ve e⁻-h⁺ çiftleri oluşur. Süperoksitlenme denilen olay gerçekleşmiş olur (Sayılkan 2007, Demir 2011). Yüzey alanı, partikül boyutu, ışık şiddeti-yoğunluğu, başlangıç kirlilik derişimi, fotokatalizör miktarı gibi etkenler fotokatalitik aktiviteyi etkiler.

Bu çalışmanın amacı, günümüzde birçok yaşama alanı olarak kullanılan; ofis, ev, hastane odaları, okullar, kütüphane, laboratuvar gibi iç ve dış mekanlarda kullanılan duvar kaplamalarına TiO₂ kullanımıyla fotokatalitik etkinin kazandırılmasıdır. İnşaat derzlerine ve dış cephe kaplamalarına kazandırılan fotokatalitik aktivite sayesinde dışarıdan güneş ve UV ışığına maruz kalan bütün yüzeylerde kirlenme etkisi azalacağından dolayı temizlik ürünleri maliyeti azalırken zamandan da tasarruf sağlanacaktır. Aynı zamanda birçok organik kirliliğin, zararlı egzoz gazı dumanları, bakteri üremesinin önüne geçilmesiyle çevresel etkilerden de korunmuş olacaktır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. Kullanılan Malzemeler

Tablo 1. Kullanılan çimentonun kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri.

| Kimyasal analiz, % | GRİ | BEYAZ | Fiziksel Özellikler | GRİ | BEYAZ |
|--------------------------------|-------|-------|---------------------------------|-------|-------|
| | CEM I | CEM I | | CEM I | CEM I |
| SiO ₂ | 18.9 | 21.6 | Yoğunluk, kg/dm ³ | 3.08 | 3.16 |
| Al ₂ O ₃ | 5.15 | 4.05 | Özgül Yüzey, cm ² /g | 3370 | 4600 |
| Fe ₂ O ₃ | 3.36 | 0.26 | Basınç Dayanımı, MPa | | |
| CaO | 63.59 | 65.7 | 3 gün | 11.9 | 37.1 |
| MgO | 1.57 | 1.3 | 7 gün | 26.7 | 49.7 |
| SO ₃ | 2.65 | 3.3 | 28 gün | 42.8 | 65.5 |
| LOI | 3.59 | 3.2 | | | |

Çalışmada KYK Yapı Kimyasalları firmasının üretimi olan çimento esaslı beyaz derz dolgu kullanılmıştır. Ayrıca Tablo 1’de özellikleri verilen Çimsa çimento fabrikası üretimi olan CEM I 52.5 R beyaz çimento ve CEM I 42.5 R normal Portland çimentosu kullanılmıştır. Karışım suyu olarak şehir şebeke suyu kullanılmıştır. Yeğenler Kimya firmasından temin edilen anataz TiO₂ ve Tronox firmasından temin edilen rutil TiO₂ kullanılmıştır. Tablo 2’de TiO₂’lerin özellikleri gösterilmiştir. Tablo 3’de özellikleri gösterilen silis kaynağı olarak Dow Corning GP SHP50 powder kullanılmıştır.

Tablo 2. Kullanılan TiO₂ özellikleri

| TiO ₂ | İçerik, % | Özgül ağırlık | Tanecik boyutu, µm | yapı |
|------------------|-----------|---------------|--------------------|------|
| Anataz | 100 | 4.26 | 0.15 | toz |
| Rutil | 95 | 4.1 | 0.19 | toz |

Tablo 3. Kullanılan silis kaynağının özellikleri

| Renk | Birim hacim ağırlığı, kg/dm ³ | Tanecik boyutu, µm | yapı |
|-------|--|--------------------|------|
| beyaz | 0.6 | 300 | toz |

2.2. Deneysel Metot

Deneysel çalışmada İtalyan standartları dikkate alınmıştır (UNI 11247:2010, UNI 11259:2008). Kendi kendini temizleyen malzemeler konusunda ülkemizde herhangi bir standart bulunmamaktadır. Ülkemizde ve Avrupa’da literatürde ve uygulamalarda bu konuda İtalyan standartları kullanılmaktadır. İlk aşamada beyaz çimento ve gri çimentoya % 3.5 oranında rutil ve % 3.5 anataz TiO₂ katılarak Şekil 3’te görüldüğü gibi numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerde su/çimento oranı 0.4 olarak hazırlanmıştır. Ayrıca TiO₂ katılmamış referans numune yapılmıştır. Hazırlanan numuneler 2 gün sertleşmesi ve renklerinin oturması için oda koşullarında (20 °C ve % 50 bağıl nem) tamamen karanlık bir ortamda bekletilmiştir. (UNI 11247:2010 , UNI 11259:2008, Folli ve diğ. 2009).



