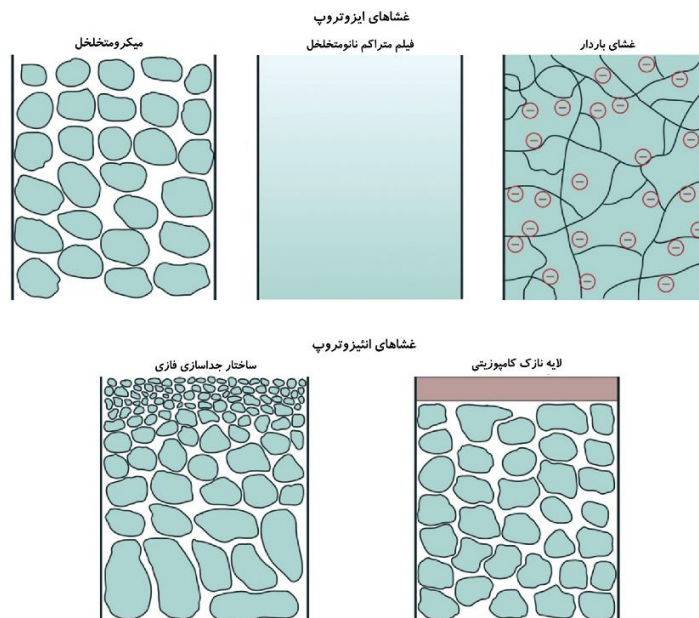


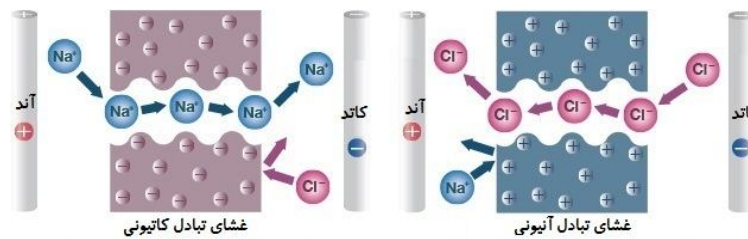
فناوری نانو

ایمان الیاسیان، دانشجوی دکترای عمران سازه

طبق تعریف، «غشاء» (membrane) لایه فیزیکی نازکی است که تنها به برخی از گونه‌های خاص با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد اجازه عبور از خود می‌دهد. در حالت کلی، دو نوع غشا از نظر ترکیب شیمیایی و ساختاری وجود دارد: (الف) غشای ایزوتروپ؛ و (ب) غشای انیزوتروپ. شمایی از ساختار این غشاها در شکل ۱ آورده شده است. غشاهای ایزوتروپ از نظر ترکیب شیمیایی همگن هستند. از متداول‌ترین این ساختارها می‌توان به «غشاهای میکرومتخلخل»، «فیلم‌های متراکم نانومتخلخل» و «غشاهای باردار» اشاره کرد. غشاهای متخلخل عموماً مواد محلول را بر اساس اندازه ذرات معلق و حفره‌های خود غربال می‌کنند. غشاهای میکرومتخلخل مشابه با فیلترهای متداول هستند اما قطر حفرات آن‌ها در محدوده $0.1-1 \mu m$ قرار دارد (قطر حفرات فیلترهای معمولی حدود ۱ تا ۱۰ میکرومتر است). یکی از مرسوم‌ترین روش‌ها برای ساخت این غشاها، **ion track etching** است که در آن، فیلم پلیمری توسط یون‌های سنگین فلزی بمباران می‌شود و کانال‌هایی با قطر کنترل شده به وجود می‌آید. در نقطه مقابل، فیلم‌های متراکم نانومتخلخل، عوامل نفوذکننده را با مکانیزم نفوذ ملکولی از خود عبور می‌دهند و نیروی محرکه این کار، ۵ فشار، غلظت یا میدان الکتریکی است. غشاهای باردار هم می‌توانند به صورت میکرومتخلخل و هم نانومتخلخل ساخته شوند. در این ساختارهای متخلخل، بسته به اینکه یون‌هایی با بار مثبت یا منفی بر روی دیواره حفرات قرار گیرند، به ترتیب غشاهای تبادل آنیونی (**anion-exchange membranes**) یا غشاهای تبادل کاتیونی (**cation-exchange membranes**) به وجود می‌آیند. شکل ۲ شمایی از ساختار این دو نوع از غشاها را نشان می‌دهد. اساس جدایش جزء محلول (**solute**) در غشای کاتیونی به این صورت است که هرگاه یون‌های منفی محلول مورد نظر بخواهند از داخل تخلخل‌های غشا عبور کنند، توسط یون‌های منفی که در ساختار غشا تعبیه شده‌اند دفع می‌شوند و اجازه ورود پیدا نمی‌کنند. همین سناریو برای غشاهای آنیونی نیز صادق است.



شکل ۱- شمایی از انواع غشاهای مورد استفاده در تصفیه آب. غشاهای ایزوتروپ از نظر ترکیب شیمیایی همگن هستند، اما غشاهای انیزوتروپ هم از نظر شیمیایی و هم ساختاری، بافت غیرهمگنی دارند.

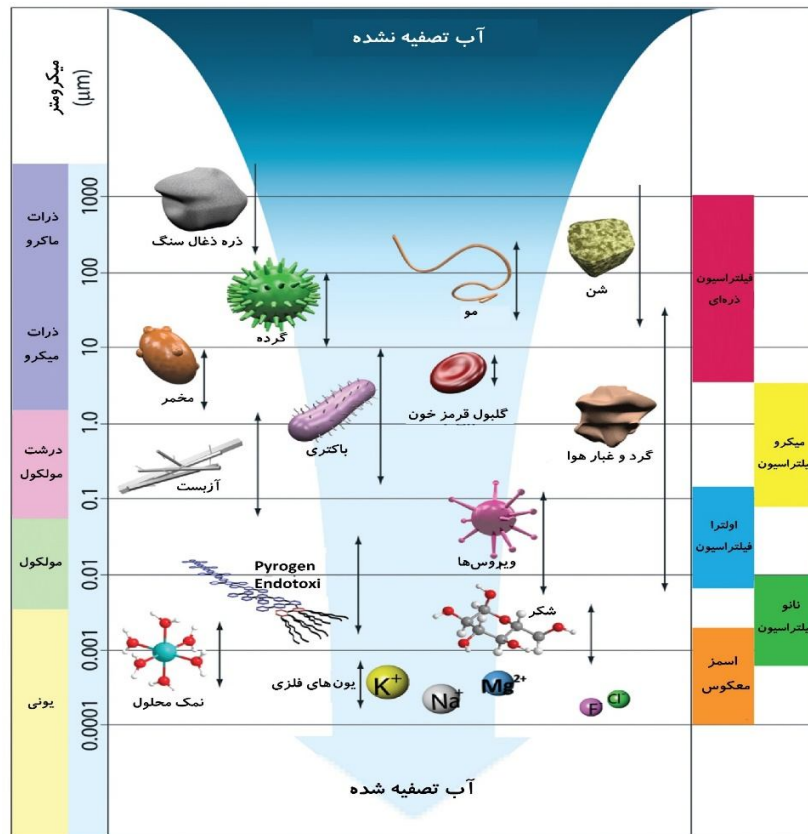


شکل ۲- شمایی از ساختار غشاهای تبادل آنیونی و کاتیونی و مکانیزم عبوردهی یا انسداد یون‌های محلول.

