

## تهیه رنگ خود رفع آلودگی کننده بر پایه ترکیب فتوکاتالیستی $\text{TiO}_2/\text{Ag}$

اسماعیل معتمدی فرد<sup>۱\*</sup> بزرگمهر مداح<sup>۲</sup>

۱ کارشناس ارشد، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، دانشگاه جامع امام حسین(ع)، تهران، ایران

۲ دانشیار، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، دانشگاه جامع امام حسین(ع)، تهران، ایران

چکیده

تحقیقات اخیر جهت حل مشکلات ناشی از آلودگی‌های زیست‌محیطی به تهیه پوشش‌های خود رفع آلوده‌کننده متمایل شده است. مهم‌ترین و کاربردی‌ترین مکانیسم، استفاده از فرایند فتوکاتالیستی است. در این پژوهش، نانو کامپوزیت رنگدانه‌ای  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  توسط روش اشباع مایع از دو ساختار رایج تیتانیوم دی‌اکسید (آناناز و روتیل) با نسبت ۲ و ۱ درصد نیترا نقره سنتز شد. با استفاده از SEM-EDX و UV-VIS، مشخصات کامپوزیت بررسی شد. برای صحت‌توانایی کامپوزیت در تخریب آلاینده  $1 \text{ mg/L}$  رودامین B درون محلول آبی در ناحیه مرئی، از لامپ هالوژن ۱۰۰ وات استفاده گردید. نتیجه آن تخریب پذیری ۶۰ درصدی Rh.B در مدت‌زمان ۲۴۰ min بود. پراکندگی نانو کامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  در پوشش رنگ تجاری آکرلیکی نیمه براق به وسیله SEM انجام شد. نتایج نشان داد که آلاینده Rh.B با غلظت  $100 \text{ mg/L}$  که بر روی سطح رنگ حاوی کامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  قرار دارد در مدت‌زمان ۶ ساعت تحت تأثیر تابش لامپ هالوژن ۱۰۰ وات ۴۰ درصد تخریب شد.

تاریخ دریافت:

۹۶/۱۰/۲۴

تاریخ پذیرش:

۹۶/۱۲/۲۶

پوشش خود تمیز شونده، تیتانیوم دی‌اکسید، رزین آکرلیکی،

رنگ تجاری خود رفع آلودگی کننده

واژگان کلیدی

## ۱) مقدمه

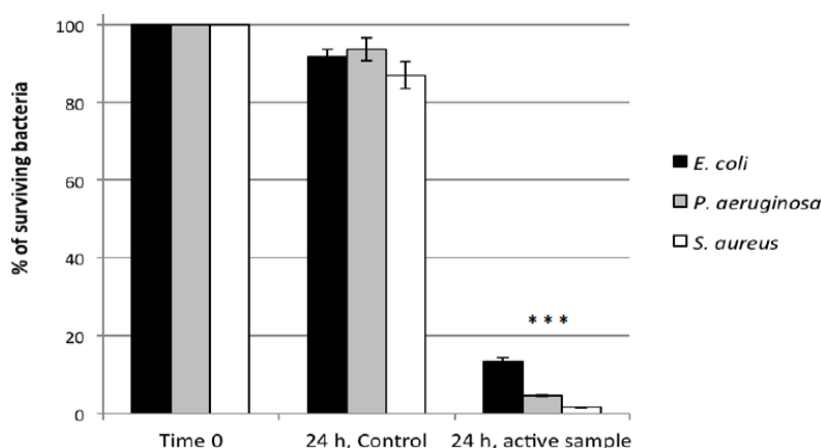
از همان ابتدای پیدایش تمدن بشری، آلودگی‌های زیست‌محیطی با انسان همراه بوده است و همزمان با رشد جوامع شهری و تغییر سبک زندگی، نوع آلودگی‌ها و مواد آلاینده ضمن تغییر افزایش یافته است. صرف‌نظر از تلاش مداوم برای کاهش یارفع منابع ایجاد آلودگی، به دنبال راه‌حل‌های مناسبی جهت حل مشکلات ناشی از آلودگی‌های زیست‌محیطی، هستند یکی از راه‌حل‌های ارائه شده، استفاده از پوشش‌های خود تمیزشونده است. فناوری پوشش‌های خود تمیزشونده در دهه اخیر رشد قابل توجهی داشته و از پتانسیل بالایی برای تجاری شدن برخوردار خواهد بود بنابراین بازار جهانی ایده‌آلی را رقم خواهد زد [۱]. نانو ذرات تیتانیوم دی‌اکسید به علت فعالیت فتوکاتالیستی زیاد، پایداری شیمیایی بالا، در دسترس بودن، ارزان و غیر سمی بودن یکی از پرکاربردترین نانو ذرات در تهیه پوشش‌های خود رفع آلوده‌کننده است [۲]. مکانیسم خود تمیز شونده پوشش‌ها بر اساس دو عمل آب‌دوستی همراه با اثر فتوکاتالیستی و آبگریزی همراه با اثر لوتوس بر روی محیط اطراف خود تأثیر می‌گذارند. در هر دو دسته سطح پوشش توسط آب تمیز می‌شود. با این تفاوت که در انواع آب‌گریز، غلتیدن قطرات آب و در انواع آب‌دوست، لایه‌ای از آب منجر به زدودن آلاینده‌ها به‌طور شیمیایی تحت تأثیر نور از سطح می‌گردد [۳]. تیتانیوم دی‌اکسید عمدتاً دارای سه ساختار بلوری به نام‌های روتیل، آناتاز و بروکیت می‌باشد. ساختار روتیل پایدارترین و فراوانترین گونه بلوری تیتانیوم دی‌اکسید است که به علت ضریب شکست بالا به‌عنوان رنگدانه سفید در صنایع رنگ، پلاستیک، پوشش و کاغذ کاربرد وسیعی دارد. گونه بلوری آناتاز به‌علت برخورداری از خاصیت فتوکاتالیستی بالا و پتانسیل احیای بالاتر برای تولید الکترون در فرایند تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌ها بسیار مورد توجه است. ساختار آناتاز برای فعال شدن باید در معرض تابش نور با طول موج ۳۸۰ نانومتر قرار گیرد. این محدوده فرابنفش کمتر از ۵ درصد نور خورشید است. یکی از راه‌های رسیدن به این هدف اختلاط با فلزات نجیب است. این اختلاط با کاهش فاصله نوار تیتانیوم دی‌اکسید و افزایش ویژگی‌های سطحی، باعث انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش می‌شود. یکی از مشکلاتی که استفاده از تیتانیوم دی‌اکسید را برای سطوح، دچار چالش می‌کند، این است که پیوندهای ایجاد شده عمدتاً فیزیکی بوده و پایداری مناسبی روی سطوح مختلف ندارند. در همین راستا استفاده از تیتانیوم دی‌اکسید در پوشش‌های پلیمری، راه حل مناسبی برای رفع این مشکل

