AMNC
available online @ amnc.aut.ac.ir
نشریه علمی پژوهشی مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین- ۲۴ (۱۳۹۷) ۱۷۴۶-۱۷۴۱

بررسی مقاومت پوشش‌های رزین پایه معدنی مورد استفاده به منظور تثبیت نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم جهت حذف آلاینده‌های آلی از پساب صنایع رنگ و پوشش

علی ملکی*[۱]، سید مسعود هاشمی[۲]

۱ دانشیار، آزمایشگاه تحقیقاتی کاتالیزورها و سنتز آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

۲ دانشجوی دکتری، آزمایشگاه تحقیقاتی کاتالیزورها و سنتز آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

تاریخ دریافت:
۹۷/۰۹/۱۷

تاریخ پذیرش:
۹۷/۱۲/۰۹

چکیده

در این تحقیق مقاومت پوشش‌های رزین معدنی بمنظور تثبیت نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم جهت حذف آلاینده‌های آلی مورد بررسی قرار گرفته‌است. بدین منظور ابتدا رزین پایه معدنی بر روی صفحه شیشه‌ای رآکتور، پوشش داده شد، سپس عمل آماده‌سازی سطح رزین بوسیله یک حلال مناسب، به‌منظور پوشش‌دهی (تثبیت) نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم صورت گرفت. در این تحقیق از حلال های مختلفی برای آماده سازی رزین استفاده شد. همچنین مدت زمان اقامت حلال ها جهت آماده‌سازی سطح پلیمر (رزین) مورد بررسی قرار گرفت. در آماده‌سازی سطح رزین استفاده از حلال یکی از موثرترین، سریع‌ترین و مقرون به‌صرفه‌ترین روش‌ها است، زیرا برای انجام عمل آماده‌سازی به دما، تجهیزات و دستگاه خاصی نیاز نیست. در این فرآیند زمان بهینه تماس میان حلال و سطح رزین پایه معدنی به‌منظور آماده‌سازی سطح ۲۰ دقیقه ارزیابی شد. با توجه به نتایج حاصل از فرآیند آماده سازی سطح و آزمایشات مختلف همچون مقاومت در برابر آب، تست سختی سنج و DSC و تصاویر SEM بر روی پوشش های اعمال شده می توان چنین استنباط کرد که سطح رزین آماده سازی شده در برابر عوامل مورد آزمایش مقاومت خوبی را از خود نشان می دهد. برای بررسی تأثیر رنگبری و معدنی شدن رنگزا توسط نانوذرات TiO_2 پوشش داده شده بر روی رزین، محلول رنگزا را داخل رآکتور تصفیه پساب ریخته و عمل رنگبری در مدت زمان های ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۹۰ دقیقه صورت می پذیرد، در این زمان ها از محلول نمونه گیری کرده و توسط دستگاه UV/Vis طیف جذبی این نمونه ها گرفته می شود. در نهایت با مقایسه طیف محلول رنگزا قبل از فرآیند رنگبری و بعد از فرآیند رنگبری مشاهده می شود که عمل رنگبری و معدنی نمودن، بخوبی انجام شده است. در این تحقیق استفاده از رزین به عنوان چسب جهت نگهداری و تثبیت نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم باعث می‌شود که از اتلاف کاتالیست جلوگیری شده و هزینه‌های تصفیه پساب به میزان زیادی کاهش یابد.

واژگان کلیدی

مقاومت پوشش ها، پوشش دهی، نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم ، رزین معدنی، آماده سازی سطح