دو نوع غشای انیزوتروپیک وجود دارد: غشاهای جداسازی فازی (Sourirajan membranes) و غشاهای کامپوزیتی (مانند لایه‌های نازک و ساختارهای خودآرا). مشابه با غشاهای ایزوتروپ، غشاهای جداسازی فازی از نظر ترکیب شیمیایی یکنواخت هستند اما اندازه حفرات و درصد تخلخل آن‌ها در ضخامت غشا تغییر می‌کند. در مقابل، غشاهای کامپوزیتی مانند غشاهای لایه‌نازک، هم از نظر ترکیب شیمیایی و هم از نظر ساختاری کاملاً غیریکنواخت هستند. روش ساخت اکثر این غشاها، لایه‌نشانی پلیمرهای خاص بر روی یک زیرلایه متراکم است. برای این کار، اغلب از روش پلیمریزاسیون سطحی، پوشش‌دهی محلولی و پلیمریزاسیون پلاسمایی استفاده می‌شود.

۲- انواع غشاهای مورد استفاده در تصفیه آب

در حالت کلی، بسته به اندازه فیزیکی آلاینده‌ها، از غشاهای مختلف در فرآیندهای تصفیه آب استفاده می‌شود. شکل ۳ فهرستی از انواع غشاهای انیزوتروپ مورد استفاده در حوزه تصفیه آب را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، بسته به اینکه چه آنالیتی و با چه اندازه‌ای قرار است از محیط آبی حذف شود، می‌توان از غشاهای مختلف استفاده کرد. این غشاها بر اساس اندازه حفرات خود، از فناوری‌های اسمز معکوس (reverse osmosis)، نانوفیلتراسیون (nanofiltration)، اولترافیلتراسیون (Ultrafiltration)، میکروفیلتراسیون (Microfiltration) و فیلتراسیون ذره‌ای (Particle filtration) استفاده می‌کنند. روش‌های اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون با استفاده از غشا، فرآیند مشابهی دارند و در هر دوی آن‌ها، مکانیزم جدایش، «غربالگری ذرات معلق در محلول با استفاده از حفرات غشا» است. اندازه متوسط حفرات در غشاهای میکروفیلتراسیون اغلب بزرگ‌تر بوده (تقریباً ۰٫۱ تا ۵ میکرومتر) و می‌توانند ذرات معلق، پنبه و مواد سلولی مانند سلول‌های قرمز خون و باکتری‌هایی با اندازه ۰٫۱ تا ۱۰ میکرومتر را فیلتر کنند. غشاهای اولترافیلتراسیون، حفرات ریزتری دارند (در حدود ۰٫۱ تا ۰٫۱ میکرومتر) و می‌توانند علاوه بر فیلتر ذرات بزرگ و میکروارگانیسم‌ها، درشت مولکول‌های زیستی حل‌شده مانند پیروژن‌ها، پروتئین‌ها و ویروس‌ها را نیز فیلتر کنند. اغلب از مشتقات سلولز، مواد غیرآلی (مانند TiO_2 ، ZrO_2 و QA)، و گونه‌های پلیمری خاص (مانند پلی‌آکریلونیتریل، پلی‌سولفون‌آمید، پلی‌استر سولفون، و پلی‌وینیلیدن‌فلوراید) برای ساخت غشاهای اولترافیلتراسیون استفاده می‌شود.



شکل ۳- شمایی از انواع غشاهای مورد استفاده در تصفیه آب و فاضلاب. این غشاهای شامل غشاهای اسمز معکوس، غشاهای میکروفیلتراسیون، غشاهای نانوفیلتراسیون، غشاهای اولترافیلتراسیون و غشاهای فیلتر ذره‌ای هستند. تفاوت این غشاهای، اندازه حفرات و توانایی آن‌ها در فیلتر آلاینده‌های مورد نظر است.

اندازه حفرات غشاهای اینوزتروپ، با پارامتری موسوم به «برش مولکولی» (molecular weight cut-off) بیان می‌شود. طبق تعریف، برش مولکولی به کمترین جرم مولکولی گفته می‌شود که غشا قادر به حذف بیش از ۹۰ درصد مولکول‌های با این جرم مولکولی است. روابطی بین برش مولکولی و اندازه حفرات غشاهای توسعه یافته است. برای مثال، جدول ۱ رابطه بین برش مولکولی و اندازه حفرات را برای غشاهای اولترافیلتراسیون نشان می‌دهد. هر چه حفرات غشا بزرگ‌تر می‌شوند، برش مولکولی نیز بزرگ‌تر می‌شود.

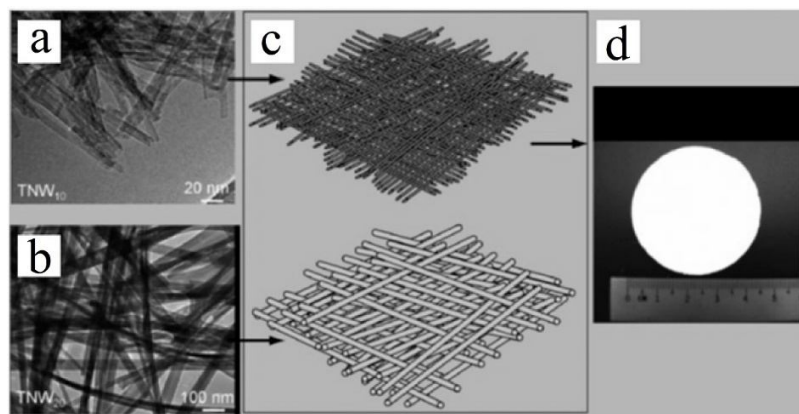
جدول ۱- رابطه بین برش مولکولی و اندازه حفرات برای غشاهای اولترافیلتراسیون

برش مولکولی	اندازه متوسط حفرات غشا (نانومتر)
۱۰۰۰۰۰۰	۱۰۰
۵۰۰۰۰۰	۲۰
۱۰۰۰۰۰	۱۰
۵۰۰۰۰	۴
۱۰۰۰۰	۲,۵
۵۰۰۰	۱,۵

از نظر بازده فیلتر آلاینده‌ها، غشاهای نانوفیلتراسیون، مابین غشاهای اسمز معکوس و اولترافیلتراسیون قرار دارند. غشاهای نانوفیلتراسیون ساختار متخلخلی دارند و می‌توانند گونه‌هایی با اندازه $0.1-1.0 \mu\text{m}$ را فیلتر کنند. این نوع از غشاها می‌توانند برای حذف بسیاری از مولکول‌های آلی، ویروس‌ها و محدوده وسیعی از نمک‌ها مورد استفاده قرار گیرند. علاوه بر این مزیت، غشاهای نانوفیلتراسیون قادرند یون‌های دوظرفیتی را پس بزنند و اغلب برای کاهش سختی آب آشامیدنی مورد استفاده قرار می‌گیرند. غشاهای اسمز معکوس به قدری متراکم هستند که انگار هیچ حفره‌ای در ساختار آن‌ها وجود ندارد. اندازه حفرات این غشاها در حدود $0.001-0.1 \mu\text{m}$ است؛ یعنی در محدوده نوسانات حرارتی زنجیره‌های پلیمری سازنده غشا. بنابراین غشاهای اسمز معکوس حتی قادرند گونه‌های سبک پلیمری مانند جامدات غیرآلی محلول در آب (شامل یون‌های نمک، مواد معدنی و یون‌های فلزی) و مولکول‌های آلی را به‌طور کامل فیلتر کنند. مکانیزم فیلتراسیون در این دسته از غشاها، نفوذ گونه‌های محلول از بین حجم آزادی است که به‌طور تصادفی در کل غشا توزیع شده‌اند. گونه‌های محلول، با حل شدن در ماده غشا و نفوذ روبه پایین در جهت عکس گرادیان غلظت، تحت فشار خارجی اعمال شده و فشار اسمزی به‌وجود آمده، از ضخامت غشا عبور می‌کنند. جدایش در اثر تفاوت میزان حلالیت و تحرک گونه‌های مختلف در غشا انجام می‌شود. متداول‌ترین کاربرد غشاهای اسمز معکوس، شیرین‌سازی آب دریا یا شورزارها و تولید آب آشامیدنی سالم است.