است. پوشش‌های پلیمری با روشی نسبتاً آسان روی سطوح را می‌پوشانند که علاوه بر پایداری، از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه است. یکی از مواردی که به‌عنوان یک پوشش پلیمری زیاد مورد استفاده قرار می‌گیرد، رنگ‌ها هستند. رنگ‌های حلال‌پایه به علت افزایش مواد آلی فرار و اثرات زیست‌محیطی جای خود را به رنگ‌های پایه‌آب داده‌اند. استفاده از رنگ‌های اکریلیک به علت مقاومت بالا در برابر آب و اشعه UV، چسبندگی به سطوح مختلف و خشک شدن سریع به سرعت رو به افزایش است. بنابراین با استفاده از رنگدانه فتوکاتالیستی تیتانیوم دی‌اکسید مخلوط شده با نقره درون یک رنگ تجاری اکریلیک پایه آب نیمه براق و رزین اکریلیک (پایه اصلی رنگ‌های تجاری اکریلیک) خصوصیات خود رفع آلودگی‌کنندگی پوشش‌ها مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

خطایی و همکاران [۴] سه نوع نانوذره تیتانیوم دی‌اکسید ۱۰۰ درصد آناتاز تجاری با نام‌های STA-100 (۸۰nm)، SSP-25 (۹nm) و ژاپن با نسبت‌های ۲، ۳/۵ و ۶ درصد درون رنگ تجاری اکریلیک پایه آب نیمه براق متعلق به شرکت رنگ بحرین مخلوط و در نهایت با قلم مو بر روی صفحات سرامیکی پخش کرده، سپس از آلاینده مدل قرمز ۴۶ با غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بر روی سطح رنگ تحت تأثیر تابش نور خورشید به مدت ۱۶ ساعت جهت خود تمیزشوندگی و به مدت دو هفته جهت پایداری رنگ، مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد آناتاز ۶ درصد بالاترین میزان تخریب آلاینده مدل توسط واکنش فتوکاتالیستی و اکسیداسیون دارد. ولی باعث از هم‌گسیختگی و گچی شدن (آزمون دست‌گش سیاه) رنگ می‌شود. بهترین عملکرد مربوط را نانو ذره STA-100 (۱۰nm) با نسبت ۳/۵ درصد در هر دو حالت خود تمیز-شوندگی و پایداری رنگ از خود نشان می‌دهد.

کلونا و همکاران [۵] از مخلوط کردن ۲ درصد P25 (نانو تیتانیوم دی‌اکسید تجاری حاوی ۸۵ درصد آناتاز خالص و ۱۵ درصد روتیل) درون یک رزین کopolymer پایه آب اورتان اکریلیکی به اثرات ضد باکتری این پوشش تحت تأثیر یک لامپ فلورسنت زنون پرداخته‌اند. نتایج نشان از تخریب ۸۰ درصدی باکتری *E. coli*, *P. aeruginosa* and *S. aureus* در مدت زمان ۲۴ ساعت است. در شکل ۱ درصد زنده ماندن باکتری‌ها نشان داده شده است.

آن و همکاران [۶] تأثیر استفاده از نانو ذرات تیتانیوم را در مقیاس نانو و در شکل پیگمنت بر تخریب رنگ‌های الکیدی و اکریلیکی مورد بررسی قرار داده‌اند. نتایج حاکی از تأثیر بیشتر نانو ذرات



شکل ۱: نمودار درصد زنده ماندن باکتری‌ها، نمونه کنترل شده بدون نانو ذره و نمونه فعال حاوی ۲٪ نانو ذره

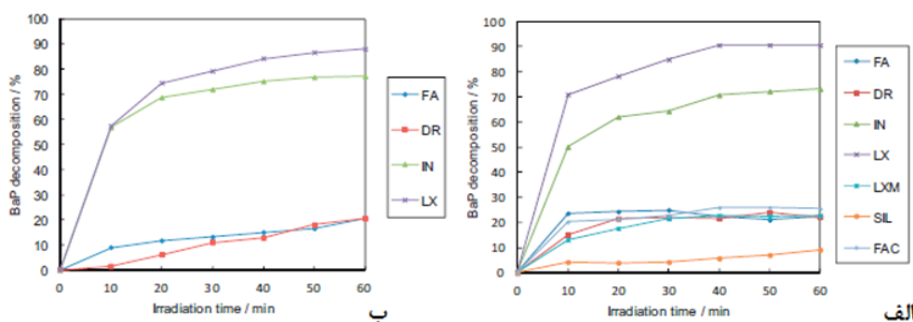
تربیا و همکاران [۱۰] با استفاده از چهار رنگ تجاری پایه آب حاوی نانو ساختارهای تیتانیوم به نام‌های IN (اکریلیک)، FA و DR (سیلیکاتی) و LX (لاتکس) متعلق به شرکت pigment لهستان به تخریب هورمون بنزو پیرین تحت نور فرابنفش و مرئی پرداخته‌اند. همان طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود رنگ های LX و IN تخریبی بیش از ۶۰ درصدی را داراست. بررسی ها نشان از حضور بیشتر عنصری از قبیل Mg، Al، O، C و Ti در این رنگ‌ها است.

آن و همکارانشان هم به این نتایج مشترک دست یافتند که بازده فتوکاتالیستی برای مواد متخلخلی مثل اکسید آلومینیوم و اکسید تیتانیوم بیشتر است و عمدتاً در تهیه رنگ‌های بیرون از ساختمان مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۱].

لینگ یانگ و همکاران [۱۲] با استفاده از پلیمر PMMA و نانوذره تیتانیوم، پوشش نانو کامپوزیتی آب پایه تهیه کردند. آن‌ها خاصیت رفع آلوده‌کنندگی آن را هم بر اثر فوق آب‌دوستی و فتوکاتالیستی زیر نور فرابنفش، در حضور آلایند متیل بلو مورد بررسی قرار داده‌اند نتایج نشان از عملکرد بالای پلیمر در جهت خود رفع آلوده‌کنندگی است.

بر تخریب ماتریس آلی در مقایسه با پیگمنت (مخلوط روتیل و آناتاز) بود. در تحقیقی دیگر آن و همکاران [۷] با استناد به نتایج تحقیقات پیشین از رزین آکریلیک فلئوئوره و پلی‌استر سیلیکونه استفاده و نقش نانو ذرات مختلف را در تخریب فتوکاتالیستی گاز  $NO_x$  مورد بررسی قرار داده‌اند. نتایج نشان داد که فرم روتیل به علت داشتن هم‌زمان هر دو خاصیت پوششی و فتوکاتالیستی ضعیف‌تر محافظ خوبی برای فرابنفش است و قابلیت محافظت از ماتریس پلیمری را دارد. همچنین آن تحقیقات خود را معطوف به استفاده از نانو ذرات تیتانیوم در رنگ‌های خود تمیز شونده و ضد آلودگی کردند. در این پوشش‌ها قابلیت تخریب آلایند‌های محیطی مانند  $NO_x$  و خاصیت آنتی‌باکتریال نانو ذرات مورد بررسی قرار گرفت [۸].

هاچیمانوا و همکاران [۹] پوشش آکریلیکی آب پایه بر پایه روتیل تیتانیوم و مواد افزودنی خاصی از نانو ذرات تیتانیوم دی‌اکسید و نانو اکسید روی مخلوط کرده‌اند. از ماده رنگزای نارنجی ۲ تحت تابش نور UV برای بررسی اثر فتوکاتالیستی و ضد میکروبی استفاده شد. نتایج، نشان از اثرات بالای ضد میکروبی این نانو مواد در فرمولاسیون رنگ داخلی است.