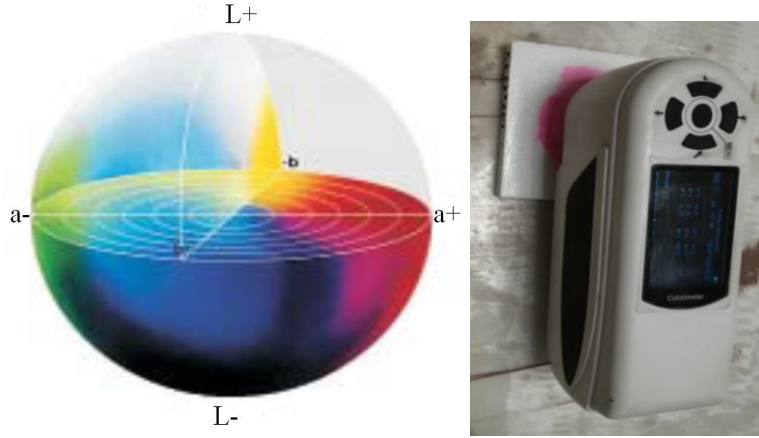
Şekil 3:
Numune üretimi

Numunelerin birer tanesi karanlık odada tutulacak birer tanesi ise UV ışık kaynağına maruz bırakılmıştır. Rhodamine-B solüsyonu 1g/L oranında su ile karıştırılarak hazırlanmıştır. Şekil 4'te ki gibi numunelerin üzerlerine 7 cm çapında metal çemberler konularak içleri şırınga yardımıyla 7 cm çapındaki çelik çemberlerin içleri 0.2 ml Rh-B çözeltisiyle kaplanmıştır. Numuneler boyandıktan sonra bir gün karanlık kabinde kurumaya bırakılmıştır.



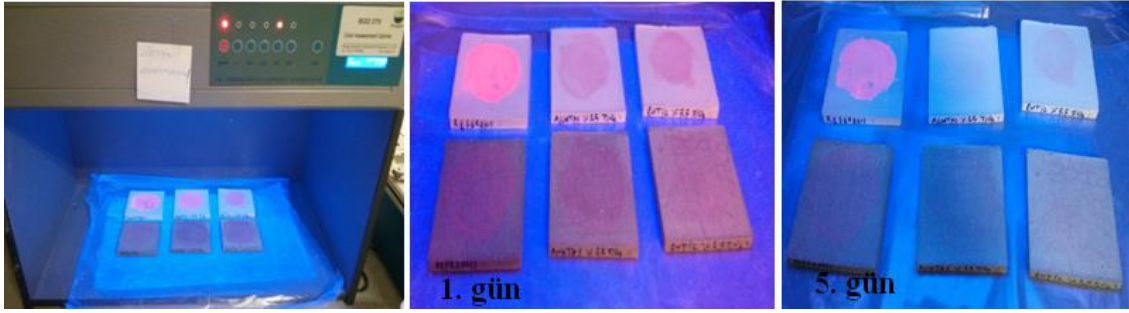
Şekil 4:
Rhodamine-B uygulaması

Bir günün sonunda numuneler isimlendirilmiş olan numuneler iki gruba ayrılarak 1. grup UV kabinine 2. grup karanlık kabine yerleştirilmiştir. Bu işlem sonrasında Şekil 5'te gösterilen renk değerlerinin okunmasına renk okuyucu kullanılarak başlanmıştır. Bu işlemlerin ardından hepsinin renk değerleri renk ölçüm cihazıyla belirli zaman aralıklarında okunmuştur. Bu okumalarda renk değerleri L*, a*, b*, c*, h şeklinde değerlendirilmiştir. Burada a*: kırmızı ve mor, b*: mavi ve sarı, L*: siyah ve beyaz (parlaklık ve aydınlık) göstermektedir. c* ve h* değerleri ise renklerin renk küresi içindeki derinlikleri belirler ve bu değerler parlaklık v.b. gibi etmenlerle değişebilir. Ancak bu değerler renk açılma yüzdesini etkilemeyeceği için deneylerde kontrol edilmemiştir.