عهده دار مکاتبات: maleki@iust.ac.ir

۱) مقدمه

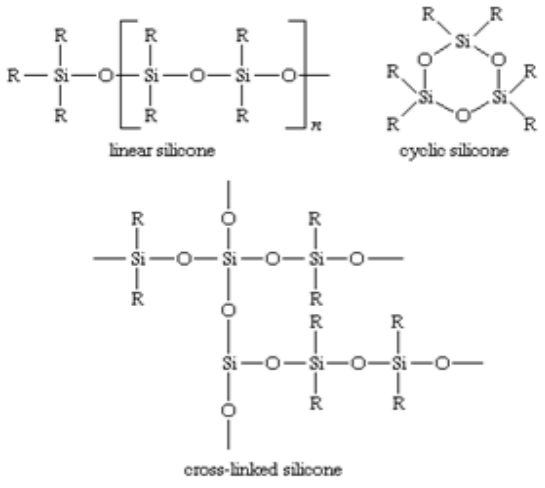
در جهان امروز با گسترش فعالیت‌های صنعتی، ورود پساب های رنگی و غیر رنگی صنایع مختلف رنگ و پوشش مانند صنایع رنگ، خودروسازی، نساجی، آبکاری، پلاستیک، آرایشی–بهداشتی و غیره، خسارت های جبران ناپذیری به محیط زیست وارد می‌شود [۱–۴]. زیرا سمی بودن برخی از رنگزاها فقط سبب آسیب دیدن مناظر زیبای طبیعی نمی‌شوند بلکه به اکوسیستم‌های آبی نیز ضرر می‌رسانند [۱و۲]. برای مثال از نفوذ نور به داخل آب جلوگیری کرده و باعث مختل شدن فرآیند فتوسنتز می‌گردند [۴]. بنابراین در سال های اخیر تحقیقات زیادی برای تصفیه و حذف آلاینده‌های ناشی از پساب صنایع مختلف صورت پذیرفته است [۵].

فرآیند اکسیداسیون پیشرفته (AOP) یکی از جدیدترین و کارآمدترین روش های تصفیه پساب می باشد که از آن برای تصفیه آلاینده‌های آلی می‌توان استفاده نمود [۵و۶]. از مزایای این روش نسبت به سایر روش‌ها می‌توان به حذف آلاینده های کامل ترکیبات آلی و معدنی نمودن آن ها (تبدیل ترکیبات آلاینده به ترکیبات معدنی بی خطر همچون آب، دی اکسید کربن و بعضاً مقدار کمی اسید معدنی بی خطر)، نداشتن معضل پسماند و انجام فرآیند در دما و فشار محیط اشاره نمود [۶–۸].

در این تحقیق برای بررسی مقاومت پوشش های آماده سازی شده (با استفاده از رزین معدنی) جهت تثبیت نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم، از آنالیزهای مقاومت در برابر آب، DSC و SEM استفاده شده است.

برای این منظور از یک رزین معدنی به عنوان پوشش (چسب) جهت ایجاد اتصال میان دیواره رآکتور و ذرات نانوفتوکاتالیست دی‌اکسیدتیتانیوم به منظور اتصال نانوذرات کاتالیست بر روی دیواره رآکتور رنگبری پساب های رنگی استفاده گردیده است که از جمله مزایای استفاده از رزین معدنی می‌توان به موارد زیر اشاره نمود [۹–۱۱]:

– قابلیت پوشش بر روی سطوح مختلف و فعالیت مناسب سطح جهت آماده‌سازی،



شکل ۱: چند نمونه از انواع رزین پایه معدنی مورد استفاده

– مقاومت در برابر آب و عوامل شیمیایی،

– مقاومت در برابر نور UV،

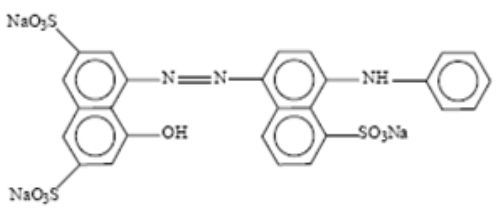
– پایداری مکانیکی، بی‌اثری شیمیایی وغیره.

از نکات مثبت استفاده از رزین برای پوشش نانو ذرات TiO_2 می‌توان به توانایی آن در پوشش‌دهی سطوح غیرشیشه‌ای، عدم نیاز به صافی‌های نانویی جهت حذف نانوذرات TiO_2 جدا شده از سطح و یا پراکنده در سیال و همچنین دوام بیشتر آن بر روی دیواره اشاره نمود که این نکات سبب کاهش قابل ملاحظه‌ای در هزینه ساخت و استفاده از این رآکتورها و ایجاد حداکثر حفاظت در برابر اشعه فرابنفش، بااستفاده از دیواره‌های غیرشیشه‌ای، می گردد.

