Zeolite Modification by Glow Discharge Plasma and its Application in the Restoration of Historical Monuments

Lida Taghizadeh

PhD candidate of photonics, Research Institute of Applied Physics and Astronomy, Faculty of physics, university of Tabriz, Iran.

Abstract

The restoration of historical monuments and the preservation of the culture of each country becomes a national duty. Considering masonry materials of traditional Iranian architecture include clay and adobe with low strength, methods such as Fiber-reinforced polymer (FRP), waterproofed mud, and the addition of natural materials like zeolite are proposed for restoration and strengthening. The zeolite used has a low specific surface area, which has increased from 23.92 to 45.16 m2/g through plasma modification, Additionally, it has modified the morphology to a fiber-like shape with no essential differences in the primary structure. Given these changes, it is expected that there will be an increase in strength and a minimum of 1.5 times lower water absorption in zeolite-based mortars.

Keywords: Zeolite, Plasma Physics, Plasma Modification, Restoration, Adobe.

Knowledge of Conservation and Restoration

Vol. 3(2) No.4
September 2020

https://kcr.richt.ir

Pages: 75 to 82

Corresponding Author
Lida Taghizadeh
PhD candidate of photonics, Research Institute of Applied Physics and Astronomy, Faculty of physics, university of Tabriz, Iran.

Email
lidataghizadeh.lt@tabrizu.ac.ir

Copyright © 2020,Knowledge of Conservation and Restoration. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-noncommercial 4.0. International License which permits copy and redistribute the material just in noncommercial usages, provided the original work is properly cited.

زئولیت اصلاح شده با پلاسمای تخلیه تابان و کاربرد آن در مرمت آثار تاریخی

لیدا تقی زاده

دانشجوی دکتری فوتونیک، پژوهشکده فیزیک کاربردی و ستاره شناسی، دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، ایران.

چکیده

مرمّت آثار تاریخی و حفظ فرهنگ هر کشور یک وظیفه ملّی محسوب می‌شود و با توجه به اینکه مصالح بنّایی معماری سنتی ایرانی شامل خشت و گل با استحکام پایین می‌باشند، روش‌هایی از قبیل فیبرهای پلیمری تقویت شده و استفاده از کاه‌گل‌های ضد آب و افزودن موادی طبیعی همچون زئولیت جهت بازسازی و مقاوم‌سازی پیشنهاد می‌شوند؛ زئولیت به‌کار گرفته شده دارای سطح ویژه پایین بوده که با اصلاح پلاسمایی از مقدار ۲۳/۹۲ به ۴۵/۱۶ مترمربع بر گرم افزایش پیدا کرده و همچنین به شکل فیبرمانندی بدون تفاوتی در ساختار اصلی، تغییر پیدا کرده است. با توجه با این تغییرات انتظار بر افزایش استحکام و جذب آب حداقلی ۱/۵ برابری ملاطهای زئولیت‌دار است.

واژگان کلیدی: زئولیت، فیزیک پلاسما، اصلاح پلاسمایی، مرمت، خشت.

فصل‌نامه دانش حفاظت و مرمت

سال سوم، شماره ۲
شماره پیاپی ۴ ، تابستان ۱۳۹۹

https://kcr.richt.ir

صفحات: ۷۵ تا ۸۲

نویسنده مسئول

لیدا تقی زاده

دانشجوی دکتری فوتونیک، پژوهشکده فیزیک کاربردی و ستاره شناسی، دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، ایران.

رایانامه

lidataghizadeh.lt@tabrizu.ac.ir

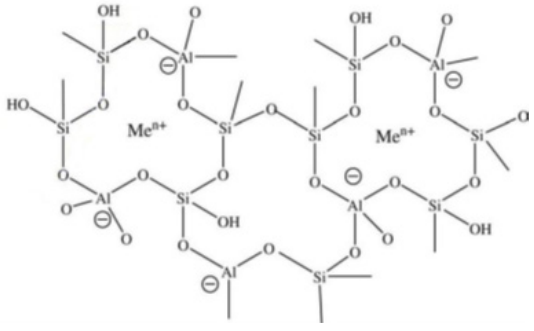
مقاله منتخب سیزدهمین همایش دو سالانه حفاظت و مرمت اشیاء تاریخی – فرهنگی و آرایه های معماری.