۳- فاکتورهای اصلی در طراحی و ساخت غشا

تا اینجا ساختار کلی غشاهای مورد استفاده برای حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت و سازوکار فیلتراسیون هر کدام به‌طور اجمالی به بحث گذارده شد. اما فاکتورهای مهمی برای طراحی و ساخت این غشاها وجود دارد که توجه دقیق به آن‌ها می‌تواند موجب توسعه بیشتر غشاها در حوزه آب و فاضلاب شود. فاکتورهایی که باید در طراحی یک غشا مورد توجه قرار گیرند عبارتند از: (الف) انتخاب مواد سازنده غشا؛ (ب) عبور جریان زیاد آب از غشا؛ (ج) پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی غشا؛ (د) امکان تولید غشا در مقیاس صنعتی؛ (ک) قیمت تمام‌شده؛ و (ف) شرایط کاری مناسب برای غشا. در حالت کلی، راندمان یک غشا با ساختار حفرات و خواص فیزیکی-شیمیایی ماده سازنده آن کنترل می‌شود. بسیاری از غشاهای اولترافیلتراسیون، میکروفیلتراسیون و نانوفیلتراسیون موجود در صنایع، از پلیمرهای سنتزی ساخته می‌شوند. نوع حفره‌بندی غشاها می‌تواند متنوع باشد؛ از ساختارهای پلیمری خودآرا گرفته تا لایه‌های نازک نانو ساختار، نانومتخلخل یا نانوالیاف. برای مثال، شکل ۴ ساختار داخلی یک غشای مبتنی بر نانوسیم‌های TiO_2 با قطر سیم ۱۰ و ۲۰ نانومتر را نشان می‌دهد.



شکل ۴- غشای مبتنی بر نانوسیم TiO_2 با ساختار سلسله‌مراتبی و قطر ۱۰ و ۲۰ نانومتر: (الف-ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، (ج) شمایی از ساختار غشا، و (د) تصویر ماکروسکوپی از غشا.

۴- مواد مورد استفاده در ساخت غشاهای تصفیه آب و فاضلاب

۴-۱- غشاهای غیرآلی

غشاهای غیرآلی به دلیل استحکام مکانیکی مناسب، پایداری حرارتی و شیمیایی بالا و قابلیت بازیافت مکرر، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. همچنین مقاومت به گرفتگی منافذ (fouling resistance) در غشاهای غیرآلی نسبت به غشاهای آلی بسیار بیشتر است. اکثراً مواد غیرآلی به کار رفته در غشاهای تصفیه آب و فاضلاب، یا به صورت نانوساختار و متخلخل تولید می‌شوند یا به صورت ساختارهای هیبریدی مانند ZrO_2TiO_2 و SiO_2TiO_2 و زئولیت‌ها، اخیراً برای توسعه غشاهای سرامیکی با خاصیت فوتوکاتالیستی، توجه ویژه‌ای به غشاهای حاوی TiO_2 می‌شود. این غشاها علاوه بر جدایش آلاینده‌ها می‌توانند با تابش نور خورشید یا اشعه فرابنفش، برخی از گونه‌های رنگی (مانند Rhodamine B, methylene blue, methylene orange, humic acid, phenol, aniline و benzylamine) و میکروارگانیسم‌ها (مانند باکتری E. coli) را نیز تجزیه کنند. همچنین خاصیت نورکافت (photolysis) و آبرآبدوستی این غشاها، جذب گونه‌های نامطلوب زیستی و آلی به سطح غشا را کاهش داده و از گرفتگی زود هنگام غشا جلوگیری می‌کند. نکته مهم اینجاست که دو عامل در بازده غشاهای فوتوکاتالیستی نقش تعیین‌کننده‌ای دارند: نرخ تخریب آلاینده‌های هدف و فلاکس عبوری غشا. مطالعات نشان داده‌اند که اگر نانوذرات TiO_2 بر روی سطح یک فیلم متخلخل QAI قرار گیرند، بازده تخریب در کنار نقش فیلتراسیون افزایش می‌یابد. به طور مشابه، استفاده از ترکیب هیبریدی SiO_2TiO_2 می‌تواند بازده فیلتراسیون را از ۶۳ درصد برای غشای SiO_2 به ۹۴ درصد افزایش دهد.

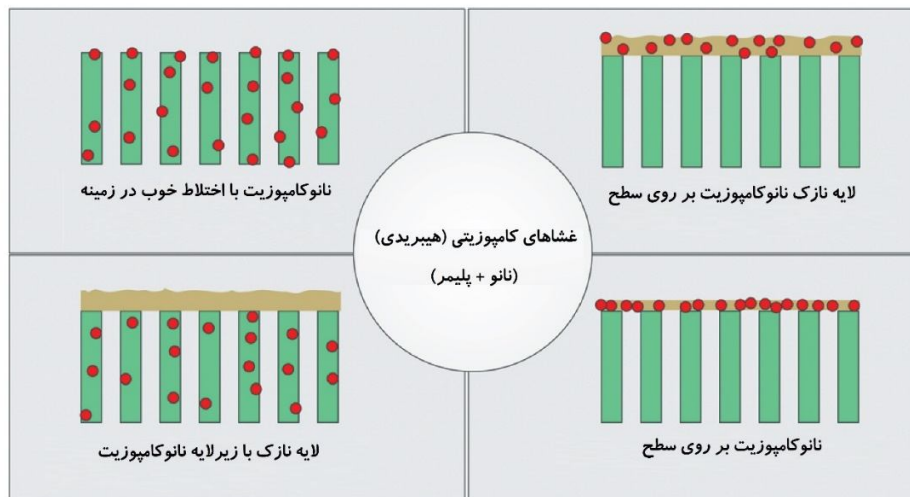
۲-۴- غشاهای آلی

اگرچه غشاهای سرامیکی مزیت‌های ویژه‌ای نسبت به غشاهای آلی دارند، اما تقریباً کلیه غشاهای مورد استفاده در صنعت از نوع پلیمری هستند. غالباً پلی‌سولفون و پلی‌اتر سولفون، متداول‌ترین مواد در ساخت غشاهای اولترافیلتراسیون و ساخت زیرلایه برای غشاهای نانوفیلتراسیون و غشاهای اسمز معکوس هستند. در مقابل، برای ساخت غشاهای میکروفیلتراسیون، از پلی‌پروپیلن و پلی‌وینیلیدن استفاده می‌شود. مشکل اصلی بسیاری از غشاهای پلیمری، آبگریزی ذاتی آن‌هاست که منجر به گرفتگی سریع غشاها با مواد آلاینده (fouling) می‌شود. گرفتگی غشا اساساً با تجمع پروتئین‌ها، مواد آلی و غیرآلی، میکروارگانیسم‌ها و گونه‌های میکروبی بر روی سطح غشا به وجود می‌آید. در حالت کلی، هیچ غشای پلیمری خامی، همزمان نمی‌تواند خواص حرارتی، شیمیایی و مکانیکی مناسبی از خود نشان دهد. بنابراین اکثر غشاهای پلیمری برای بهبود بازده باید اصلاح شوند. یکی از رویکردهای متداول، «اصلاح سطحی» پلیمر است. در این رویکرد، سطح پلیمر با اصلاح سطحی، آبدوست می‌شود و مشکلات مربوط به گرفتگی غشا را کاهش می‌دهند، زیرا بسیاری از عوامل گرفتگی غشا مانند پروتئین‌ها و گونه‌های آلی، آبگریز هستند. فاکتورهای دیگری که در گرفتگی غشاهای پلیمری مؤثر هستند عبارتند از: مورفولوژی و زبری سطحی، اندازه حفرات و بار سطحی. مطالعات نشان داده‌اند که افزایش میزان آبدوستی سطح غشا، افزایش بار سطحی و کاهش زبری سطحی می‌توانند گرفتگی غشاهای پلیمری را کاهش دهند. امروزه پژوهشگران بر روی نسل جدیدی از غشاهای پلیمری متمرکز شده‌اند که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به غشاهای مبتنی بر پلیمرهای رسانا، غشاهای مبتنی بر پلیمرهای حساس به pH و دما با خاصیت ضدگرفتگی بالا و غشاهای هیبریدی دو یا چند جزئی اشاره کرد.