۲) فعالیت های تجربی

به طورکلی مواد و ابزار مورد استفاده در این تحقیق عبارت از رزین معدنی (Ciba)، دی‌اکسیدتیتانیوم (Degussa)، اسید کلریدریک (Merck)، میکروسکوپ الکترونی نوری (SEM) مدل LEO 7455 vp و دستگاه DSC مدل Perkin Elmer-pyris ۶ هستند.

در این تحقیق برای بررسی مقاومت پوشش های رزین معدنی ابتدا رزین معدنی بر روی صفحات شیشه‌ای پوشش داده شد. پس از فرآیند آماده سازی بوسیله حلال بر روی سطح رزین های پوششی، نانو ذرات TiO_2 مورد استفاده در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، جهت حذف آلاینده های رنگی، تثبیت می‌گردد. بدین منظور برای انجام این تحقیق ابتدا سطح رآکتور (صفحات شیشه ای)، توسط محلول رقیق اسید کلریدریک (HCl) آماده‌سازی شد، سپس رزین معدنی بر روی سطح داخلی دیواره رآکتور (صفحات شیشه ای) پوشش داده شد. هنگامی که رزین های پوشش داده شده کاملا خشک گردید (که معمولا زمان خشک شدن ۴۸ ساعت به طول می انجامد)، عمل آماده‌سازی سطح توسط حلال های مختلف بر روی رزین های پوشش داده شده در مدت زمان های ۱۰ و ۱۵ و ۲۰ دقیقه به منظور پوشش‌دهی نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم انجام شد. در مورد مدت تماس و مقدار حلال مصرفی باید به این نکته توجه نمود که اگر زمان تماس و مقدار حلال کم باشد، سطح به‌اندازه کافی جهت پوشش‌دهی بوسیله نانو ذرات TiO_2 آماده نمی‌شود و اگر زمان تماس و مقدار حلال زیاد باشد باعث تخریب رزین می شود. پس از عمل آماده سازی سطح رزین فرآیند تثبیت نانو ذرات TiO_2 بر روی رزین انجام می شود. به منظور بررسی کیفیت فرآیند آماده سازی سطح رزین های پوشش داده شده از آنالیزهای مقاومت در برابر آب، DSC و SEM استفاده



شکل ۲: ساختار شیمیایی رنگزای اسیدی آبی ۹۲.

شده است.

مشخصات رزین پایه معدنی مورد استفاده

۱- رزین سیلیکون: ۷۵ درصد

۲- مونومر، حلال و سایر ترکیبات: ۲۵ درصد

۳- مقدار پلی سیلوکسان در رزین جامد: ۵۰ درصد

۳) نتایج و بحث

همان‌طور که در جدول (۲) مشاهده می‌شود مرحله آماده‌سازی رزین‌های پوششی توسط حلال‌های الکل، تولوئن، متیل اتیل کتون (MEK) و استون در مدت زمان‌های ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه انجام شده است. بهترین نتیجه آماده سازی توسط حلال استون، در مدت زمان ۲۰ دقیقه صورت پذیرفت. همانطور که مشاهده می شود تنها حلال استون سطح رزین مورد استفاده جهت پوشش دهی کاتالیست را از طریق ایجاد تخلخل آماده سازی نموده است.

به‌منظور بررسی دوام رزین های پوششی آماده سازی شده، مقاومت فیلم‌های پوششی بوسیله دستگاه DSC در دمای ۵۰- تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به نمودار بدست آمده از آزمایش DSC نشان می دهد که نمونه های پوششی آماده سازی شده در این آزمایش تغییرات کمی را دارد و فرآیند تخریب مشاهده نمی شود (اختلاف دما (Tg) نمودارهای DSC بسیار کم بوده که قابل صرف نظر است).

همانطور که در جدول (۳) مشاهده می شود در این آزمایش مقاومت فیلم های پوشش داده شده با رزین پایه معدنی بر روی صفحات شیشه ای (که فرآیند آماده سازی سطح روی آن ها صورت گرفته) طبق استاندارد ASTM D870-92 مورد بررسی قرار گرفته است. به این صورت که پس از فرآیند آماده سازی سطح (که فرآیند در مدت زمان ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه صورت گرفته) روی این پوشش ها، مقاومت در برابر آب در مدت زمان های ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت صورت می پذیرد (آزمایش ها را در دمای معمولی آب انجام می دهیم)، پس از زمان های یاد شده نمونه ها را از آب بیرون می آوریم، مشاهده می کنیم که پوشش ها بعد از گذشت ۷۲ ساعت (۳ روز) همچنان بدون تغییر باقی مانده و مورد تخریب قرار نگرفته است.