دسترسی به این مقاله برای همگان آزاد است. هرگونه استفاده غیرتجاری از آن در صورت ارجاع مناسب، مجاز شناخته می‌شود.

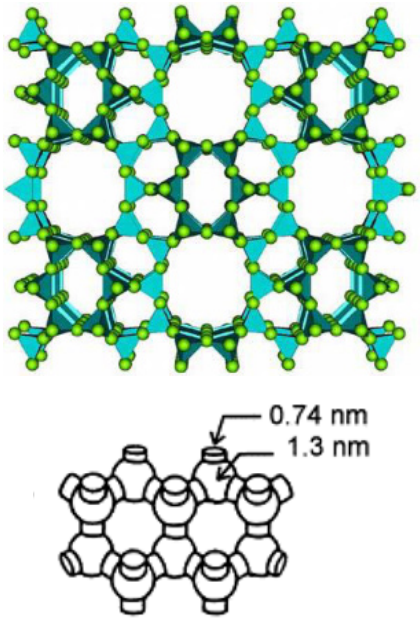
مقدمه

تاریخ هر کشوری بیانگر هویت مردم آن کشور است و حفظ اصالت و فرهنگ مربوط و نگاهداری از آثار تاریخی آن نیز به‌عنوان ارزش‌های اجتماعی و وظیفه ملّی محسوب می‌شود. اهمیت یک اثر تاریخی رابطه مستقیمی با قدمت آن اثر دارد؛ هر چه اثر قدیمی‌تر باشد از ارزش و اهمیت بیشتری برخوردار است. ایران با تمدّنی کهن، آثاری بسیار ارزشمند در خود جای داده است که به دلیل قدمت بسیار زیاد آن‌ها و آب و هوای چهار فصلی موجود، خسارات سنگین و حتّی غیر قابل جبران را متحمل شده‌اند. ایران هم مانند دیگر کشورها با به کارگیری از دانش به‌روز دنیا، سعی در مرمّت، مقاوم‌سازی و جلوگیری از تخریب میراث ارزشمند فرهنگی و تاریخی خود را دارد. تفاوتی اصلی بین مرمّت و مقاوم‌سازی بناهای تاریخی و سازه‌های معمولی وجود دارد؛ روش‌های مورد استفاده در مرمّت بناهای تاریخی، ضمن حفظ اصالت، هویت تاریخی بنا و انسجام باید آسیب‌ها را با کمترین میزان تخریب و تغییر ظاهری برطرف کنند، در صورتی که در سازه‌های معمولی هدف تنها بهبود در ضعف سازه است. در معماری‌های سنتی ایرانی مصالح بنّایی (مانند خشت، گل، سنگ، چوب و آجر) به کار گرفته شده به دلیل ضعف در ساختار فیزیکی، استحکام کششی پایین و تخریب پذیر بودن، طی هزاران سال در مقابل بلاهای طبیعی، گرما، سرما، حملات جنگی و غیره، آسیب‌های سنگینی را متحمل شده‌اند(Bahar and Tabalvandani 2012; Bansal 2018; Michiels 2015). روش‌های تخصصی بسیاری در به حداقل رساندن این آسیب‌ها وجود دارد؛ مثلاً اصلاح سطوح (Surface treatment) بیرونی با استفاده از لایه‌ای از ملاط پلیمری و مش‌بندی فولادی و تزریق اپوکسی (Epoxy cement) داخل ترک‌های موجود، انواع روش‌های FRP (Fiber-Reinforced Polymer) (Bhattacharya, Nayak, and Dutta 2014)، استفاده از کاهگل‌های ضدآب و افزودن موادی مانند زئولیت[1] به ملاط مورد استفاده در مرمّت(Keshtan 2023; Momčilović-Petronijević et al. 2022; Vissa et al. 2022).