Şekil 5:
Renk kartelası ve renk ölçümü

1. gruptaki numuneler başlangıç renkleri okunduktan hemen sonra Şekil 6'da görüldüğü gibi UV kabinine bırakılmıştır. Numunelerin renk solması değerlerinde olumlu sonuçlar elde edilmiştir.



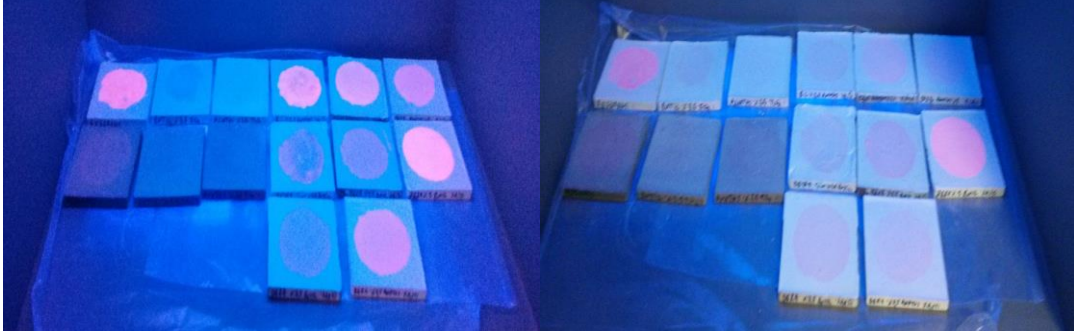
Şekil 6:
UV ışını altında bekleyen numuneler

Beyaz ve gri çimento içerikli numuneler üzerinde yapılan çalışmalardan sonra beyaz derz dolgu malzemeleri de çalışmaya başlanmıştır. Reaksiyonu hızlandırmak için harç içeriğine silis katılmış yeni numuneler aynı şekilde hazırlanarak teste tabi tutulmuştur. Yeni numunelerden derz numunelerine % 2.5, % 5, % 7.5 oranlarında rutil ve anataz formunda ki TiO_2 eklenmiştir. Beyaz çimentolu numuneler ise bir önceki çalışmayla aynı olarak % 3.5 oranında TiO_2 eklenerek hazırlanmıştır ancak tüm yeni numunelere ek olarak % 0.1 oranında silis eklenmiştir. Numuneler Şekil 7'de kalıplarında 2 gün bekletildikten sonra yine 7 cm çapındaki çemberlerin içleri şırınga yardımıyla Rh-B solüsyonuyla boyanarak hazırlanmıştır.



Şekil 7:
Kalıplara dökülen numuneler

Numuneler karanlık ve aydınlık ortamda tutularak gruplara ayrılmıştır. UV'ye konulacak olan grup 3. grup karanlığa konulacaklar ise 4. grup olarak isimlendirilip renk okumaları yapılmıştır. Şekil 8'de görüleceği gibi 1. ve 3. grup UV ışığı altında renk solmaları gözle görülebilecek seviyede olmuştur. Testler sonucunda silis katkılı numuneler ışığa daha hızlı tepki vermiştir. Karanlıkta tutulan numunelerde ise renk açılması oldukça az oranlarda tespit edilmiştir. İlk deneylerden sonra gri çimento yeni deneylere dahil edilmemiştir. Bunun nedeni ise gri üzerinde renk değerlerinin tam olarak okunamaması ve titanyumun çimento üzerinde beyaz lekelenmelere neden olmasıdır.