شکل ۲: نمودار درصد تخریب‌پذیری بنزوپیرین (الف) رنگ‌های بدون تیتانیوم و حاوی تیتانیوم (ب) رنگ‌های حاوی تیتانیوم

**۲) بخش تجربی****۱) مواد**

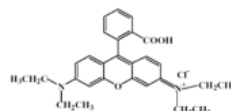
پودر روتیل با اندازه  $0.46 \mu m$  از شرکت Chemours و نانو پودر آنتاز با اندازه  $20 \text{ nm}$  از شرکت Sigma aldrich و نیترات نقره از شرکت Merck با اندازه  $25 \mu m$  هر سه با خلوص  $99/8$  درصد به همراه آب دو بار تقطیر محصول شرکت قطران شیمی جهت سنتز ماده استفاده شد. برای تهیه پوشش از رزین آکرلیک خالص و رزین آکرلیک استایرن دار با نام تجاری R83 و R4410 مربوط به شرکت سیماب رزین استفاده شد. سایر مواد مصرفی عبارتند از سدیم دودسیل سولفات و تگزانونل که به ترتیب از شرکت Sigma aldrich و Eastman خریداری گردید. در پایان از مجتمع صنایع رنگ نیلگون یک رنگ تجاری پایه آب با نام توتال خریداری شد. در این پژوهش از Rh.B با مشخصات ذکر شده در جدول ۱ به عنوان آلاینده مدل استفاده گردید.

**۲) روش کار****۱) سنتز نانو کامپوزیت**

$0.75$  گرم از فرم روتیل تیتانیوم به  $20$  میلی لیتر آب مقطر اضافه شده و به مدت  $2$  ساعت با همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس  $0.75$  گرم از فرم آنتاز به همراه  $2$  درصد وزنی نیترات نقره ( $0.057$  گرم) به مخلوط اضافه شد، هم زدن به مدت  $6$  ساعت اما در محیط تاریک ادامه یافت. پس از آن به مدت  $24$  ساعت در حالت سکون و تاریک قرار گرفت. بعد از گذشت این زمان، مخلوط به مدت  $12$  ساعت درون آون با دمای  $100$  درجه سانتیگراد قرار داده شد. رسوب تهیه شده، به درون بوتله چینی انتقال یافت و به منظور کلسینه شدن به مدت  $4$  ساعت در دمای  $400$  درجه سانتیگراد درون کوره قرار داده شد. نقره با روش اشباع مایع به صورت یونی با ساختارهای تیتانیوم دی اکسید جفت می شود [۱۴].

**جدول ۱: مشخصات آلاینده مدل Rh.B [۱۳]**

Rh.B	آلاینده مدل
$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	فرمول شیمیایی
$479.02 \text{ g/mol}$	جرم مولکولی
Merck	محصول
پودر قرمز متمایل به بنفش	رنگ و ساختار



**۲) تهیه پوشش با آکرلیک استایرن دار و نانو کامپوزیت**  
 $0.25$  گرم کامپوزیت  $TiO_2/Ag$  در  $3$  میلی لیتر محلول SDS ( $0.03$  گرم بر لیتر) که به عنوان یک فعال کننده آنیونی جهت جلوگیری از تجمع نانو ذرات [۱۵] اضافه شد. مخلوط کامپوزیت با استفاده از حمام التراسونیک به مدت  $15$  دقیقه تحت فرایند فراصوت قرار گرفت. با استفاده از دستگاه سیرکولاتور آب سرد و گرم، دمای  $30$  درجه سانتیگراد بر روی راکتور تنظیم شد. در همین حین، مقدار  $50$  گرم رزین آکرلیک استایرن دار درون راکتور ریخته شد.  $0.25$  گرم فرم روتیل تیتانیوم جهت داشتن پوششی سفیدرنگ به رزین با دور  $400 \text{ rpm}$  مخلوط شد. حدود  $40$  دقیقه طول کشید تا پراکندگی مناسبی بین گروه روتیل و رزین برقرار شود. بعد از این مرحله دیسپرس نانو کامپوزیت، به رزین اضافه شد. برای پراکنده شدن کامپوزیت درون رزین هم زدن به مدت  $30$  دقیقه انجام شد. سپس  $0.15$  گرم تگزانونل ( $7$  درصد وزنی نسبت به جامد رزین) جهت پوشش دهی بهتر به رزین اضافه شد [۱۶]. بعد از  $15$  دقیقه، رزین از راکتور خارج و بر روی صفحات شیشه ای جهت بررسی خاصیت خود رفع آلوده کنندگی قرار داده شد.

**۳) تهیه پوشش با آکرلیک خالص و نانو کامپوزیت**

$0.23$  گرم کامپوزیت  $TiO_2/Ag$  در  $2$  میلی لیتر محلول SDS ( $0.03$  گرم بر لیتر) مخلوط شد. با استفاده از حمام التراسونیک، مخلوط کامپوزیت به مدت  $15$  دقیقه تحت فرایند فراصوت قرار گرفت. با استفاده از دستگاه سیرکولاتور آب سرد و گرم، دمای  $60$  درجه سانتیگراد بر روی راکتور تنظیم شد. در همین حین، مقدار  $50$  گرم رزین آکرلیک خالص درون راکتور ریخته شد.  $0.25$  گرم فرم روتیل تیتانیوم با دور  $300 \text{ rpm}$  جهت داشتن پوشش سفید رنگ مخلوط شد. حدود  $30$  دقیقه طول کشید تا پراکندگی مناسبی بین گروه روتیل و رزین برقرار شود. بعد از این مرحله، دیسپرس کامپوزیت به رزین اضافه شد. برای پراکنده شدن کامپوزیت، درون رزین هم زدن به مدت  $20$  دقیقه انجام شد. سپس  $0.16$  گرم تگزانونل ( $7$  درصد وزنی نسبت به جامد رزین) به رزین اضافه شد. بعد از  $15$  دقیقه، رزین از راکتور خارج و بر روی صفحات شیشه ای جهت بررسی خاصیت خود رفع آلوده کنندگی قرار داده شد.

**۴) تهیه پوشش رنگ تجاری و نانو کامپوزیت**

برای تهیه رنگ حاوی نانو ذره،  $50$  گرم رنگ آکرلیک نیمه براق با  $10$  میلی لیتر آب مقطر به وسیله همزن مکانیکی  $220 \text{ rpm}$  به

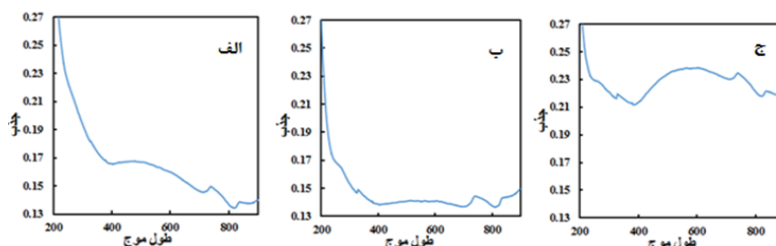
الکترونی روبشی نوعی میکروسکوپ الکترونی است که قابلیت عکسبرداری از سطوح با بزرگ نمایی ۱۰ تا ۵۰۰۰۰۰ برابر با قدرت تفکیکی کمتر از ۱ تا ۲۰ نانومتر را دارد. مبنای عملکرد این میکروسکوپ، برهمکنش پرتو الکترونی با ماده است؛ پرتوهای ساطع شده از این برهمکنش می تواند جهت بررسی ها مورد استفاده قرار گیرد. در این تحقیق از دستگاه EDX-SEM مدل XL30 ESEM شرکت هلندی Philips استفاده شد.