زئولیت در دو دسته طبیعی و سنتز شده وجود دارد؛ زئولیت طبیعی از فعّالیت‌های آتشفشان‌های کناره‌های اقیانوس‌ها طی هزاران سال به وجود می‌آید، فراوان بودن، ارزان بودن، زیست تخریب پذیر بودن و غیر سمّی بودن از جمله مزیّت‌های این دسته می‌باشند و حدود ۶۰ نوع متفاوت تاکنون شناسایی شده است. دسته دوم بر اساس نیاز در آزمایشگاه‌ها ساخته می‌شوند (اندازه پرزها، جابجایی‌های کاتیون های قلیایی و قلیایی خاکی و غیره) و تاکنون بیش از ۲۰۰ نوع متفاوت سنتز شده است. چارچوب همه زئولیت‌ها به صورت آلومیناسیلیکات می‌باشند که شامل کاتیون‌های Si^{4+} و Al^{3+} که با آنیون O^{2-} احاطه شده‌اند. ساختارهای AlO_4^{5-} و SiO_4^{4-} در کنار یکدیگر ساختاری سه‌بعدی به شکل قفس‌هایی[2] درآمده‌اند که فلزّات قلیایی و قلیایی خاکی را با پیوندهای ضعیف الکترواستاتیکی روی سطح خارجی نگه داشته‌اند، از این رو قابل جابجایی هستند. از اتصال این قفس‌ها، حفره‌هایی[3] به ابعاد ۰/۳ نانومتر الی ۱ نانومتر تشکیل شده اند، از این رو این ماده، ماده‌ای میکرو منفذدار شناخته می‌شود. در داخل این قفس‌ها مولکول‌های H_2O نیز وجود دارند. فرمول کلی زئولیت به شکل $[(Li,Na,K)_a(Mg,Ca,Sr,Ba)_d(Al_{(a+2d)}Si_{(n-(a+2d))}O_{2n}]$ است. شکل ۱ و ۲ ساختارهای دو بعدی و سه بعدی زئولیت را نشان می‌دهند(Moshoeshoe, Silas Nadiye-Tabbiruka, and Obuseng 2017).



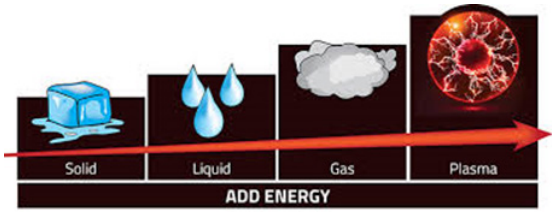
شکل ۱. ساختار دوبعدی زئولیت و قفس‌های تشکیل شده و کاتیون‌های فلزی خارج از چارچوب (Me^{+n}).



شکل۲. ساختار سه‌بعدی زئولیت.

زئولیت در زمینه‌های متفاوتی کاربرد دارد از جمله در حوزه صنعت و تصفیه آب (De Velasco-Maldonado et al. 2018; Wu et al. 2021)، حوزه پزشکی (Lanzalaco et al. 2023; Taaca and Vasquez 2017) و به‌عنوان کاتالیست (Jia et al. 2017; Liu et al. 2006; Veerapandian et al. 2019)؛ همچنین در افزایش پایداری ماتریس انواع سیمان‌ها نیز بررسی شده است(Vissa et al. 2022).

پلاسما، که حالت چهارم ماده در نظر گرفته می‌شود، گاز شبه خنثایی از ذرات خنثی و باردار است که رفتار جمعی از خود نشان می‌دهد (شکل ۳). شبه خنثی



شکل ۳. پلاسما، حالت چهارم ماده.

بودن به این معنی است که چگالی بارهای مثبت و منفی در تمام نقاط پلاسما یکسان است ($n_e \approx n_i \approx n$) و رفتار جمعی نیز حاکی از آن است که رفتار پلاسما با وجود الکترون‌ها و یون‌ها و نیروی جاذبه بین آن‌ها و دافعه میان بارهای همنام، در مجموع یک ساختار خود سازگار است. الکترون‌های موجود در پلاسماهای غیرتعادلی ($T_e >> T_i$) ، با دارا بودن انرژی زیاد منجر به ایجاد یونیزاسیون، تحریک، اکسیده شدن و شکسته شدن مولکول‌ها به اجزای کوچک‌تر در محیط پلاسمایی می‌گردند و آن محیط را از نظر شیمیایی فعال می‌کند. در نتیجه این محیط با دارا بودن گونه‌هایی نظیر یون‌های مثبت و منفی، رادیکال‌های آزاد، اتم‌های خنثی و گونه‌های ناپایدار برای فرآیندهای اصلاح سطحی پیشنهاد می‌شود. گونه‌های واکنشی پر انرژی موجود، مولکول‌های موجود در سطح مورد نظر را بمباران می‌کنند و آن‌ها را به اجزای کوچک‌تر و فرار تبدیل می‌کنند. خواص شیمیایی گاز کاری پلاسما و ماده‌ای که تحت پلاسما قرار می‌گیرد، دو پارامتر مهم در فرآیند اصلاح سطح می‌باشند (Gates 2018; Tanaka 2000). از فنّاوری پلاسما در حوزه حفاظت و مرمّت آثار تاریخی نیز بهره