همانگونه که در شکل ۴ مشاهده می شود صفحه های شیشه‌ای که با رزین‌های پایه معدنی پوشش داده شده و توسط حلال آماده سازی گردیدند (آماده سازی در زمان‌های ۰ و ۱۰ و ۱۵ و ۲۰ دقیقه صورت گرفت) مقاومت فیلم‌های پوششی بوسیله دستگاه سختی سنج کونیگ طبق استاندارد ASTM D2794 مورد بررسی قرار گرفته است. در این آزمایش فیلم های پوششی آماده سازی شده با فیلم کش و بدون فیلم کش (اعمال دستی) بوسیله دستگاه سختی سنج کونیگ مورد بررسی قرار گرفتند که نتایج حاکی از این بود که سختی فیلم‌های پوششی حاصل از فیلم‌کش کم‌تر از فیلم‌های پوششی بدون استفاده از فیلم کش (فرآیند دستی) است. این موضوع نشان می‌دهد که استفاده از فرآیند دستی (کاردک) برای پوشش دهی رزین ها به منظور تثبیت کاتالیست مناسب‌تر است.

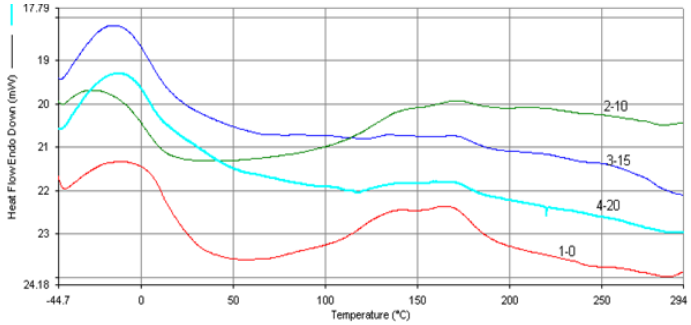
در شکل ۵ توزیع ذرات محلول حاوی نانوذرات TiO_2 در حلال به همراه مقداری عامل دیسپرس کننده توسط دستگاه PSA مورد بررسی قرار گرفته است. در نمودار توزیع اندازه نانوذرات TiO_2 را

جدول ۱: مشخصات رنگزای اسیدی آبی ۹۲.

عدد کالر ایندکس	۱۳۳۹۰
فرمول مولکولی	$C_{۲۲}H_{۱۴}N_۲S_۲Na_۲O_{۱۰}$
وزن مولکولی	۶۹۵٫۵۸ g/mol
شرکت سازنده	ciba

جدول ۲: آماده سازی سطح رزین معدنی بوسیله حلال های مختلف در زمان های ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه

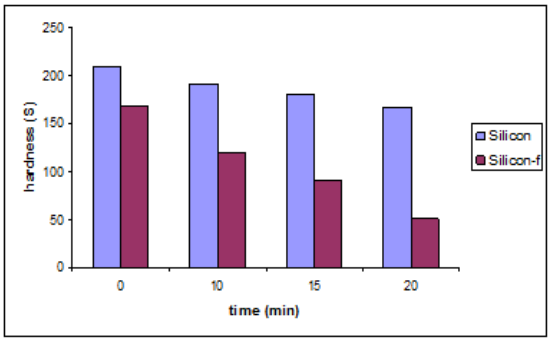
زمان (min)	تولوئن	متیل اتیل کتون	استون	الکل
۱۰	بدون تغییر	بدون تغییر	بدون تغییر	بدون تغییر
۱۵	بدون تغییر	بدون تغییر	بدون تغییر	بدون تغییر
۲۰	بدون تغییر	پوسته پوسته	آماده سازی	بدون تغییر