### ۳ نتایج و بحث

#### ۳(۱) آنالیز UV-VIS

برای بررسی عملکرد نقره و روتیل در افزایش شدت جذب در ناحیه مرئی از طیف UV-VIS نانو کامپوزیت، نسبت به ماده های اولیه این نانو کامپوزیت استفاده شده است. نتایج در شکل ۳ نمایش داده شده است.

همان طور که در شکل ۳-الف مشاهده می گردد، تیتانیوم دی اکسید با فرم روتیل نسبت به آناتاز در محدوده مرئی ۴۰۰-۶۰۰ نانومتر به دلیل خروج سریعتر الکترون از صفحات روتیل نسبت به آناتاز کمی جذب نشان می دهد. بنابراین همراه بودن این ماده در طی سنتز نانو کامپوزیت باعث جابجایی طول موج می شود. حضور عنصر نقره باعث افزایش شدت جذب در ناحیه نور مرئی شده است. وجود روتیل و حضور نقره، باعث افزایش عملکرد این دو ماده زیر نور مرئی و کاهش باند انرژی و نرخ نوترکیبی الکترون - حفره می شود [۱۷]. علاوه بر این آواز و همکاران [۱۸] پدیده ای به نام پلاسمون فتوکاتالیستی را معرفی کردند، بر این مبنای که تیتانیوم دی اکسید اختلاط شده با نقره یک جذب قوی در محدوده ۴۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر از خود نشان می دهد که ناشی از پلاسمون رزونانسی است. برخی از نانو ذرات فلزی به دلیل فقدان اوربیتال مولکولی در ساختار خود، دریایی از الکترون های غیر مستقر بر سطح خود ایجاد می کنند که جذب نور منجر به تشدید نوسان این الکترون های سطحی می شود.



شکل ۳: الف) جذب روتیل خالص با غلظت ۰/۰۱ g/L در محلول آبی (ب) جذب آناتاز خالص با غلظت ۰/۰۱ g/L در محلول آبی (ج) جذب ۲٪  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  با غلظت ۰/۰۱ g/L در محلول آبی

مدت ۱۰ دقیقه رقیق شد. در همین حین، ۰/۰۲۵ گرم نانو ذره درون ۵ میلی لیتر محلول SDS (۰/۰۰۳ گرم بر لیتر) ریخته شد. سپس درون حمام التراسونیک تحت فرایند فراصوت به مدت ۱۵ دقیقه قرار گرفت. برای پخش شدن نانو ذرات درون رنگ اختلاط به مدت ۲۰ دقیقه با دور ۳۰۰ rpm انجام شد برای تهیه رنگ بدون نانو ذره فقط از ۱۵ میلی لیتر آب مقطر در حضور ۵۰ گرم رنگ با همان شیوه بالا استفاده شد [۴-۵].

### ۳(۲) آنالیزهای مورد استفاده جهت مشخصه یابی

#### ۳(۲) آنالیز UV-VIS

دستگاه اسپکترومتر یا طیف سنجی در واقع بر همکنش نور با ماده مورد بررسی قرار می دهد. دستگاه های ماوراء بنفش - مرئی به عنوان پر مصرف ترین دستگاه های اسپکترومتر در آزمایشگاه بوده که با آن با توجه به میزان عبور و جذب، غلظت مواد در یک نمونه تعیین می گردد. در این تحقیق از دو مدل طیف سنج UV-VIS یکی تک پرتوی مدل Spectronic 20D محصول شرکت Milton roy برزیل و دو پرتویی مدل Lambda45 محصول Perkin Elmer آمریکا استفاده شد.

#### ۳(۲) آنالیز EDX

طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس یک روش تحلیلی است که برای تجزیه و تحلیل ساختاری یا خصوصیات شیمیایی یک نمونه به کار می رود. قابلیت توصیفی این روش به طور کلی بر اساس این اصل استوار است که هر عنصر دارای یک ساختار اتمی منحصر به فرد است که به صورت قله در پیک پرتو ایکس ظاهر می شود.

#### ۳(۲) آنالیز SEM

امروزه روش های مختلفی جهت شناسایی و آنالیز وجود دارد. یکی از معروفترین آن ها، روش های میکروسکوپی است. میکروسکوپ

## SEM - EDX آنالیز (۲/۳)

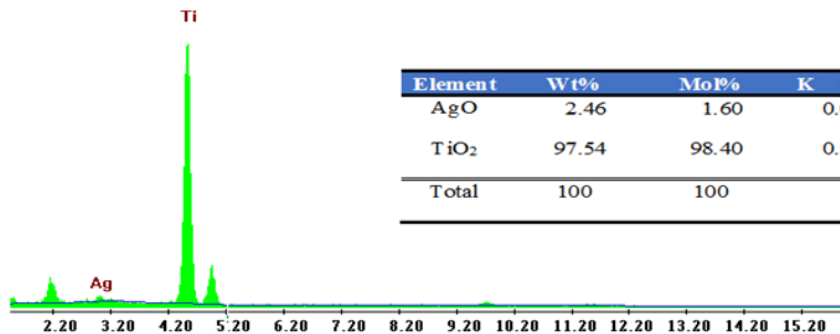
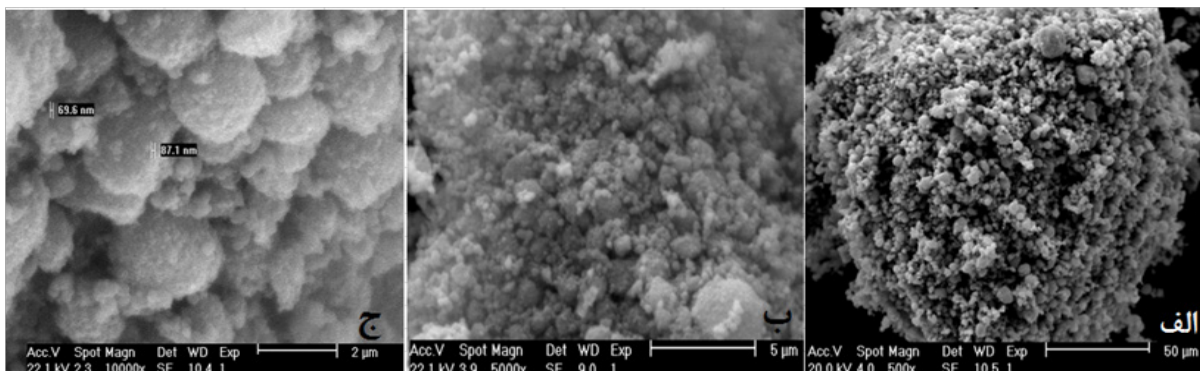
همان طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، هر یک از پیک‌های موجود در EDX نشانگر یک عنصر می‌باشند. دو پیک با شدت بالا مربوط به حضور تیتانیوم است. و پیک نشان داده شده در نزدیکی نقره مربوط به طلا است. همچنین نقره متصل شده روی سطح تیتانا به گونه‌ای یکنواخت در ترکیب توزیع شده است. در نتیجه می‌توان گفت که روش اشباع مایع (غوطه وری مایع)، ترکیبی یکنواخت و همگن از نانو ذرات متصل شده با نقره می‌دهد. در شکل ۵ مورفولوژی نمونه نشان دهنده روتیل میکرو و آناتاز نانو در تصویر SEM است همچنین کروی شکل و مناسب جهت استفاده در پدیده فتوکاتالیستی است.