شکل ۴. زئولیت کلینوپتیلولیت به ترتیب از راست به چپ: پودر، کریستال و ساختار فضایی.

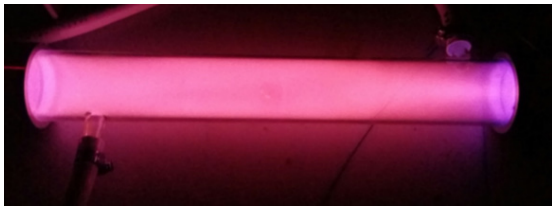
گرفته می‌شود: حذف آلودگی‌ها از سطوح آثار فلزّی، حذف جلبک‌ها و زیست فیلم‌ها از مواد پروتئینی و سلولزی، ضدعفونی کردن آثار چوبی، پاک‌سازی دوده از آثار نقاشی، در حفاظت نرم- پانا (Panna) (پلاسما و نانو)، پاک‌سازی نقاشی ورنی، حذف لایه‌های سطحی روغنی در نقاشی‌های دیواری و پاک‌سازی سطوح معماری (Madani et al. 2018).

یکی از انواع زئولیت‌های طبیعی و فراوان نوع کلینوپتیلولیت (Clinoptilolite) است (شکل ۴) که محدودیت‌هایی از جمله کم بودن سطح تماسی را دارد. در این پروژه سعی شده تا این کاستی تا اندازه‌ای با اصلاح پلاسمایی برطرف شود تا در انواع ملاط‌های خشتی به بیشینه توانایی خود در مستحکم کردن خشت برسد.

مواد و روش‌ها

زئولیت کلینوپتیلولیت از شرکت کان آذر تبریز (Kan Azar Tabriz Co. Iran) خریداری شده و مشخصات اصلی آن در جدول ۱ ارائه‌شده است و بدون هیچ‌گونه اقدام و اصلاحی داخل چنبر پلاسمایی (شکل ۵) قرارگرفته است. چنبر پلاسمایی تخلیه تابان متشکل از یک استوانه از جنس پیرکس به قطر ۵ سانتی‌متر و طول ۴۰ سانتی‌متر است که متصل به دو الکترود جریان متناوب است. یک پمپ روتاری فشار داخل چنبر را به ۰/۲ میلی‌بار می‌رساند و از ورودی دیگر، گاز نیتروژن ترزیق می‌شود. پودر زئولیت بلافاصله بعد از اینکه خریداری شده داخل چنبر به مدت ۴۵ دقیقه قرار گرفته است.

برای تشخیص مشخصات ساختاری از پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه Siemens D500 ساخت کشور آلمان، با طول موج $\lambda=1/54046$ آنگستروم و تابش CuKα موجود در دانشکده فیزیک



شکل ۵. چنبر پلاسمایی مورد استفاده.

دانشگاه تبریز بهره گرفته شده است و همچنین از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Mira 3 FEG-SEM کمپانی Tescan ساخت کشور چک جهت تصویربرداری استفاده شده است. مساحت سطح مطابق با مدل برونر- امت - تلر (Brunauer–Emmett–Teller (BET)) تحت فشار نسبی ۰/۰۰۹ الی ۰/۹ محاسبه شده است.