۳-۴- غشاهای هیبریدی آلی-غیرآلی

یکی دیگر از راهکارهای رایج برای رفع محدودیت‌های غشاهای پلیمری، استفاده از چندین جزء آلی و غیرآلی و توسعه غشاهای هیبریدی است. مواد غیرآلی مورد استفاده در این غشاها شامل اکسیدهای فلزی (مانند ZnO ، SiO_2 ، TiO_2 ، QAI و QFe) و مواد پایه کربنی (مانند نانولوله‌های کربنی و گرافن) هستند. نقش جزء غیرآلی در این غشاها، بهبود آبدوستی، استحکام مکانیکی، بازده عبوردهی آب، نرخ پس‌زدن یون‌های موردنظر و خواص ضدگرفتگی غشا است. البته می‌توان برای تغییر زبری سطح غشا و تغییر ساختار حفرات و اندازه آن‌ها نیز از مواد غیرآلی استفاده کرد. روش‌های متنوعی برای ساخت غشاهای هیبریدی وجود دارد که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: (الف) اختلاط معمولی جزء آلی و غیرآلی؛ (ب) وارونگی فازی (phase inversion) که منجر به اختلاط مناسب نانوذرات غیرآلی در زمینه پلیمری می‌شود؛ (ج) پلیمریزاسیون درجا (in situ polymerization) که منجر به تشکیل لایه نازک نانوکامپوزیتی بر روی سطح غشا یا لایه نازک می‌شود؛

(د) خودآرایی نانوذرات؛ و (ه) پوشش‌دهی سطحی. شکل ۵ شمایی از ساختارهای ایجاد شده در غشاهای هیبریدی مورد استفاده در تصفیه آب و فاضلاب را نشان می‌دهد.



شکل ۵- شمایی از ساختارهای به وجود آمده برای غشاهای هیبریدی آلی-غیرآلی. مناطق سبز، زنجیره‌های مولکولی جزء آلی و ذرات قرمز رنگ ذرات غیرآلی هستند.

اغلب می‌توان با افزودن نانوذرات به غشاهای پلیمری، بازده فیلتراسیون، پایداری حرارتی و شیمیایی و توانایی تشکیل غشا را به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای بهبود داد. برای مثال، نشان داده شده است که افزودن نانوذرات اکسید فلزی مانند TiO_2 ، ZnO یا نانوذرات فلزی مانند Ag می‌تواند خواص ضدگرفتگی غشاهای پلیمری را ارتقا دهد. در یکی از مطالعات جدید، اثر نوع، اندازه و توزیع فضایی نانوذرات اکسید فلزی TiO_2 ، ZrO_2 و QA بر روی خواص غشاهای اولترافیلتراسیون مبتنی بر پلی اتر سولفون مورد ارزیابی قرار گرفت و معلوم شد که رابطه مستقیمی بین خواص فیزیکی-شیمیایی (مانند درصد تخلخل، آب‌دوستی و عبوردهی غشاهای کامپوزیتی) و توزیع فضایی ذرات در ساختار غشا وجود دارد. براساس نتایج به دست آمده، شارش عبور آب و توانایی غشا در پس‌زدن انتخابی گونه‌های مورد نظر، با افزودن نانوذرات بهبود می‌یابند. همچنین گرفتگی این غشاها به دلیل بهبود آب‌دوستی آن‌ها در اثر افزودن ذرات کاهش می‌یابد. در حالت کلی، توزیع نانوذرات، پارامتر مؤثری در کاهش گرفتگی غشاهای هیبریدی است، اما تأثیر چندانی بر روی توانایی غشا در پس‌زدن انتخابی گونه‌های مورد نظر ندارد.

نتیجه‌گیری

امروزه استفاده از غشاهای متخلخل، یکی از فناوری‌های بسیار کارآمد در تصفیه آب و فاضلاب به‌شمار می‌رود. این غشاها براساس اندازه حفره‌ها، به چند دسته اصلی غشاهای اولترافیلتراسیون، غشاهای اسمز معکوس، غشاهای میکروفیلتراسیون و غشاهای نانوفیلتراسیون تقسیم‌بندی می‌شوند. بسته به اندازه تخلخل‌ها و میزان عبوردهی آب، می‌توان از این غشاها در حذف یون‌های فلزی، میکروارگانیزم‌ها و ذرات معلق در آب استفاده کرد. البته جنس غشا نیز می‌تواند معیار دیگری برای دسته‌بندی آن باشد. از این حیث، غشاها به سه دسته کلی غشاهای آلی، غشاهای غیرآلی و غشاهای هیبریدی تقسیم‌بندی می‌شوند. در مقاله حاضر، به مطالعه ساختار کلی هر کدام از غشاها پرداخته شد و تأثیر پارامترهای مختلف بر روی راندمان فیلتراسیون آن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. گفته شد که مکانیزم فیلتراسیون در غشاهای میکرومتخلخل، فیلم‌های متراکم نانومتخلخل، غشاهای اولترافیلتراسیون و غشاهای میکروفیلتراسیون، «غربالگری ذرات معلق در محلول با استفاده از حفرات غشا» است. این در حالی است که اساس عملکرد غشاهای باردار ایزوتروپ، «پس‌زدن یون‌های منفی یا مثبت و جلوگیری از عبور آن‌ها» است. در مقابل، مبنای فیلتراسیون غشاهای

اسمز معکوس، عبور گونه‌های خاص از ضخامت فیلتر پس از انحلال آن‌ها در ماده غشا و نفوذ رو به پایین آن‌ها در جهت عکس گرادیان غلظت، تحت فشار خارجی اعمال شده و فشار اسمزی به وجود آمده است. کلیه غشاهای یاد شده می‌توانند از مواد آلی یا غیرآلی یا ترکیبی از آن‌ها ساخته شوند. غشاهای آلی استحکام مکانیکی و پایداری حرارتی و شیمیایی پایین‌تری دارند و گرفتگی منافذ در آن‌ها، امری جدی است. اگرچه این محدودیت‌ها، جزء نقاط قوت غشاهای غیرآلی محسوب می‌شوند، اما هزینه نسبتاً بالای مواد غیرآلی و روش‌های پیچیده ساخت آن‌ها، کاربرد این غشاها را در صنعت تصفیه آب و فاضلاب محدود کرده است. به همین دلیل، اغلب از افزودن ذرات غیرآلی به غشاهای آلی پلیمری برای بهره‌مندی از مزیت‌های مواد غیرآلی استفاده می‌شود. هدف از این کار، بهبود مقاومت به گرفتگی منافذ، افزایش آبدوستی سطوح غشاهای آلی و افزایش استحکام مکانیکی، حرارتی و شیمیایی غشاهای آلی است.