Şekil 8: Solda başlangıç hali sağda 2. gün sonundaki hali

3. DEĞERLENDİRME

Renkler renk okuyucu yardımıyla okunmuş olup çıkan değerler tablolar halinde gösterilmiştir. Bu sayede gözün göremediği renk değişimleri yakalanmıştır. Karanlık odada tutulan numuneler sadece okuma esnasında ışık görmüştür. Tablo 3'te görüldüğü gibi karanlık odada tutulan numunelerde istenilen renk değişimi oluşmamıştır. Bu sonuç Rh-B boya maddesinin uçucu olmadığını ve TiO₂ katkısının UV ışınları etkisi olmaksızın etkisiz nitelikte olduğunu göstermiştir. Referans numunelerde L* (beyaz renk) değeri, karanlıkta %15 azalmış a* değeri ise % 2 artış göstermiştir bu sonuçla renk değişimi olmadığı kabul edilmiştir. Rutil numunelerde ise L* değeri % 5 artış göstermiş a* değeri ise % 2 azalmıştır. Bu değerler aydınlık ortamda anataz ve rutil formlarındaki TiO₂ katılan numunelerde 8 gün sonunda L* değerlerinde % 20 ye varan artış, a* değerlerinde ise rutil TiO₂ eklenen numunelerde % 80 kırmızı rengin kaybolduğu, anataz TiO₂ katılan numunelerde ise kırmızı rengin % 60 kaybolduğu gözlemlenmiştir. Ancak gri çimento ile alınan sonuçlar olumluda olsa TiO₂ katkısı betonada beneklenmelere sebep olmuş ve gri çimentonun rengini açmıştır.

Tablo 3. Gri Portland çimentosu ile hazırlanan hamurun zamanla oluşan renk değerleri.

| | Gün | referans | | | | % 3.5 rutil | | | | % 3.5 anataz | | | |
|----------|-----|----------|--------|--------|--------|-------------|--------|--------|--------|--------------|---------|--------|-------|
| | | 0 | 1 | 4 | 8 | 0 | 1 | 4 | 8 | 0 | 1 | 4 | 8 |
| UV | L | 60.02 | 61.69 | 64.11 | 63.15 | 61.94 | 68.40 | 71.49 | 70.73 | 59.42 | 63.47 | 67.37 | 67.27 |
| | a | 11.45 | 16.87 | 10.67 | 10.5 | 13.44 | 6 | 4.14 | 2.53 | 10.30 | 9.04 | 6.38 | 4.14 |
| | b | -2.53 | -3.80 | -2.97 | -2.55 | -8.77 | -0.43 | -0.03 | 1.19 | -2.7 | -1.23 | -0.09 | 1.39 |
| | c | 11.77 | 12.47 | 11.08 | 10.37 | 18.61 | 6.08 | 4.16 | 2.92 | 10.66 | 9.12 | 6.38 | 4.38 |
| | h | 348.39 | 342.33 | 344.49 | 345.76 | 332.05 | 238.68 | 120.95 | 30.2 | 345.61 | 352.38 | 239.37 | 19.02 |
| Karanlık | L | 74.08 | 59.77 | 62.04 | 60.68 | 61.31 | 62.41 | 64.18 | 65.83 | 58.83 | 58.84 | 62.19 | 66.4 |
| | a | 13.77 | 15.62 | 15.46 | 14.05 | 13.52 | 15.32 | 12.83 | 10.21 | 10.62 | 12.73 | 12.26 | 12.45 |
| | b | -7.99 | -5.41 | -5.99 | -5.14 | -6.13 | -7.56 | -6.20 | -3.83 | -3.30 | -5.43 | -5.51 | -5.99 |
| | c | 44.52 | 16.53 | 16.58 | 14.96 | 14.85 | 17.09 | 14.25 | 10.91 | 11.14 | 13.86 | 13.45 | 13.81 |
| | h | 349.67 | 340.91 | 338.83 | 339.4 | 335.69 | 333.76 | 334.26 | 339.41 | 343.26 | 3336.79 | 335.83 | 336.3 |

Gri çimentoda olduğu gibi karanlık odada tutulan numunelerde Tablo 4'teki değerler doğrultusunda istenilen renk değişimi görülmemiştir. Bu sonuç Rh-B maddesinin uçucu olmadığını ve TiO₂ katkısının UV ışınları etkisi olmaksızın etkisiz olduğunu göstermiştir. İçeriğinde katkı bulunmayan referans numunelerde a*(kırmızı renk) değeri neredeyse hiç değişim göstermezken anataz TiO₂ katkılı numunelerde L*(beyaz renk) değeri % 62 artmış ve a*(kırmızı renk) değeri % 80 azalmıştır. Yani numune 8 gün içerisinde eski beyaz rengine dönmüş ve üzerindeki boyayı % 80 oranında parçalamıştır. Rutil TiO₂ katılan numunelerde 8 gün sonunda L* değerlerinde %60 a varan artış, a* değerlerinde ise rutil TiO₂ eklenen numunelerde %60 kırmızı rengin kaybolduğu gözlenmiştir. Anataz ve Rutil TiO₂'yi kıyaslırsak anataz katkının rutile göre çok daha etkili ve hızlı olduğu görülmüştür. Sonuçlar TX active teknik raporlarıyla ve UNI 11247 ile kıyaslandığında sonuçlar arasında yaklaşık % 5 farklılık görülmüştür ancak bu farklılık payı ortam şartları sebebiyle oluşmuştur (TX Active, 2009).