نتایج و بحث

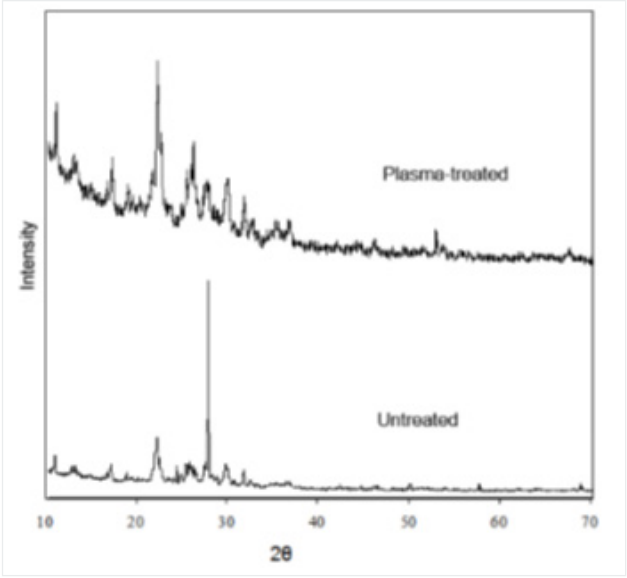
الگوی پراش پرتو ایکس زئولیت بدون اصلاح و اصلاح شده پلاسمایی در شکل ۶ آورده شده است. طبق الگوی پراش محل قلّه‌های الگو تغییری نکرده که حاکی از عدم تغییر در مشخصات اصلی ماده است و فقط اصلاحاتی در سطح واقع شده است. شدّت برخی صفحات زئولیت بعد از اصلاح پلاسمایی تغییر کرده و صفحات اصلی در ($2\theta=$ 10.06, 22.66 and 30.38) همچنان بعد اصلاح سطح باقی است. با توجه به خط زمینه،کاهش بلورینگی زئولیت در اثر اصلاح پلاسمایی مشاهده می‌شود که به مفهوم پهن‌شدگی و گسترش شبکه بلوری و تغییر در چارچوب آلومینیومی است که با نتایج حاصل از BET همخوانی داشته و بیانگر افزایش سطح ماده شده است. طبق نتایج آنالیز تخلخل سنجی BET (جدول ۲)، مساحت سطح ویژه بر اثر اصلاح پلاسمایی از مقدار ۲۳/۹۲ به ۴۵/۱۶ مترمربع برگرم افزایش یافته است. همچنین از تصاویر

جدول ۱. ترکیبات و درصد آن‌ها در زئولیت مورد استفاده قبل از اصلاح پلاسمایی.

SiO_2	Al_2O_3	K_2O	CaO	Na_2O	Fe_2O_3	MgO	TiO_2	MnO	P_2O_5
%66.5	%11.81	%3.12	%3.11	%2.1	%1.3	%0.72	%0.21	%0.04	%0.01

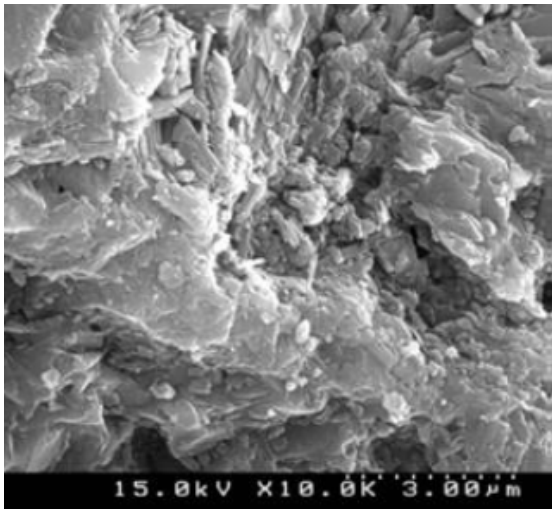
جدول ۲. نتایج آنالیز تخلخل سنجی.