منابع و مراجع

- Al -Anzi , Bader Shaf aqa, and Ong Chi Si ang. "Recent developments of carbon based nanomaterials and membranes for oily wastewater treatment." *RSC Advances* 7, no. 34 (2017): 20981-20994.
- Lee, Anna, Jeffrey W. Bam, and Seth B. Darling. "Membrane materials for water purification: design, development, and application." *Environmental Science: Water Research & Technology* 2, no. 1 (2016): 17-42.
- Das, Rasel , Chad Vecic t i s, Agnes Schul ze, Bin Cao, Ahmad Fauzi Ismail , Xi anbo Lu, Jiping Chen, and Seeram Panakrishna. "Recent advances in nanomaterials for water protection and monitoring." *Chemical Society Reviews* 46, no. 22 (2017): 6946-7020.
- Singh, N B, Garin Nagpal , and Sonal Agrawal . "Water purification by using Adsorbents: A Review" *Environmental Technology & Innovation* (2018).
- Zhang, Runnan, Yanan Liu, Mingrui He, Yanlei Su, Xueting Zhao, Menachem Elimelech, and Zhongyi Jiang. "Antifouling membranes for sustainable water purification: strategies and mechanisms." *Chemical Society Reviews* 45, no. 21 (2016): 5888-5924.
- Liu, Gongping, Wangqin Jin, and Nanping Xu. "Graphene-based membranes." *Chemical Society Reviews* 44, no. 15 (2015): 5016-5030.
- Pendergast , Mary Theresa M, and Eric M. Hbek. "A review of water treatment membrane nanotechnologies." *Energy & Environmental Science* 4, no. 6 (2011): 1946-1971.
- Ying, Yulong, Wenying, Qiaochu Li , Donghui Meng, Guohua Ren, Fongxin Yan, and Xisheng Peng. "Recent advances of nanomaterial-based membrane for water purification." *Applied Materials Today* 7 (2017): 144-158.
- Kim Sewoon, Kyoung Hoon Chu, Yasser Al -Hamadani , Chang Min Park, Min Jang, Do-Hyung Kim, Mao Yu, Ji yong Heo, and Yeonin Yoon. "Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: a review" *Chemical Engineering Journal* (2017).
- Goh, P. S., and A. F. Ismail . "A review on inorganic membranes for desalination and wastewater treatment." *Desalination* (2017).

Wei, Yi, Yushan Zhang, Xueli Gao, Zhun Ma, Xiaojuan Wang, and Congjie Gao. "Multilayered Graphene Oxide Membrane for Water Treatment: A Review" Carbon (۲۰۱۸).

در مقاله مجزایی با عنوان «اصول تصفیه آب با استفاده از فناوری‌های مبتنی بر غشا» به معرفی انواع غشاهای مورد استفاده در حوزه تصفیه آب و فاضلاب پرداخته شد. همان طوری که گفته شد، غشاها از نظر ترکیب شیمیایی و ساختار، به دو دسته کلی غشاهای ایزوتروپ و انیزوتروپ تقسیم می‌شوند. غشاهای ایزوتروپ، ترکیب شیمیایی و ساختار یکنواختی دارند و از متداول‌ترین آن‌ها می‌توان به «غشاهای میکرومتخلخل»، «فیلم‌های متراکم نانومتخلخل» و «غشاهای باردار» اشاره کرد. مکانیزم فیلتراسیون در غشاهای ایزوتروپ میکرومتخلخل و نانومتخلخل، غربال‌گری ذرات معلق در محلول با استفاده از حفرات غشا است، در حالی که غشاهای باردار، یون‌هایی با بار مثبت یا منفی در ساختار خود دارند و به کمک آن‌ها می‌توانند گونه‌های یونی هم‌نام معلق در محلول را پس بزنند و مانع عبور آن‌ها از ضخامت غشا شوند. در مقابل، غشاهای انیزوتروپ دارای ترکیب شیمیایی و توزیع حفرات غیریکنواخت هستند و بسته به اندازه متوسط تخلخل‌ها، به چند دسته کلی زیر تقسیم می‌شوند: (الف) غشاهای میکروفیلتراسیون، (ب) غشاهای اولترافیلتراسیون، (ج) غشاهای نانوفیلتراسیون، (د) غشاهای اسمز معکوس و (ه) غشاهای فیلتراسیون ذره‌ای. این غشاها بسته به اندازه ذرات خود و مکانیزم فیلتراسیون می‌توانند میکروارگانیسم‌ها، ذرات معلق در آب، پاتوژن‌ها، یون‌های فلزی و نمک‌ها را از آب حذف کنند. امروزه فناوری نانو توانسته است راه را برای توسعه غشاهای نانومقیاس با بازده بالاتر و صرف هزینه‌های کمتر هموار کند و از برخی مواد یا ساختارهای منحصربه‌فرد در تولید غشاها پرده بردارد. در مقاله حاضر، به معرفی انواع غشاهای نانومقیاس شامل غشاهای سرامیکی نانو ساختار، غشاهای هیبریدی آلی-غیرآلی و غشاهای زیست‌تقلید و کاربردهای آن‌ها پرداخته می‌شود و اساس عملکرد آن‌ها مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

۲- غشاهای نانومقیاس مورد استفاده در تصفیه آب و فاضلاب

۲-۱-۲- غشاهای سرامیکی نانو ساختار

۲-۱-۱-۲- غشاهای سرامیکی با پوشش زئولیت

یکی از چالش‌های مهم در زمینه غشاهای سرامیکی، ساخت غشاهایی است که تراوایی آب برای آن‌ها در محدوده غشاهای اولترافیلتراسیون و قدرت انتخاب‌پذیری گونه‌های آلاینده برای آن‌ها، مشابه غشاهای نانوفیلتراسیون و غشاهای اسمز معکوس باشد. در سال ۲۰۰۱، نتایج شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی نشان دادند که غشاهای زئولیتی با مکانیزم اسمز معکوس می‌توانند برای شیرین‌سازی آب‌های شور مورد استفاده قرار گیرند. از آن پس، مطالعات گسترده‌ای روی شیرین‌سازی آب‌های شور و تصفیه پسماندهای آبی آغاز شد. مزیت اصلی استفاده از زئولیت در ساخت غشاهای اسمز معکوس، مقاومت شیمیایی مناسب، پایداری مکانیکی خوب در فشارهای بالا و مقاومت بالا در برابر گرفتگی منافذ است. برای اطلاع بیشتر در مورد ساختار، خواص و کاربرد ساختارهای زئولیتی به مقاله سایت آموزش نانو با عنوان «نانوزئولیت، ویژگی‌ها و کاربردها» مراجعه کنید.

متداول‌ترین مواد زئولیتی مورد استفاده در ساخت غشاهای تصفیه آب عبارتند از «زئولیت نوع MFI»، «سودالیت (SOD) یا $(\text{Na})_8(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_2$ » و «زئولیت LTA (Type A) یا $(\text{Na})_{12}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{20})_2(\text{OH})_2$ ». زئولیت ZSM-5 یا MFI مرسوم‌ترین زئولیتی است که در صنعت غشاسازی به کار می‌رود و از سلول واحدی با فرمول شیمیایی $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$ تشکیل می‌شود. ساختارهای زئولیتی MFI از کانال‌های مستقیمی تشکیل می‌شوند که در یک جهت کشیده شده‌اند و کانال‌های سینوسی شکل عمودی، آن‌ها را قطع کرده‌اند. مشکل اصلی استفاده از زئولیت‌های نوع MFI در ساخت غشاها این است که بلورهای این ساختار باید موازی با جهت تراوایی آب قرار بگیرند. این در حالی است که برای زئولیت‌های نوع LTA، این جهت‌گیری خاص ضروری نیست.