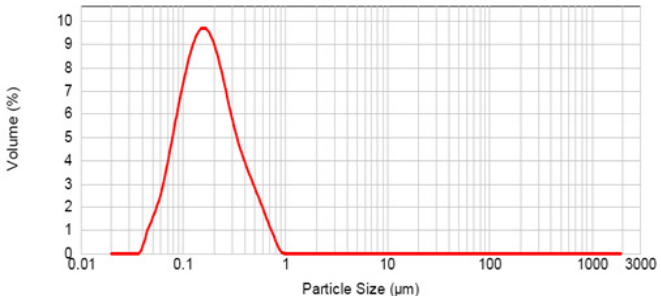
شکل ۳: نمودار DSC برای پوشش‌های رزینی اعمال شده در زمان‌های مجاورت با حلال در زمان صفر (۱-۰)، در مدت زمان ۱۰دقیقه (۲-۱۰)، در مدت زمان ۱۵ دقیقه (۳-۱۵) ودر مدت زمان ۲۰ (۴-۲۰) دقیقه.

جدول ۳: آنالیز مقاومت فیلم های پوششی رزین معدنی آماده سازی شده در برابر آب در زمان های متفاوت

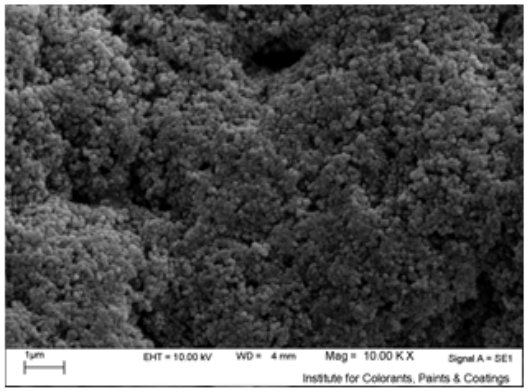
زمان (h)	پوسته پوسته شدن	تاول زدگی	ترک خوردگی	ورآمدن
۲٤	–	–	–	–
٤۸	–	–	–	–
۷۲	–	–	–	–



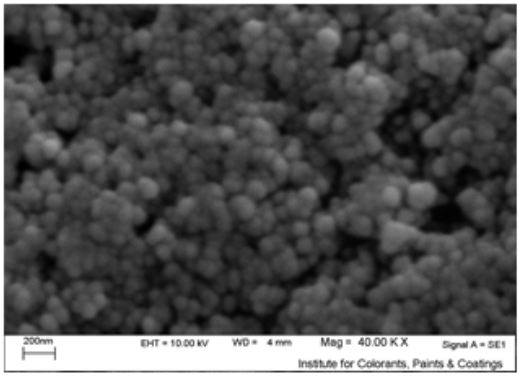
شکل ٤: نمودار سختی پوشش رزین سیلیکونی به صورت اعمال دستی و فیلم کش.



شکل ٥: نمودار PSA محلول دیسپرس شده نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم در حلال با حضور دیسپرس کننده.



شکل ٦: تصویر SEM از پوشش‌دهی نانو ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم بر روی رزین معدنی.



شکل ۷: تصویر SEM از پوشش‌دهی نانو ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم بر روی رزین معدنی.

شکل ۸: تصویر معمولی پوشش‌دهی سطح با نانو ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم بر روی رزین معدنی.

مشاهده می شود که نمودار حاصل تکه قله ای بوده که این نشان همگنی و یکنواختی محلول دیسپرس شده دارد.

همان گونه که در شکل‌های (۶) و (۷) مشاهده می شود برای بررسی فرآیند تثبیت نانو ذرات TiO_2 بر روی رزین پوششی (فرآیند تثبیت نانو فتوکاتالیست به روش عمقی بر روی سطح رزین آماده سازی شده صورت گرفته است)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) با مقیاس‌های ۱ μm و ۲۰۰ nm، از سطح پوشش تهیه شده است که نحوه قرار گیری نانو ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم را روی سطح رزین نشان می دهد و شکل (۸) تصویر معمولی از سطح پوشش ساخته‌شده را ارایه می‌دهد.