تصاویر SEM پخش نانو ذرات درون ماتریس رنگ تجاری در شکل ۶ نشان داده شده است. هرچه یکنواختی توزیع نانو ذرات بیشتر باشد به همان نسبت توانایی خود تمیزکنندگی بیشتر خودنمایی می‌کند. همان طور که مشاهده شد یکنواخت پذیری نسبی توسط نانو کامپوزیت در پوشش رنگ انجام شده است. به علت ناپایداری و به هم چسبیده شدن نانو کامپوزیت درون ماتریس پلیمری، خاصیت فوتوکاتالیستی رنگ کاهش پیدا خواهد کرد.

## ۳/۳) بررسی خصوصیات فتوکاتالیستی درون محلول آبی

برای بررسی خاصیت فتوکاتالیستی در محلول آبی تحت تابش نور مرئی، مقدار  $0.02 \text{ g}$  از نانو کامپوزیت تهیه شده درون  $50 \text{ ml}$  آب مقطر به مدت  $15 \text{ min}$  درون حمام التراسونیک دیسپرس شد. مخلوط دیسپرس شده به محلول Rh.B، با غلظت  $1 \text{ mg/L}$  و حجم  $450 \text{ ml}$  آب مقطر به درون راکتور جهت عملکرد نانو کامپوزیت در تخریب پذیری آلاینده انتقال داده شد. در مدت  $240$  دقیقه در فواصل  $20$  دقیقه‌ای از راکتور یک نمونه گرفته شد. سپس با استفاده از دستگاه سانتریفوژ فتوکاتالیست از محلول جدا شد. تصاویر مربوط به محیط آبی در شکل ۷ نمایش داده شده است. جذب محلول‌های عاری از نانوذره توسط دستگاه طیف‌سنج UV-VIS تک پرتویی قرائت شد. نتایج آن در شکل ۸ مشخص شده است.

در این آزمایش از سه محلول رودامین با غلظت  $1 \text{ mg/L}$  استفاده شد. مخلوط‌ها عبارت‌اند از: ۱- محلول رودامین تنها ۲- مقادیر یکسان تیتانیوم دی‌اکسید (روتیل و آناتاز) ۳- کامپوزیت سنتز شده تیتانیوم با نقره است. همان طور که در شکل ۸ ملاحظه می‌شود، درصد تخریب‌پذیری Rh.B، به وسیله نانو کامپوزیت، محلول

شکل ۴: آنالیز تصویر EDX نانوذره  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ 

شکل ۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  (الف) بزرگ‌نمایی  $500\times$  با قدرت تفکیک  $50$  میکرومتر (ب) بزرگ‌نمایی  $5000\times$  با قدرت تفکیک  $2$  میکرومتر (ج) بزرگ‌نمایی  $10000\times$  با قدرت تفکیک  $2$  میکرومتر با مشخص شدن اندازه ذرات

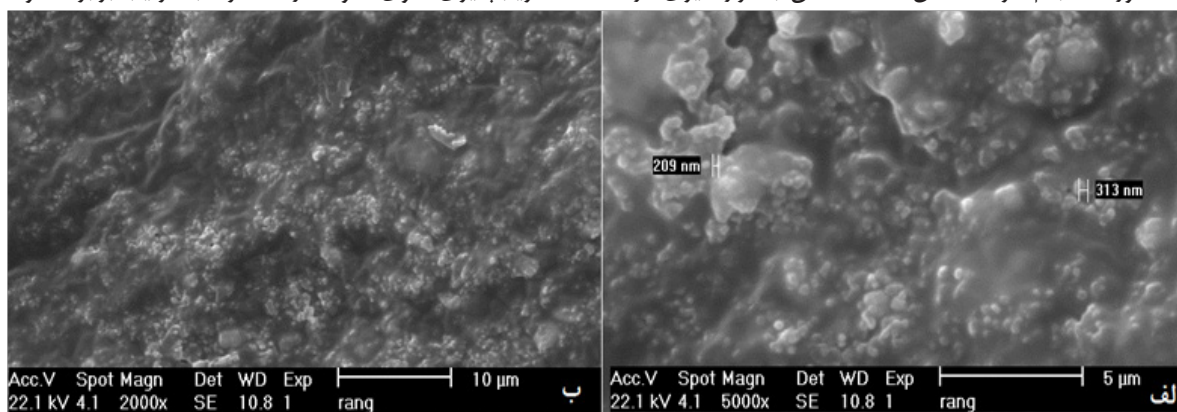
جای تاریک به مدت ۱۲ ساعت کامل شد. پس از آماده شدن، بررسی خاصیت خود رفع آلوده‌کنندگی رنگ به سه طریق انجام می‌شود. ۱- قرار دادن پوشش حاوی نانوذره درون محیط تاریک (شاهد) ۲- قرار دادن پوشش حاوی نانوذره در مقابل نور مرئی (اثر فتوکاتالیستی) ۳- قرارگیری پوشش بدون نانوذره در مقابل نور مرئی (اثر فوتونی) تاثیر تابش نور مرئی لامپ هالوژن ۱۰۰ وات بر روی پوشش‌های تهیه شده طی زمان ۸ ساعت در فاصله ۱۵ سانتی‌متری از پوشش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آن در شکل ۹ مشخص است هر دو ساعت یک نمونه برداشته و با ریختن ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر بر روی آن، رنگ از سطح شیشه جدا شد. سپس به درون لوله آزمایش انتقال (شکل ۱۰) و به مدت چهار روز در محیط تاریک قرار داده شد. میزان جذب رودامین با استفاده از دستگاه UV-VIS مشخص شد. نتایج آن در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

شکل ۱۱ تاثیر حضور نانو ذرات و عدم حضور نانو ذرات در محیط تاریک و روشن به صورت نمودار نشان می‌دهد. درصد تخریب‌پذیری حاوی ۲ و ۱ درصد نقره به ترتیب برابر ۵۳ و ۴۰