اندازه حفرات و چگالی چارچوب (Framework density, FD) زئولیت‌ها، نقش تعیین‌کننده‌ای در بازده این مواد برای تصفیه یا جداسازی آب دارند. چگالی چارچوب برای بیان میزان تخلخل چارچوب‌های زئولیتی به کار می‌رود و به صورت تعداد اتم‌های

تتراهدرال در حجم 1000 \AA^3 تعریف می‌شود. در واقع، اندازه حفرات، انتخاب‌پذیری یونی و چگالی چارچوب، از جمله عوامل تعیین‌کننده میزان تراوایی آب از کانال‌های موجود در ساختارهای زئولیتی است. می‌توان با تبادل یونی، اتم‌های دیگری را جایگزین آلومینیوم و سیلیسیوم موجود در ساختار زئولیت‌ها کرد. از آنجایی که توانایی غربال‌گری مولکولی این ساختارها برخواسته از عرض کانال‌های نانومقیاس آن است، با جایگزینی اتم‌ها در ساختار چارچوب زئولیت و در نتیجه تغییر عرض کانال، خواص غربال‌گری به‌ویژه قدرت غشا در تراوایی گونه‌های موردنظر نیز تغییر می‌کند. علاوه بر این، تحرک یون و مولکول آب از طریق غشای زئولیتی بستگی به چگالی نسبی ساختار چارچوب دارد، به طوری که ساختارهای با تخلخل باز، فرایند انتقال را تسهیل می‌کند. تعداد اتم‌های سیلیسیم و آلومینیوم در هر 1000 \AA^3 معیاری از چگالی چارچوب زئولیتی است. این کمیت برای زئولیت‌های SOD, MFI, LTA و نسبت به زئولیت استاندارد به ترتیب برابر 18.4 ، 16.7 و 14.2 گزارش شده است. بنابراین، غشاهای مبتنی بر زئولیت LTA بیشترین تحرک و تراوایی آب را خواهند داشت. جداسازی آلاینده‌ها توسط غشاهای زئولیتی بر اساس غربال‌گری مولکولی، جذب رقابتی یا تبادل یونی انجام می‌شود. منظور از غربال‌گری مولکولی آن است که یون‌هایی که شعاع هیدرودینامیکی آن‌ها از مقدار مشخصی کوچک‌تر است، می‌توانند به سرعت از درون ساختارهای متخلخل زئولیتی عبور کنند. هرچه شعاع یون بزرگ‌تر باشد، عبور آن از درون حفرات دشوارتر خواهد بود. همچنین، اساس مکانیزم جذب رقابتی، جذب شیمیایی گونه‌های آنالیت روی سطوح منفی زئولیت می‌باشد.

۲-۱-۲- غشاهای سرامیکی کاتالیستی

غشاهای سرامیکی کاتالیستی (مانند ZnO ، TiO_2 و QFe) از جنس نیمه‌رسانا هستند که در اثر تابش نور فرابنفش یا خورشید وارد واکنش‌های اکسایش-کاهش شده و ترکیبات آلی و رنگ‌ها را تخریب می‌کنند. کاربرد خاصیت فوتوکاتالیستی در تصفیه آب زمانی مطرح شد که کری (Car ey) و همکارانش در سال ۱۹۷۶ دریافتند که برخی از مواد نیمه‌رسانا توانایی تخریب پلی‌کلروبی‌فنیل‌ها (pol ychl or obi phenyl) در آب را دارند. خاصیت فوتوکاتالیستی سیستم‌های نانومقیاس زمانی ظاهر می‌شود که نانوذرات نیمه‌رسانا در معرض تابش پرتویی با انرژی $h\nu$ قرار بگیرند، به طوری که این مقدار انرژی، از عرض نوار ممنوعه ماده بزرگ‌تر باشد. در اثر این برانگیختگی، جفت‌های الکترون-حفره در ماده به وجود می‌آیند که ممکن است پس از چند نانوثانیه با همدیگر بازترکیب شوند یا با محیط اطراف واکنش دهند. واکنش حامل‌های بار برانگیخته با عوامل آلی پیرامون، تنها در شرایطی محتمل است که توسط عیوب سطحی یا مواد الکترون/حفره‌دوست به نام پالایه یا «scavenger» به دام بیافتند و از بازترکیب آن‌ها جلوگیری شود. در مواد بالک نیمه‌رسانا، فقط یکی از حامل‌های بار (یعنی الکترون‌ها یا حفره‌ها) می‌توانند به طور مؤثر در واکنش‌های کاتالیستی شرکت کنند، اما در مواد نانومقیاس، هر دو نوع حامل‌های بار می‌توانند خود را به سطح رسانده و برهم‌کنش‌های مؤثری را رقم بزنند. اغلب مواد فوتوکاتالیستی به صورت ذرات پراکنده در یک محیط آبی مورد استفاده قرار می‌گیرند؛ زیرا در این حالت دارای سطح آزاد بزرگ‌تری بوده و بازده فوتوکاتالیستی مطلوب‌تری را به وجود می‌آورند. با این حال، مشکل اصلی فرایندهای پراکنده‌سازی (di spers i on) نانوذرات در محلول‌های آبی، بازده پایین آن‌ها در بازیابی مواد پس از تخریب نوری است. یکی از راهکارهای مؤثر برای افزایش بازده، پوشش‌دهی کاتالیست روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن است که امکان بازیابی مغناطیسی ذرات را فراهم می‌کند.

در سال‌های اخیر، مواد فوتوکاتالیستی را روی غشاهای پلیمری پوشش می‌دهند تا سطوح فعالی را برای بهبود جداسازی آلاینده‌ها از محیط‌های آبی تشکیل دهند. در این فناوری، بازیابی مواد کاتالیستی دیگر یک چالش جدی نخواهد بود. اغلب از TiO_2 به‌عنوان پوشش استفاده می‌شود، زیرا این ماده در برابر نور فرابنفش، خاصیت آنتی‌باکتریال و فوتوکاتالیستی از خود نشان می‌دهد. غیرفعال شدن پاتوژن‌ها یا عوامل بیماری‌زا با تخریب DNA آن‌ها در اثر تابش نور فرابنفش و از طریق تولید گونه‌های فعال اکسیژن و تخریب دیواره سلولی میکروارگانیسم‌ها صورت می‌گیرد. برای مثال، می‌توان با ایجاد یک لایه TiO_2 روی غشاهای پلیمری متخلخل، سوسپانسیون حاوی نانوذرات را با به‌کارگیری پرتوی فرابنفش و با بازده بالا فیلتر کرد. همچنین، می‌توان با افزودن نانوذرات اکسید تیتانیوم روی غشاهای اسمز معکوس به آن‌ها خاصیت خودتمیزشوندگی بخشید. این خاصیت در حضور نور

فرابنفش ظاهر می‌شود. به نظر می‌رسد که خودتمیزشوندگی این غشاهای ناشی از خاصیت فوتوکاتالیستی TiO_2 و آب‌دوستی غشا است.