برای بررسی تأثیر رنگبری و معدنی شدن رنگزا توسط نانوذرات TiO_2 پوشش داده شده بر روی رزین، ابتدا ۱۲۵ میلی لیتر از محلول رنگزا دارای غلظت ppm ۵۰ (به عنوان پساب شبیه سازی شده) را داخل راکتور ریخته و بعد به آن ۱۰ میلی لیتر آب اکسیژنه ppm ۳۰۰ اضافه نمودیم سپس لامپ فرابنفش و پمپ هوادهی را روشن کرده و عمل رنگبری در مدت زمان های ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ دقیقه صورت می پذیرد، در این زمان ها از محلول نمونه گیری کرده و توسط دستگاه UV/vis طیف جذبی این نمونه ها را می گیریم. در نهایت با مقایسه طیف محلول رنگزا قبل از فرآیند رنگبری و بعد از فرآیند رنگبری مشاهده می کنیم که عمل رنگبری و معدنی نمودن، بخوبی انجام شده است. ضمنا باید اشاره کرد که فرآیند رنگبری در pH خنثی صورت گرفته است.

همانگونه که در شکل ۱۰ مشاهده می شود در مدت زمان ۹۰ دقیقه میزان درصد رنگبری (تخریب) رنگزای اسیدی آبی ۹۲ به بیش از ۹۰ درصد می رسد.

٤) نتیجه‌گیری

در این تحقیق با توجه به نتایج حاصل از فرآیند آماده سازی سطح و آزمایشات مختلف همچون مقاومت در برابر آب، DSC و SEM بر روی پوشش های اعمال شده می توان به کیفیت میزان مقاومت سطح تشکیل شده در برابر عوامل تأثیر گذار، پی برد.

فرآیند آماده‌سازی سطوح دیواره شیشه ای راکتور رنگبری، به منظور پوشش دهی رزین و آماده سازی آن جهت تثبیت نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، طی مراحل زیر انجام شد:

– آماده سازی سطح شیشه به کمک HCl رقیق به منظور پوشش دهی سطح شیشه با رزین

– آماده سازی سطح پوشش رزین معدنی به منظور پوشش دهی نانوذرات TiO_2 بر روی سطح آن

در آماده‌سازی سطح رزین استفاده از حلال یکی از موثرترین، سریع‌ترین و مقرون به‌صرفه‌ترین روش‌ها است، زیرا برای انجام عمل آماده‌سازی به دما، تجهیزات و دستگاه خاصی نیاز نیست. در این فرآیند زمان بهینه تماس میان حلال و سطح رزین پایه معدنی به‌منظور آماده‌سازی سطح ۲۰ دقیقه ارزیابی شد. از بین حلال های مورد استفاده جهت فرآیند آماده سازی رزین، بهترین نتیجه آماده سازی توسط حلال استون صورت پذیرفت.

در این تحقیق استفاده از رزین به عنوان چسب جهت تثبیت نانوذرات TiO_2 باعث می شود

– از اتلاف کاتالیست جلوگیری شده و هزینه های تصفیه پساب را به میزان زیادی کاهش دهد،

– به فیلترهای نانویی جهت حذف نانوذرات جدا شده از سطح راکتور نیاز نمی باشد،

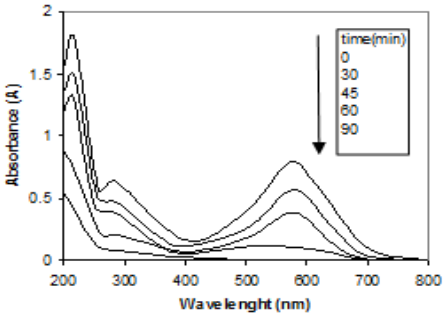
– دوام نانو فتوکاتالیست بر روی دیواره راکتور افزایش می یابد،

– حداکثر حفاظت در برابر اشعه فرابنفش را ایجاد می نماید،

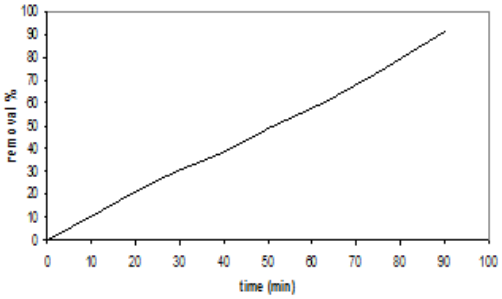
– امکان تثبیت نانوذرات TiO_2 را بر روی شیشه های معمولی به جای شیشه های گران قیمت کوارتز و پیرکس مهیا می کند،

– برای تثبیت نانوذرات TiO_2 به حرارت، واکنش شیمیایی و دستگاه خاصی نیاز نمی باشد،

همچنین رزین باعث می شود که نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم علاوه بر راکتورهای شیشه ای بر روی راکتورهایی از جنس پلاستیک و فلز نیز چسبانده شود.