Tablo 4. Beyaz Portland çimento ile hazırlanan hamurun renk değerleri.

| | Gün | referans | | | | % 3.5 rutil | | | | % 3.5 anataz | | | |
|----------|-----|----------|--------|--------|--------|-------------|--------|--------|--------|--------------|--------|--------|--------|
| | | 0 | 1 | 4 | 8 | 0 | 1 | 4 | 8 | 0 | 1 | 4 | 8 |
| UV | L | 75.74 | 79.48 | 84.03 | 91.09 | 61.31 | 86.76 | 91.63 | 91.09 | 58.83 | 87.21 | 93.04 | 93.52 |
| | a | 46.07 | 49.61 | 46.35 | 45.8 | 13.52 | 13.28 | 12.83 | 5.8 | 13.62 | 12.45 | 5.8 | 2.76 |
| | b | 5.40 | -7.00 | -15.14 | 3.18 | -6.13 | 1.97 | 1.63 | 3.18 | -3.30 | 1.73 | -0.69 | 1.58 |
| | c | 16.96 | 50.11 | 48.82 | 6.62 | 14.85 | 13.42 | 8.35 | 6.62 | 11.14 | 12.58 | 5.84 | 3.18 |
| | h | 341.51 | 351.96 | 341.91 | 28.69 | 335.69 | 8.44 | 11.23 | 28.69 | 343.26 | 8.12 | 353.06 | 29.73 |
| Karanlık | L | 74.08 | 71.69 | 72.74 | 72.68 | 80.55 | 81.29 | 82.36 | 80.53 | 76.89 | 79.03 | 80.9 | 78.7 |
| | a | 43.77 | 46.23 | 46.66 | 48.01 | 41.10 | 38.10 | 38.17 | 38.46 | 44.97 | 39.78 | 40.09 | 40.5 |
| | b | -7.99 | -11.14 | -9.79 | -8.45 | -6.69 | -6.16 | -11.9 | -6.74 | -4.61 | -5.82 | -13.2 | -7.4 |
| | c | 44.52 | 47.63 | 47.73 | 48.75 | 41.64 | 38.60 | 40.32 | 39.04 | 45.20 | 40.21 | 42.21 | 41.17 |
| | h | 349.67 | 346.35 | 348.19 | 350.02 | 350.76 | 350.81 | 342.91 | 350.07 | 354.14 | 351.64 | 341.76 | 349.64 |

Tablo 5'te görüldüğü gibi silis katkısı bulunmayan numuneler göre, silis katkılı numunelerde görülen renk değişimi değerleri çok daha fazla olmuştur. L* değerinde % 20 artış sağlanmıştır. % 3.5 rutil + % 0.15 Si katılan numunelerde kırmızı renk değeri 7. gün sonunda % 89, 100. gün sonunda % 90 azalmış olup neredeyse yok olmuştur. Aynı şekilde % 3.5 anataz + % 0.15 Si katılan numunelerde kırmızı renk (a*) değeri 7.gün sonunda %90 100.gün sonunda %96 değişmiştir.

Tablo 5. Silis katkılı Beyaz Portland çimento ile hazırlanan hamurun renk değerleri.