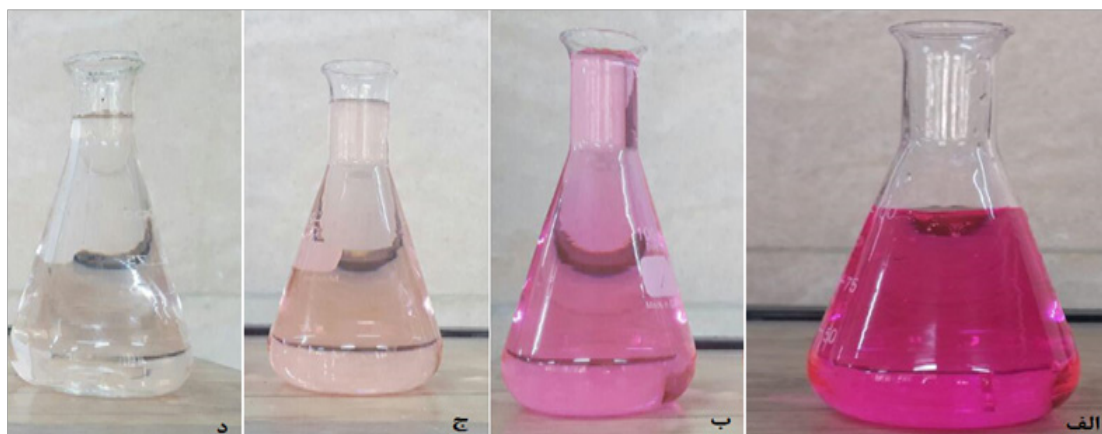
رودامین و مخلوط روتیل و آناتاز در مدت زمان ۲۴۰ دقیقه به ترتیب ۹۰، ۳۸ و ۳۰ درصد است. کامپوزیت تحت نور مرئی فعالیت بیشتری دارد و مشخص می‌کند که نانوذره به‌طور تخصصی به نور مرئی پاسخگو است. یعنی حضور نقره و فرم روتیل بهترین جواب را می‌دهد. علت کمتر بودن درصد تخریب‌پذیری مخلوط روتیل و آناتاز نسبت به رودامین تنها این است که روتیل جذب قابل توجهی در نور مرئی دارد، اما خاصیت فتوکاتالیستی ضعیفی نسبت به آناتاز دارد. همچنین افزایش کدوری در فاز مایع، مانع از جذب پرتوهای نور مرئی به سطح رودامین می‌شود.

### ۳) بررسی خاصیت فتوکاتالیستی روی سطح رنگ

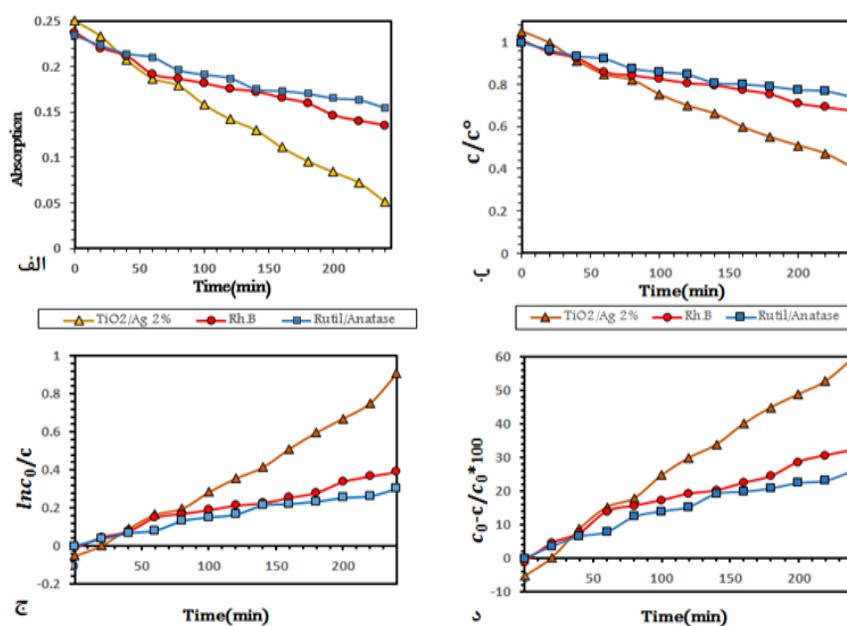
ابتدا رنگ حاوی نانو ذره و بدون ذره به‌صورت لایه‌ای نازک روی صفحات شیشه‌ای، پوشش دهی شد. سپس این صفحات شیشه‌ای، به مدت ۲۴ ساعت در جای تاریک قرار گرفت تا کاملاً خشک شود. سپس ۰/۲ ml محلول Rh.B با غلظت ۱۰۰ mg/L بر روی سطح رنگ ریخته شد. همین مقدار، بر روی تمام صفحات رنگ خورده، انجام گرفت. عمل خشک شدن با قرارگیری در



شکل ۶: تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی ۲٪ TiO<sub>2</sub>/Ag درون ماتریس رنگ الف) بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰ با قدرت تفکیک ۵ میکرومتر با مشخص شدن اندازه ذرات ب) بزرگ‌نمایی ۲۰۰۰ با قدرت تفکیک ۱۰ میکرومتر



شکل ۷: تصاویر گرفته‌شده از محلول‌های مورد آزمایش الف) محلول ۱ mg/L Rh.B (شاهد ب) محلول Rh.B، مخلوطی از آناتاز و روتیل ج) محلول ۱ mg/L Rh.B د) بعد از قرارگیری در معرض نور د) محلول ۲٪ TiO<sub>2</sub>/Ag، Rh.B کل شرایط تحت نور مرئی ۱۰۰ وات هالوژن با حجم ۵۰ mL آب مقطر



شکل ۸: نمودار عملکرد  $TiO_2/Ag$  ۲٪ و مخلوط اولیه آناتاز و روتیل در زیر نور مرئی ۱۰۰ وات هالوژن با غلظت  $Rh.B$  ۱ mg/L در ۵۰ mL آب مقطر (الف) نمودار جذب-زمان (ب) میزان (ج) سینتیک حذف (د) درصد تخریب



شکل ۹: تصاویر گرفته شده از قرارگیری پوشش های رنگی درون لوله آزمایش قبل از جذب گرفتن



شکل ۱۰: تصویر رنگ حاوی نانوذره  $TiO_2/Ag$  ۲٪ در زیر نور مرئی ۱۰۰ وات هالوژن با غلظت  $Rh.B$  ۱۰۰ mg/L روی سطح رنگ (الف) قبل از قرارگیری در معرض نور (ب) مدت ۲ ساعت در معرض نور (ج) مدت ۴ ساعت در معرض نور (د) مدت ۶ ساعت در معرض نور (ه) مدت ۸ ساعت در معرض نور