شکل ۹: نمودار طیف UV/Vis رنگبری رنگزای اسیدی آبی ۹۲ در pH=۷



شکل ۱۰: درصد رنگبری (تخریب) رنگزای اسیدی آبی ۹۲ در مدت ۹۰ دقیقه.

بررسی مقاومت پوشش های رزین معدنی نشان می دهد:

– فیلم های پوششی رزین معدنی آماده سازی شده در برابر آب در مدت زمان های ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت مقاومت خوبی در برابر عواملی (چون پوسته پوسته شدن، تاول زدگی، ترک خوردگی و ورآمدن) نشان می دهد.

– فیلم های پوششی آماده سازی شده بوسیله دستگاه سختی سنج کونیگ طبق استاندارد ASTM D2794 مورد بررسی قرار گرفتند که نتایج حاکی از مقاومت فیلم‌های پوششی می باشد.

– نمودار بدست آمده DSC حاصل از نمونه های پوششی آماده سازی شده در این آزمایش تغییرات کمی را دارد و فرآیند تخریب بر روی نمونه ها صورت نمی گیرد.

– بررسی هر یک از این آزمایش ها نشان می دهد که هر دو فرآیند آماده سازی و تثبیت بخوبی صورت پذیرفته و فرآیند رنگبری نیز به طور موثری اتفاق افتاده است.

۵) مراجع

[1] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, N. Daneshvar, and M. Rabbani, “Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous-flow photoreactor with immobilized TiO2 on glass plates”, Chemical Engineering Journal, 127, 2007, 167-176.

[2] Rabbani, M.; Bathaee, H.; Rahimi, R.; Maleki, A. Desalination and Water Treatment 2016, 57, 25848.

[3] Fayyaz, F.; Rahimi, R.; Rassa, M.; Maleki, A. Water Science & Technology: Water Supply 2015, 15, 1099.

[4] T. Sauer, G. Cesconeto Neto, H.J. Jose, and R.F.P.M. Moreira, “Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO2 slurry reactor”, Journal of Photochemistry and photobiology A: chemistry, 149, 2002, 147–154.

[5] N. Daneshvar, D. Salari, and M.A. Behnajady, “Decomposition of anionic sodium dodecylbenzen sulfonate by UV/TiO2 and UV/H2O2 Processes: a comparison of reaction rates”, Iran Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 21, 2002, 55-62

[6] D.S. Bhatkande, V.G. Pangarkar, and A.A.C.M. Beenacker, “Photocatalytic degradation for environmental applications – a review”, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77, 2001, 102–116.

[7] K. Badii, S.M. Hashemi, H. Ahmadi Moghadam, A.M. Araabi, S. Jebeli Moein, S. Abdolreza, F. Badii, “Surface Coating of Glass Reactors with Nano Titanium Dioxide for Propose of Advanced Oxidation Process of Organic Colorants in Aqueous Environments: Comparison between Surface Coatings by Polymeric Glues and Surface Preparation Methods”, International Catalysis Conference - ICC 2008, Shahid Beheshti University, 28-30 April 2008, P111

[8] N. Daneshvar, D. Salari, and A.R. Khataee, “Application of artificial neural networks for modeling of the treatment of wastewater contaminated with methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/H2O2 process”, Journal of Photochemistry and photobiology A: chemistry, 157, 2003, 111–116.

[۹] رحیمی، ا.، ۱۳۸۳، سیلیکونها، انتشارات انجمن پلیمر ایران ،تهران.

[۱۰] مازندرانی، م.، ۱۳۷۵، تکنولوژی رنگ ورزین، جلد (۱و۲)

[11] S. M. Hashemi, Kh. Badii, Sh. Abdolreza, “Stydy of Immobilization of Nano-TiO2 for Environmental Aspects on Glass by Different Resin Families”, Journal of Progress in Color, Colorants and Coatings (PCCC), Institute for Color Science and Technology, Vol.4, No.1, 2011, 1-6