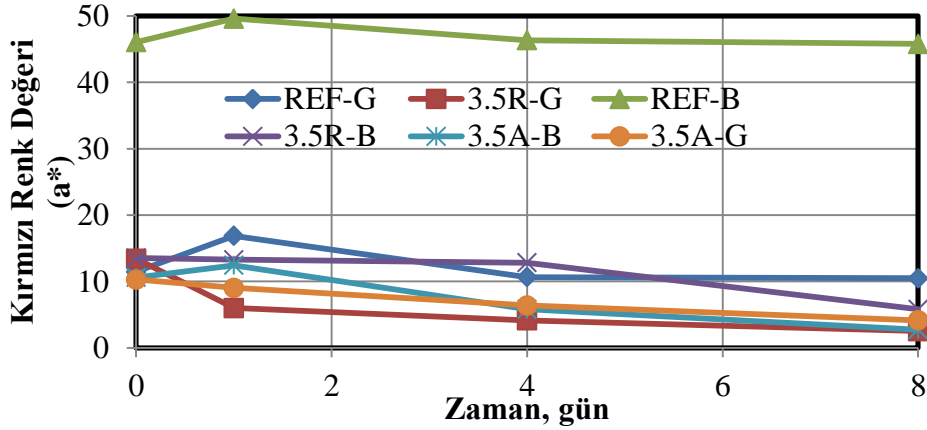
| | Gün | % 3.5 rutil + % 0.15 Si | | | | | % 3.5 anataz + % 0.15 Si | | | | |
|----|-----|-------------------------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|--------|-------|-------|-------|
| | | 0 | 1 | 7 | 60 | 100 | 0 | 1 | 7 | 60 | 100 |
| UV | L | 80.04 | 91.14 | 89.09 | 90.06 | 89.42 | 79.98 | 92.84 | 92.05 | 93.56 | 93.2 |
| | a | 33.63 | 7.28 | 5.05 | 3.73 | 3.46 | 35.2 | 5.30 | 3.06 | 1.70 | 1.67 |
| | b | -5.00 | 0.80 | 2.27 | 2.21 | 3.07 | -5.64 | -0.48 | 1.33 | 1.68 | 2.07 |
| | c | 34.01 | 7.33 | 5.54 | 4.34 | 4.64 | 35.66 | 5.86 | 3.34 | 2.4 | 2.66 |
| | h | 351.48 | 6.21 | 24.19 | 30.58 | 41.53 | 350.86 | 234.46 | 23.68 | 44.29 | 50.93 |

Tablo 6'da değişken oranlarda TiO₂ ile % 0.15 silis katılmış derz numunelerinin değerleri bulunmaktadır. Numunelerde L* değerleri hem anataz hem de rutil TiO₂ katkısı ile % 10 ile 15 arasında artış göstermiştir. a* (Kırmızı renk) değerlerinde ise % 2.5 anataz TiO₂ katkısı kullanılan numunelerde % 85 azalma, % 5 TiO₂ katkısı kullanılan numunelerde % 87 azalma, % 7.5 TiO₂ katkısı kullanılan numunelerde % 88 azalma görülmüştür. Bu değerler sonucunda % 2.5 TiO₂ + % 0.15 silis oranı fotokatalik aktivite için yeterli bulunmuştur. Katkı miktarı artmasına rağmen numunelerde daha iyi sonuç alınmamıştır.

Tablo 6. % 0.15 silis katkıli derz ile hazırlanan numunelerin renk değerleri.