مشخصه	زئولیت اصلاح نشده	زئولیت اصلاح شده
مساحت سطح ویژه m^2/g	۲۳/۹۲	۴۵/۱۶
مساحت سطح خارجیm^2/g	۹/۹۷۵۶	۱۰/۸۸۰۱
مساحت میکرو پرز m^2/g	۱۳/۹۵۰۱	۳۴/۲۸۰۲
حجم میکرو پرز cm^3/g	۰/۰۰۶۴۲۴	۰/۰۱۵۹۵۳
حجم کلی پرز cm^3/g	۰/۰۳۳۸۰۹	۰/۰۴۵۹۷۱
میانگین قطر پرز A°	۵۶/۵۲	۴۰/۷۱

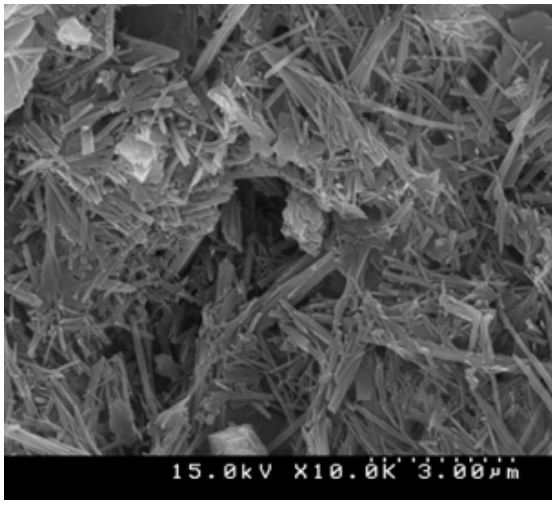


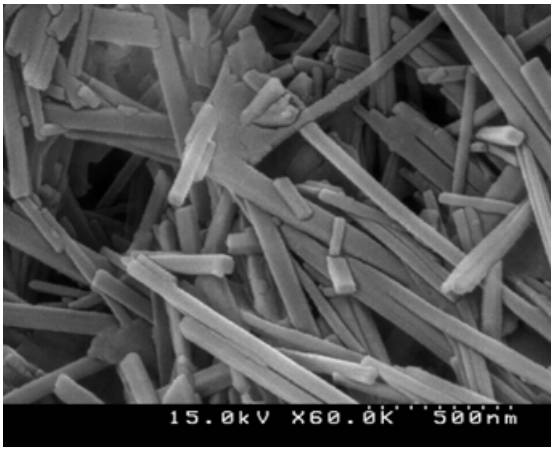
شکل ۶. الگوی پراش اشعه ایکس زئولیت اصلاح شده (بالا) و اصلاح نشده (پایین).

SEM نیز تغییر مورفولوژی و افزایش مساحت ویژه نمایان است (شکل ۷ و ۸). با توجه به نتایج به دست آمده، انتظار می‌رود ترکیب زئولیت اصلاح شده با ملاط مورد نظر حین مرمّت و ترکیب آن با آب تشکیل ملاطی با خواص چسبندگی بالا، سیمانی شدن بهتر و پیونددهی پایدارتر را به دلیل افزایش سطح داشته باشد.



شکل ۷. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی زئولیت اصلاح نشده.





شکل ۸. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی زئولیت اصلاح شده .

نتیجه‌گیری

در ایـن پـروژه از پلاسـمای تخلیـه تابـان جهـت اصلاح سـطح زئولیـت کلینوپتیلولیـت اسـتفاده شـده اسـت و طبق تصاویـر SEM منجـر بـه تغییـرات سـطحی بـه تولیـد سـاختارهای فیبـر ماننـد شـده اسـت، همچنیـن تحلیـل XRD بیانگـر عـدم تخریـب سـاختار بـوده و حـاکی از تغییـراتی در بلورینـگی آن اسـت و در طـول فرآینـد اصلاح پلاسـمایی مسـاحت سـطح ویـژه از ۲۳/۹۲ بـه ۴۵/۱۶ مترمربـع بـر گـرم افزایـش پیداکـرده اسـت. افزایـش سـطح ویـژه حـدود ۱/۵ برابـر بـوده، بـه عبـارتی خشـت‌ها و یـا ملاطهـای کـه بـا ایـن نـوع زئولیـت اصلاح شـده ترکیـب می‌شـوند پایدارتـر خواهنـد بـود.

سپاسگزاری

بدینوسیلـه از اسـتاد گران‌قـدر جنـاب دکتـر سیـروس خـرّم و پژوهشـکده فیزیـک کاربـردی و ستاره‌شـناسی دانشـگاه تبریـز کـه فرصـت انجـام ایـن تحقیـق را فراهـم کردنـد، صمیمانـه تشـکر و قـدردانی می‌کنـم.