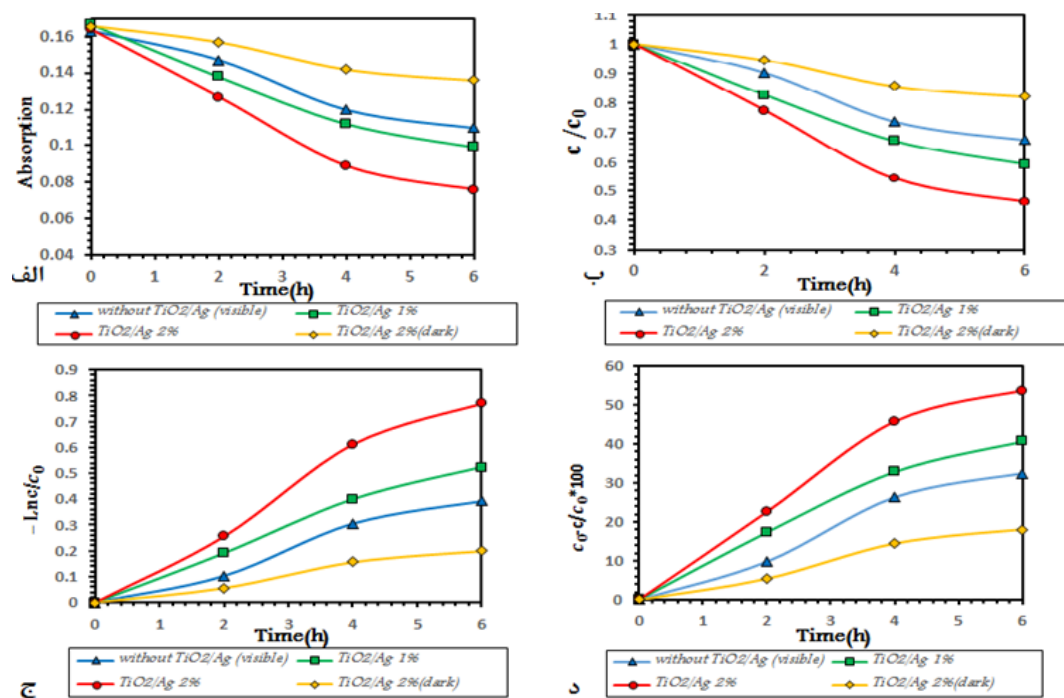
۱۲ و ۱۳ به صورت شماتیک نمایش داده شده است. همان طور که در شکل ۱۲ مشخص شده، مقایسه ای بین رنگ نمونه با نمونه استاندارد صورت گرفته است. همان طور که در تهیه این رزین اشاره شد، به علت شفاف بودن رزین آکرلیک خالص از رنگدانه روتیل تیتانیوم به عنوان رنگ دهنده سفید استفاده شد تا با چشم تغییرات این رزین به خوبی مشخص باشد. در مدت زمان ۵ ساعت میزان رنگ روی رزین کاهش می یابد. ولی به مرور زمان ترک هایی در سطح رزین ایجاد می شود. به عبارت دیگر در درازمدت، باعث از هم گسیختگی رزین می شود.  $TiO_2$  موجود در رنگ آکرلیک با جذب نور در حضور هوا، عوامل اکسند مانند  $O_2$  و  $OH^-$  بوجود می آورند که این ترکیبات فعال به پیوند رزین حمله و باعث شکسته شدن اتصالات اصلی پلیمر و در نتیجه باعث ترک خوردن شود. همان طور که ملاحظه می شود، اثر خود تمیز شونده گی در رزین آکرلیک خالص بیشتر است.

درصد شد. برای تاثیر مستقیم نور ۱۰۰ وات هالوژن در تخریب آلاینده مدل  $Rh.B$  از درصد تخریب پذیری عدم حضور نانو ذره در محیط مرئی و حضور نانو ذره درون بافت رنگ در محیط تاریک استفاده شد. درصد تخریب پذیری در محیط مرئی ۳۲٪ و در محیط تاریک ۱۸٪ شد، این مقدار ۱۸٪ ناشی از قرار گرفتن رودامین درون بافت پوشش رنگ است. بنابراین می توان نتیجه گرفت اثر تابش دهی نور مرئی در تخریب آلاینده مدل  $Rh.B$  ۱۴ درصد است. بنابراین درصد مفید تخریب پذیری فتوکاتالیستی آلاینده مدل  $Rh.B$  حاوی ۲ و ۱ درصد نقره در حضور نور مرئی به ترتیب ۳۹٪ و ۲۶٪ شد.

### ۵(۳) بررسی فتوکاتالیستی رزین های حاوی نانو کامپوزیت

برای بررسی خاصیت خود تمیز کنندگی رزین تمام مراحل مربوط به آماده سازی رنگ، بر روی رزین هم انجام گرفت که در شکل

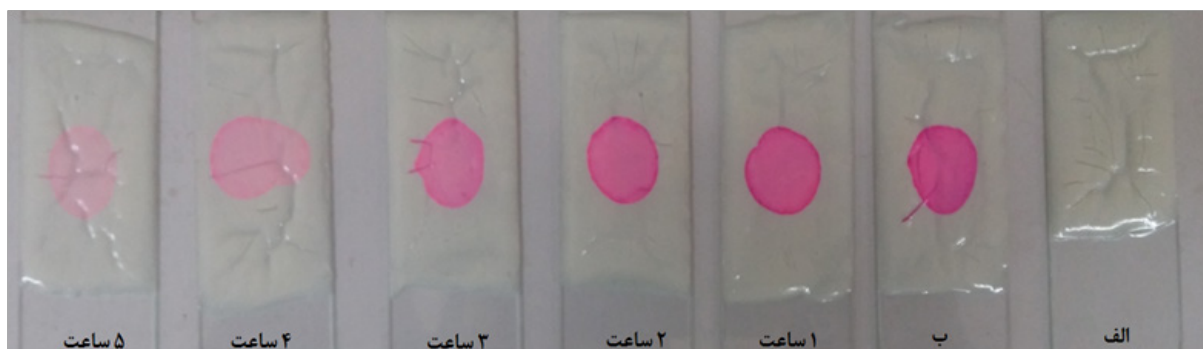




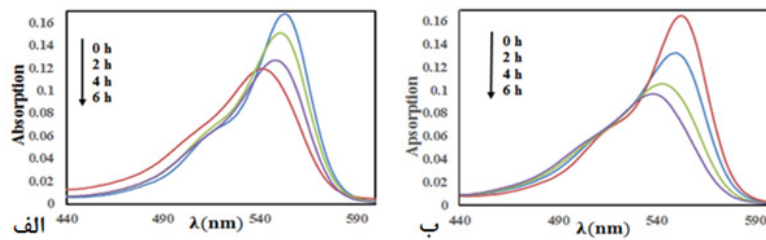
شکل ۱۱: نمودارهای مربوط به خاصیت فتوکاتالیستی ۱% TiO<sub>2</sub>/Ag، ۲% TiO<sub>2</sub>/Ag، عدم حضور نانوذره درون رنگ و TiO<sub>2</sub>/Ag در محیط تاریک تحت نور مرئی ۱۰۰ وات هالوژن با غلظت ۱۰۰ mg/L Rh.B (الف) نمودار جذب زمان (ب) میزان حذف (ج) سینتیک حذف (د) درصد تخریب



شکل ۱۲: تصاویر گرفته شده از قرارگیری رزین های آکرلیک خالص R83 زیر نور مرئی ۱۰۰ وات هالوژنی در فاصله ۱۵ سانتی متری (الف) بدون آلاینده (ب) ۱۰۰ mg/L Rh.B بدون تأثیر نور و در بقیه ساعت های قرارگیری در معرض نور