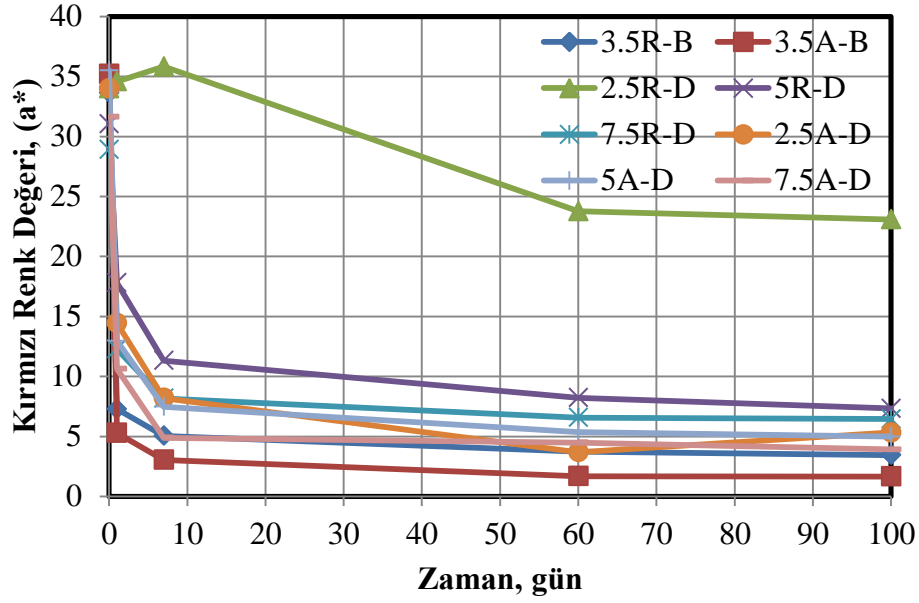
| TiO ₂ | | % 2.5 | | | | | % 5 | | | | | % 7.5 | | | | |
|------------------|----|--------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|
| Gün | | 0 | 1 | 7 | 60 | 100 | 0 | 1 | 7 | 60 | 100 | 0 | 1 | 7 | 60 | 100 |
| rutil | L | 84.11 | 90.43 | 89.39 | 91.13 | 90 | 85.12 | 89.64 | 86.7 | 88.14 | 87.59 | 86.87 | 92 | 92.32 | 92.86 | 91.9 |
| | A | 34 | 34.59 | 35.83 | 23.77 | 23.09 | 31.04 | 17.8 | 11.33 | 8.23 | 7.33 | 28.92 | 12.29 | 8.17 | 6.58 | 6.45 |
| | B | -8.55 | -7.31 | -1.19 | -0.15 | 1.5 | -10.79 | -20.53 | -11.27 | -4.78 | -2.96 | -2.64 | -9.07 | -2.21 | -1.57 | 1.06 |
| | C | 32.2 | 19.29 | 11.4 | 8.24 | 7.55 | 35.67 | 40.18 | 37.56 | 24.25 | 23.28 | 31.56 | 15.28 | 8.46 | 6.76 | 6.55 |
| | H | 344.62 | 337.54 | 354 | 239.11 | 13.84 | 342.99 | 329.41 | 342.57 | 348.62 | 352.7 | 336.4 | 323.57 | 344.85 | 346.55 | 9.37 |
| anataz | L | 84.58 | 92.66 | 91.92 | 93.25 | 89.97 | 84.79 | 92.21 | 92.84 | 92.65 | 92.84 | 83.21 | 92.43 | 92.76 | 93.71 | 90.71 |
| | a* | 34.01 | 14.44 | 8.2 | 3.69 | 5.34 | 35.51 | 12.97 | 7.48 | 5.36 | 4.99 | 31.63 | 10.63 | 4.89 | 4.5 | 3.92 |
| | b* | -10.68 | -10.08 | -2.14 | 0.71 | 2.53 | -11.76 | -7.26 | -3.04 | 0.18 | 1.05 | -9 | -7.31 | 0.1 | -0.91 | 3.09 |
| | c* | 35.64 | 17.62 | 8.49 | 3.76 | 5.93 | 37.41 | 15.95 | 8.07 | 5.37 | 5.1 | 32.9 | 12.93 | 4.92 | 4.39 | 4.99 |
| | H | 342.56 | 329.94 | 345.4 | 9.97 | 25.38 | 341.66 | 324.41 | 337.79 | 122.15 | 11.82 | 344.1 | 325.56 | 120.36 | 348.6 | 38.21 |

Rutil TiO₂ katkıli numunelerde ise % 2.5 TiO₂ katkısı kullanılan numunelerde % 30 renk azalması görülmüştür. Ancak a*(kırmızı renk) değerlerinde azalma % 5 TiO₂ katkısı kullanılan numunelerde % 78, % 7.5 TiO₂ katkısı kullanılan numunelerde % 80 oranında tespit edilmiştir. Bu değerler doğrultusunda % 5 rutil TiO₂ + % 0.1 silis katkısı içeren numuneler en iyi sonuçları vermiştir.

**Şekil 11:**

Gri ve beyaz çimento hamurunda meydana gelen kırmızı renk açılmaları.

Şekil 11 ve Şekil 12'de görüldüğü gibi anataz TiO₂ ile 7 günde sağlanan renk değerlerine rutil TiO₂ katkısıyla ancak 100. gün sonunda yaklaşmıştır. Yine de anataz TiO₂'in kullanıldığı numunelerdeki a* değerinde ki azalma Rutil TiO₂ kullanılan numunelere oranla %10 daha az olduğu görülmüştür. Şekil 12'de görülebileceği gibi silis ve % 2.5 anataz TiO₂ katkıli numuneler silis katkısız numunelere göre daha hızlı a* (kırmızı renk) değerini açmıştır. Ancak numunelerdeki L* (beyaz renk) değerindeki artış silis eklenen numunelerde sadece TiO₂ eklenen numunelerden daha az olmuştur.