پی‌نوشت‌ها

1. Zeolite.

2. Cage.

3. Pores.

منابع

Bahar, A, and M Saffari Tabalvandani. (2012). Seismic Retrofitting of Historical Buildings. (May): 2–4.

ansal, K. (2018). Structural retrofitting in historic buildings—the case of Hearst Greek Theatre, California. International Journal of Engineering and Technology (UAE), 7(1), 1–7.

Bhattacharya, Subhamoy, Sanket Nayak, and Sekhar Chandra Dutta. (2014). A Critical Review of Retrofitting Methods for Unreinforced Masonry Structures. International Journal of Disaster Risk Reduction 7: 51–67.

Gates, David. (2018). Plasma: An International Open Access Journal for All of Plasma Science. Plasma 1(1): 45–46.

Jia, L. Y., Farouha, A., Pinard, L., Hedan, S., Comparot, J. D., Dufour, A., ... & Batiot-Dupeyrat, C. (2017). New routes for complete regeneration of coked zeolite. Applied Catalysis B: Environmental, 219, 82-91.

Keshtan, Reza Hoseini. (2023). Use of Zeolite in Reducing Adobe Erosion of Historical Site of Belqis Against Descending Moisture. 8(2): 81–100.

Lanzalaco, Sonia et al. (2023). Mechanical Properties of Smart Polypropylene Meshes: Effects of Mesh Architecture, Plasma Treatment, Thermosensitive Coating, and Sterilization Process. ACS Biomaterials Science and Engineering 9(6): 3699–3711.

Liu, C. J., Zou, J., Yu, K., Cheng, D., Han, Y., Zhan, J., ... & Jang, B. W. L. (2006). Plasma application for more environmentally friendly catalyst preparation. Pure and applied chemistry, 78(6), 1227-1238.

Farah Sadat Madani, and Manijeh Hadian Dehkordi. (2018). An Overview of the Application of Plasma Technology in the Protection of Cultural and Historical Objects. Journal of Research on Archaeometry 4(1): 81–94.

Michiels, Tim L.G. (2015). Seismic Retrofitting Techniques for Historic Adobe Buildings. International Journal of Architectural Heritage 9(8): 1059–68.

Momcilovic-Petronijević, A. J., Toplicic-curcic, G. A., Grdic, D. Z., Dordevic, D. M., Ristic, N. S.,

& Grdic, Z. J. (2022). An Analysis of Mortar from the Archeological Sitee Carcin, Serrbia. Revista Romana de Materiale, 52(4), 357-367.

Moshoeshoe, Mohau, Misael Silas Nadiye-Tabbiruka, and Veronica Obuseng. (2017). A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. American Journal of Materials Science 5: 196–221.

Taaca, Kathrina Lois M., and Magdaleno R. Vasquez. (2017). Fabrication of Ag-Exchanged Zeolite/Chitosan Composites and Effects of Plasma Treatment. Microporous and Mesoporous Materials 241: 383–91. http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.01.002.

Tanaka, Hiroshi. (2000). Plasma Processing of Materials and Atomic , Physics . an Introduction. 43: 0–12.

KP Veerapandian, S., De Geyter, N., Giraudon, J. M., Lamonier, J. F., & Morent, R. (2019). The use of zeolites for VOCs abatement by combining non-thermal plasma, adsorption, and/or catalysis: a review. Catalysts, 9(1), 98.

De Velasco-Maldonado, P. S., Hernández-Montoya, V., Montes-Morán, M. A., Vázquez, N. A. R., & Pérez-Cruz, M. A. (2018). Surface modification of a natural zeolite by treatment with cold oxygen plasma: Characterization and application in water treatment. Applied Surface Science, 434, 1193-1199.

Sai Vamsi Krishna Vissa, and Mileva Radonjic. (2022). Restoration of Reservoir Caprock: Long-Term Wellbore Sealing and Abandonment through Zeolite Enhanced Cement. Advances in Environmental and Engineering Research 3(2): 1–1.

Wu, Haixia et al. (2021). Removal of Ammonia Nitrogen and Phenol by Pulsed Discharge Plasma Combined with Modified Zeolite Catalyst. Journal of Environmental Management 299(January): 113590.