شکل ۱۳: تصاویر گرفته شده از قرارگیری رزین های آکرلیک استاین دار R4410 زیر نور مرئی ۱۰۰ وات هالوژنی در فاصله ۱۵ سانتی متری (الف) بدون آلاینده (ب) ۱۰۰ mg/L Rh.B بدون تأثیر نور و بقیه ساعت های قرارگیری در معرض نور



شکل ۱۴: نمودارهای مربوط به خاصیت فتوکاتالیستی الف) آکرلیک استایرن دار ب) آکرلیک خالص

### ۵) مراجع

- [1] Parkin IP, Palgrave RG, Self-cleaning coatings, *Journal of Materials Chemistry*, 15(17), 2005, 1689-95.
- [2] Fujishima A, Rao TN, Tryk DA, Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C, Photochemistry Reviews*, 1(1), 2000, 1-21.
- [3] Zhang X, Shi F, Niu J, Jiang Y, Wang Z, Superhydrophobic surfaces, from structural control to functional application, *Journal of Materials Chemistry*, 18(6), 2008, 621-33.
- [4] Khataee A, Moradkhannejhad L, Heydari V, Vahid B, Joo SW, Self-cleaning acrylic water-based white paint modified with different types of  $TiO_2$  nanoparticles, *Pigment & Resin Technology*, 45(1), 2016, 24-9.
- [5] Zuccheri T, Colonna M, Stefanini I, Santini C, Gioia DD, Bactericidal activity of aqueous acrylic paint dispersion for wooden substrates based on  $TiO_2$  nanoparticles activated by fluorescent light *Materials*, 6(8), 2013, 3270-83.
- [6] Allen NS, Edge M, Ortega A, Liauw CM, Stratton J, McIntyre RB, Behaviour of nanoparticle (ultrafine) titanium dioxide pigments and stabilisers on the photooxidative stability of water based acrylic and isocyanate based acrylic coatings, *Polymer Degradation and Stability*, 78(3), 2002, 467-78.
- [7] Allen NS, Edge M, Ortega A, Sandoval G, Liauw CM, Verran J, Degradation and stabilisation of polymers and coatings, nano versus pigmentary titania particles, *Polymer degradation and stability*, 85(3), 2004, 927-46.
- [8] Allen NS, Edge M, Verran J, Stratton J, Maltby J, Bygott C, Photocatalytic titania based surfaces: environmental benefits, *Polymer Degradation and Stability*, 93(9), 2008, 1632-46.
- [9] Hochmannova L, Vytrasova J. Photocatalytic

همان طور که در شکل ۱۳ مشخص است. تنها تفاوت قابل توجه در این مورد، ترک خوردگی کمتر رزین در برابر نور و اثرپذیری نسبتاً کمتر در برابر خاصیت فتوکاتالیستی است. دلیل ترک خوردگی کمتر رزین آکرلیک استایرن دار نسبت به رزین آکرلیک خالص به دلیل وجود حلقه بنزنی موجود در استایرن است که عوامل اکسنده به حلقه حمله کرده و موجب اکسیدان شده معمولاً (حلقه ها در اسکلت بندی پلیمر نقش کمتری دارند) و در نتیجه پیوندهای اصلی پلیمر در آسیب کمتر قرار می گیرند. در هر دو رزین به علت فیلر پذیری مناسبی که دارند می توان کیفیت کار را بهبود بخشید. در شکل ۱۴ میزان تخریب فتوکاتالیستی رزین مشخص است. کاهش شدت پیک ها معیاری از توانایی نانو کامپوزیت دیسپرس شده درون ماتریس پلیمری برای تخریب فتوکاتالیستی رودامین B طی زمان تابش دهی است. این تغییر پیک جذب حداکثر به سمت طول موج پایین تر به علت تولید مواد واسطه در واکنش تخریب نوری رودامین B ایجاد می گردد. یعنی تغییر در طول موج ماکسیمم به علت کاهش غلظت رودامین است.

### ۵) نتیجه گیری

اختلاط بهینه ۵۰٪ آنتاز (تولید سریع الکترون) و ۵۰٪ روتیل (انتقال سریع الکترون و عدم نوترکیبی الکترون-حفره) به همراه نقره (انتقال طول موج به سمت نور مرئی) باعث تخریب فتوکاتالیستی ۶۰٪ Rh.B با غلظت ۱ mg/L در مدت ۲۴۰ دقیقه را در محیط آبی به همراه داشت. همچنین تخریب ۴۰٪ Rh.B با غلظت ۱۰۰ mg/L در مدت زمان ۶ ساعت تاثیر مثبت پراکندگی نانو کامپوزیت درون یک رنگ تجاری را به همراه دارد. بنابراین با استفاده از نانو کامپوزیت  $TiO_2/Ag$  زمینه برای خود رفع آلودگی کنندگی درون رنگ و محیط آبی هموار می شود.

and antimicrobial effects of interior paints, *Progress in organic coatings*, 67(1), 2010, 1-5.

[10] Tryba B, Homa P, Wróbel R, Morawski A, Photocatalytic decomposition of benzo-[a]-pyrene on the surface of acrylic, latex and mineral paints, Influence of paint composition, *Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry*, 286, 2014, 10-5.

[11] Allen NS, Edge M, Sandoval G, Verran J, Stratton J, Maltby J, Photocatalytic coatings for environmental applications, *Photochemistry and Photobiology*, 81(2), 2005, 279-90.

[12] Yang L, Zhou S, Wu L, Preparation of waterborne self-cleaning nanocomposite coatings based on TiO<sub>2</sub>/PMMA latex, *Progress in Organic Coatings*, 85, 2015, 208-15.

[13] LI J-y, LEI P-x, ZHAO J-c, Detection of intermediates in the TiO<sub>2</sub>-assisted photodegradation of Rhodamine B under visible light irradiation, *Journal of Environmental Sciences*, 19(7), 2007, 892-6.

[14] Behnajady M, Modirshahla N, Shokri M, Rad B, Enhancement of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by silver doping, photodeposition versus liquid impregnation methods, *Global NEST Journal*, 10(1), 2008, 1-7.

[15] Jin L, Wu H, Morbidelli M, Synthesis of Water-Based Dispersions of Polymer/TiO<sub>2</sub> Hybrid Nanospheres, *Nanomaterials*, 5(3), 2015, 1454-68.

[16] Mirabedini A, Mirabedini S, Babalou A, Pazo-kifard S, Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposite in an aqueous solution and acrylic-based coatings, *Progress in Organic Coatings*, 72(3), 2011, 453-60.

[17] Gupta K, Singh R, Pandey A, Pandey A, Photocatalytic antibacterial performance of TiO<sub>2</sub> and Ag-doped TiO<sub>2</sub> against *S. aureus*, *P. aeruginosa* and *E. coli*, *Beilstein journal of nanotechnology*, 4(1), 2013, 345-51.

[18] Awazu K, Fujimaki M, Rockstuhl C, Tomimaga J, Murakami H, Ohki Y, et al, A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide, *Journal of the American Chemical Society*, 130(5), 2008, 1676-80