Şekil 12:

% 0.15 silisli beyaz çimento ve derz hamurunda ki kırmızı renk açılmaları.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda:

- Gri çimentodan üretilen numunelerde istenildiği gibi a* (kırmızı renk) değerlerinde azalma görülmüştür. Ancak numuneler üzerinde TiO₂'den dolayı beyaz noktalanmalar oluşmuştur.
- Beyaz çimento ve derzlerde gri çimentoda ortaya çıkan lekelenmeler oluşmayıp L* (beyaz renk) değerlerinde artış sağlanmıştır.
- Silis eklenmiş numunelerde özellikle anataz formdaki TiO₂ kullanıldığında fotokataliz reaksiyonu çok daha hızlı gerçekleşmiş ve hem daha fazla sonuç daha kısa sürede alınmıştır.
- Katkı dozajı dikkate alındığında, % 2.5 anataz formunda TiO₂ kullanıldığında veya % 5 rutil formunda TiO₂ kullanıldığında daha iyi verim alınmıştır.
- L* (beyaz renk) ve a* (kırmızı renk) değerleri istenilen düzeye fotokatalitik reaksiyonlar kullanılarak gelmiştir (Rh-B kırmızı renklidir).
- UV ortamda kalan gruplarda a* (kırmızı renk) değerleri neredeyse sıfıra yaklaşmıştır. Bunun yanında L* (beyaz renk) değerleri ise neredeyse 2 katına çıkmıştır.
- Karanlık ortamda test edilen numunelerde renk açılması neredeyse yok sayılabilecek kadar az olduğundan testler 7. gün sonunda bitirilmiştir. Bu sonuçlar TiO₂ katkısının UV ışığına maruz kalmaması durumunda hiçbir etki göstermediğini kanıtlamıştır.
- Silis katkılı numunelerde renk açılması ve beyazlama renk değerleri silis katkısız numunelere göre % 15 daha fazla olmuştur. Bu sonuç ise TiO₂ katkısının silis ile beraber kullanıldığında silis atomlarının hızlandırma etkisi olduğunu kanıtlamaktadır.

Silis katkısı aynı zamanda numunelerde parlak bir yüzey yapısı oluşturmaktadır. Bu yüzey yapısının dış ortamda ne gibi etkiler oluşturacağını araştırılmadan kullanılmaması gerektiği önerilebilir. Yapılan deneyler laboratuvar ortamında hazırlanmış olup açık hava ve dış ortamın deneye etkilerinin nasıl olacağı araştırılması önerilebilir.

KAYNAKLAR

1. Sayılkan F. (2007) Nano-TiO₂ Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi. Doktora tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 123s.
2. Demir G. (2011) Nano TiO₂ Fotokatalizörün İç ve Dış Cephe İnşaat Boyalarında Etkisinin Araştırılması. Yüksek lisans tezi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler A.B.D., Nanoteknoloji bilim dalı, 103 s.
3. <http://www.italcementigroup.com/NR/rdonlyres/96036B14-4C6D-4E07-9854-1B1CE1AD6593/0/TXactivetechnicalreport2009.pdf>, Erişim Tarihi: 18.05.2015, Konu: *The Photocatalytic Active Principle, TX Active® The Photocatalytic Active Principle TECHNICAL REPORT, Italcementi Group 2009, 36s*.
4. Balte G. (2009) Innovative building materials - reduction of pollutants with TioCem, *Nanotechnology in Construction* 3, 55-61.
5. Essawy A.A., El.Aleem S.A. (2014) Physico-mechanical properties. potent adsorptive and photocatalytic efficacies of sulfate resisting cement blends containing micro silica and nano-TiO₂, Chemistry Department, Faculty of Science, Fayoum University Egypt, 8s.
6. Gurbuz M., Solas A., Kucuk A., Goktas A., Dogan A. (2012), Nanoteknoloji ile Çevredostu Fotokatalitik ve Antimikrobiyal Seramik Malzemelerin Üretilmesi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi (Özel Sayı)*, 217-221.
7. Folli A., Jakobsen U.H., Guerrini G.L., and Macphee1 D.E. (2009) Rhodamine B Discolouration on TiO₂ in the Cement Environment: A Look at Fundamental Aspects of the Self-cleaning Effect in Concretes, *J. Adv. Oxid. Technol.*, 12(1).
8. UNI 11247:2010, Determination of the degradation of nitrogen oxides in the air by inorganic photocatalytic materials: continuous flow test method.
9. UNI 11259:2008, Determination of the photocatalytic activity of hydraulic binders - Rodamina test method.