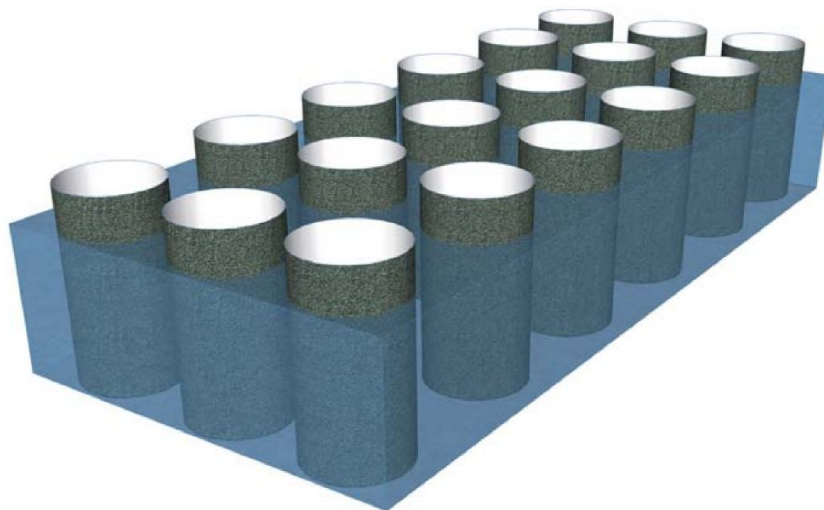
۲-۲- غشاهای هیبریدی آلی-غیر آلی

غشاهای هیبریدی آلی-غیر آلی شامل غشاهای زمینه مخلوط و غشاهای نانوکامپوزیتی لایه نازک است. غشاهای زمینه مخلوط با هدف بهره‌برداری همزمان از مزایای غشاهای پلیمری آلی (مانند هزینه پایین و آسانی تولید) و مواد غیر آلی (مانند استحکام مکانیکی و خواص عملکردی بالا) طراحی شده‌اند. برای اولین بار در دهه ۱۹۹۰، غشاهای زمینه مخلوط به منظور رفع محدودیت‌های غشاهای پلیمری برای جداسازی گاز مطرح شد. این غشاهای شامل غربال‌های مولکولی غیر آلی از قبیل زئولیت‌ها و سیلیکالیت‌ها تعبیه شده در داخل زمینه پلیمری است که مسیرهای ترجیحی برای عبور گونه‌های مورد نظر را فراهم می‌کند. مسیرهای پیوسته‌ای از غربال‌های مولکولی برای نفوذ سریع به صورت تئوری در یک کسر حجمی مشخصی از ماده پُرکننده تشکیل می‌شود. این کسر حجمی مشخص به عنوان "آستانه تراوایی" شناخته می‌شود. در این حالت، مولکول‌های هدف می‌توانند از طریق ماده پُرکننده، سطح مقطع کل غشا را طی کنند. برای کسر حجمی بالاتر از آستانه تراوایی، عبور در فصل مشترک پلیمر-پُرکننده ایجاد شده و باعث کاهش انتخاب‌پذیری می‌شود. غشاهای زمینه مخلوط به دلیل انتخاب‌پذیری بالا، عملکرد هدفمند و پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی ارتقا یافته، ابزاری قوی و قابل تنظیم در زمینه تصفیه آب به شمار می‌آیند. اثر متقابل ارتقای خواص و تشکیل عبور بایستی بدون از دست رفتن یکپارچگی غشا موازنه شود. ذرات میکرومتری غیر آلی به غشاهای تصفیه آب متخلخل متداول اضافه شده و انتخاب‌پذیری و دیگر خواص تابعی آن را بهبود می‌بخشد. نقش پُرکننده‌های غیر آلی در غشاهای متخلخل عبارت است از جلوگیری از تشکیل حفرات بزرگ، افزایش بهم‌پیوستگی حفرات و بهبود استحکام مکانیکی. این تغییرات در مورفولوژی و خواص مکانیکی از مترادف شدن غشا حین فرایند جداسازی تحت فشار ممانعت به عمل می‌آورد. غشای زمینه مخلوط متشکل از ذرات زیرکونیا در زمینه‌ای از پلی‌سولفون نمونه خوبی از این غشاهاست. این غشاهای دارای تراوایی بالاتری بدون کاهش در میزان نگهداری ذرات هستند. افزایش تراوایی به دلیل آشفته‌گی‌های ذرات در کسر وزنی بالا (حدود ۴۰ درصد وزنی) حین وقوع پدیده وارونگی فازی (*phase inversion*) در لایه بالایی و نیز تشدید توزیع حفرات به صورت ترجیحی در فصل مشترک ذرات و زمینه رخ می‌دهد. هر گاه مقدار ذرات زیرکونیا با قطر متوسط $0.9 \mu\text{m}$ افزایش پیدا کند، کرنش الاستیک غشا کاهش یافته و استحکام مکانیکی آن به طور همزمان افزایش پیدا می‌کند. به عنوان مثالی دیگر، با پراکنده شدن ذرات آلومینا با قطر متوسط $0.34 \mu\text{m}$ در زمینه‌ای از استات سلولز طی وارونگی فازی، مقدار حفرات بزرگ کاهش یافته و در نتیجه انتخاب‌پذیری بهبود می‌یابد. امروزه، غشاهای زمینه مخلوط متشکل از نانوذرات پُرکننده توسعه یافته است. این غشاهای به عنوان غشاهای نانوکامپوزیتی زمینه پلیمری نیز شناخته می‌شوند. معمولاً از نانوذرات هم‌اندازه به عنوان پُرکننده نانوکامپوزیتی استفاده می‌شود، زیرا این نانوذرات دارای بیشترین مساحت سطح در واحد حجم ماده هستند. نانوذرات قادر به عفونت‌زدایی، جذب و تجزیه ترجیحی آلاینده‌ها در محلول‌های آبی هستند. نانوذرات اکسید فلزی به ویژه اکسید منیزیم (MgO) باکتری‌های گرم مثبت، باکتری‌های گرم منفی و سلول‌های ویروسی غیرفعال می‌سازد. نانوذرات آلومینا به عنوان مواد جاذب یون‌های نیکل در محلول‌های آبی عمل می‌کنند. نانوذرات اکسید آهن، اکسید آلومینیوم و اکسید تیتانیوم فلزات سنگین را جذب می‌کنند. نانوذرات آهن صفر-ظرفیتی برای حذف هیدروکربن‌های هالوژن دار شده، ایزوتوپ‌های پرتوزا و ترکیبات آلی به کار می‌روند. این نانوذرات به دلیل مساحت سطح و واکنش‌پذیری بالا، جایگزین مناسبی برای کربن فعال مورد استفاده در فرایند تصفیه آب و فاضلاب محسوب می‌شود. غشاهای نانوکامپوزیتی با هدف تخریب هدفمند، تراوایی و انتخاب‌پذیری بالا، کاهش گرفتگی و بهبود پایداری حرارتی و مکانیکی و در عین حال، حفظ تولید آسان و با هزینه کمتر نسبت به نمونه‌های مشابه، مورد بررسی و تحقیق قرار گرفته‌اند. کاهش گرفتگی غشاهای نانوکامپوزیتی معمولاً با افزایش آب‌دوستی غشا صورت می‌گیرد. استفاده از نانوذرات با خواص ضد میکروبی مانند نانوذرات نقره نیز می‌تواند به کاهش آلودگی زیستی غشاهای نانوکامپوزیتی زمینه پلیمری کمک کند. افزودن نانوذرات به غشاهای نانوکامپوزیتی لایه نازک اسمز معکوس از طریق فرایندهای پلیمریزاسیون فصل مشترکی یا طی اتصال سطحی به وسیله خودآرایی، با هدف

بهره‌برداری از خواص نانومواد در حوزه تصفیه آب و فاضلاب صورت می‌گیرد و مزایای بالقوه‌ای مانند بهبود عملکرد جداسازی، کاهش گرفتگی و فعالیت ضد میکروبی ایجاد می‌کند.

۳-۲- غشاهای زیست تقلید

غشاهای زیست تقلید شامل غشاهای مبتنی بر آکوپورین‌ها (Aquaporin)، نانولوله‌های با آرایش عمود بر سطح و یا کولیمبرهای بلوکی با تخلخل‌های هم‌اندازه هستند. آکوپورین‌ها کانال‌های پروتئینی هستند که شار آب عبوری از غشاهای زیستی را کنترل می‌کنند. حرکت آب در آکوپورین‌ها از طریق نفوذ سریع و انتخابی ناشی از گرادیان‌های اسمزی صورت می‌گیرد. تراوایی آب بالای کانال‌های آکوپورین که به صورت انتخابی انجام می‌شود، ایده جذابی برای استفاده در غشاهای تصفیه آب است. دولایه‌های لیپیدی زیستی حاوی آکوپورین‌ها با حفظ انتخاب‌پذیری به انتقال آب کمک می‌کند و از این نظر نسبت به تمامی غشاهای اسمز معکوس تجاری برتری دارد. نرخ انتقال مولکول‌های آب از طریق یک آکوپورین برابر ۲ تا ۸ میلیارد مولکول در ثانیه است. پیش‌بینی شده است که تراوایی هیدرولیک غشای حاوی ۷۵ درصد آکوپورین تقریباً برابر $2.5 \times 10^{-11} m Pa^{-1} s^{-1}$ یعنی ده برابر بزرگ‌تر از غشاهای اسمز معکوس تجاری است. نانولوله‌های کربنی همانند آکوپورین نرخ انتقال جرم بالایی از خود نشان می‌دهند که ناشی از یکنواختی اتمی و نظم مولکولی است. مولکول‌های آب پشت سرهم و یک‌به‌یک از داخل نانولوله‌ها عبور می‌کنند. غشای نانولوله‌های کربنی هم‌راستا نسبت به غشاهای متداول دارای نیروی محرکه فشار هیدرولیک کمتر و هزینه‌های مصرف انرژی پایین‌تری هستند. علاوه بر این، این غشاها به دلیل خواص مکانیکی فوق‌العاده، طول عمر بیشتری نسبت به غشاهای ساخته شده از مواد متداول دارند. نانولوله‌های کربنی با تشکیل آرایه‌ای از غربال‌های مولکولی با شار عبور بالا در داخل یک زمینه پلیمری در سطح غشا به عنوان لایه انتخابی عمل می‌کنند (شکل ۱). آرایه نانولوله‌های کربنی هم‌راستا با استفاده از روش‌های مختلفی از جمله لایه‌نشانی شیمیایی از فاز بخار (CVD)، استفاده از قالب، خودآرایی و فیلترسیون فشار بالا تحت میدان مغناطیسی تولید می‌شود.



شکل ۱- شمایی از آرایه نانولوله‌های کربنی هم‌راستا تعبیه شده در یک زمینه پلیمری نانومتخلخل.

به منظور تولید انبوه غشاهایی با تخلخل نانومتری یکنواخت و هم‌راستا، از خودآرایی کولیمبرهای بلوکی استفاده می‌شود. یکی از روش‌های تولید این ساختارهای پلیمری متخلخل عبارت است از روش امولسیون که در آن قطره‌های آب در محیط مرطوب روی یک سطح پلیمری سریع سرد شده میعان می‌کنند. مولکول‌های آب به طور خودبه‌خود روی سطح آرایش می‌یابند و زنجیره‌های پلیمری پیرامون آن‌ها رسوب می‌کنند. در نهایت، با تبخیر قطرات آب، یک ساختار متخلخل شانه‌عسلی به وجود می‌آید که اصطلاحاً غشاهای کولیمبر بلوکی با تخلخل‌های هم‌اندازه نامیده می‌شوند.

نتیجه‌گیری

استفاده از غشاهای مبتنی بر فناوری نانو در حوزه تصفیه آب دارای اهداف متعددی به‌ویژه بهبود عملکرد سیستم‌های تصفیه آب است. غشاهای سرامیکی پایدار از نظر شیمیایی با پوشش‌های لایه‌نازک زئولیتی برای افزایش انتخاب‌پذیری غشاهای نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس بالقوه توسعه پیدا کرده‌اند. غشاهای خودتمیزشونده و کاتالیستی با پوشش‌دهی نانوذرات فوتوکاتالیستی و ضد میکروبی تهیه می‌شوند. غشاهای زمینه مخلوط دارای عملکرد بالا در جداسازی ذرات آلاینده، مقاومت در برابر گرفتگی و پایداری مکانیکی برای کاربردهای فیلتراسیون بوده و به‌عنوان زیرلایه برای تهیه غشاهای کامپوزیتی یا نانوکامپوزیتی لایه‌نازک مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای تهیه غشاهای نانوکامپوزیتی لایه‌نازک از نانوذرات اکسید تیتانیوم برای ایجاد خواص خودتمیزشوندگی و فوتوکاتالیستی و از زئولیت به‌عنوان غربال‌های متراکم‌شدن، از نانوذرات اکسید تیتانیوم برای ایجاد خواص خودتمیزشوندگی و فوتوکاتالیستی و از زئولیت به‌عنوان غربال‌های مولکولی برای بهبود انتخاب‌پذیری و تراوایی آب استفاده می‌شود. غشاهای زیست‌تقلید شامل آکواپورین‌ها، نانولوله‌های هم‌راستا و کopolymerهای بلوکی هم انتخاب‌پذیری و هم تراوایی بالایی دارند. هر گروه از این مواد نوین خواص منحصر به فردی را به غشاهای تصفیه آب می‌بخشند و هر یک نیز دارای موانع متفاوتی در مسیر تجاری‌سازی خود هستند.

منابع و مراجع

- Al-Anzi, Bader Shafaqa, and Ong Chi Siang. "Recent developments of carbon based nanomaterials and membranes for oily wastewater treatment." *RSC Advances* 7, no. 34 (2017): 20981-20994.
- Lee, Anna, Jeffrey W Elam, and Seth B Darling. "Membrane materials for water purification: design, development, and application." *Environmental Science: Water Research & Technology* 2, no. 1 (2016): 17-42.
- Das, Rasel, Chad D Vecitis, Agnes Schulze, Bin Cao, Ahmad Fauzi Ismail, Xi'anbo Lu, Jiping Chen, and Seeram Panakrishna. "Recent advances in nanomaterials for water protection and monitoring." *Chemical Society Reviews* 46, no. 22 (2017): 6946-7020.
- Singh, N B, Garima Nagpal, and Sonal Agrawal. "Water purification by using Adsorbents: A Review" *Environmental Technology & Innovation* (2018).
- Zhang, Runnan, Yanan Liu, Mingrui He, Yanlei Su, Xueting Zhao, Menachem Elimelech, and Zhongyi Ji. "Antifouling membranes for sustainable water purification: strategies and mechanisms." *Chemical Society Reviews* 45, no. 21 (2016): 5888-5924.
- Liu, Gongping, Wanqin Jin, and Nanping Xu. "Graphene-based membranes." *Chemical Society Reviews* 44, no. 15 (2015): 5016-5030.
- Pendergast, Mary Theresa M, and Eric M Hbek. "A review of water treatment membrane nanotechnologies." *Energy & Environmental Science* 4, no. 6 (2011): 1946-1971.
- Ying, Yulong, Wen Ying, Qiaochu Li, Donghui Meng, Guohua Ren, Rongxin Yan, and Xisheng Peng. "Recent advances of nanomaterial-based membrane for water purification." *Applied Materials Today* 7 (2017): 144-158.

Ki m, Sewoon, Kyoung Hbon Chu, Yasi r AJ Al -Hanadani , Chang Mi n Par k, Mi n Jang, Do-Hyung Ki m, Mi ao Yu, Ji yong Hbo, and Yeomi n Yoon. "Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: a review" *Chemical Engineering Journal* (۲۰۱۷).

Goh, P. S., and A. F. Ismail. "A review on inorganic membranes for desalination and wastewater treatment." *Desalination* (۲۰۱۷).

Wei, Yi, Yushan Zhang, Xueli Cao, Zhun Ma, Xiaojuan Wang, and Congjie Cao. "Multilayered Graphene Oxide Membrane for Water Treatment: A Review" *Carbon* (۲۰۱۸).

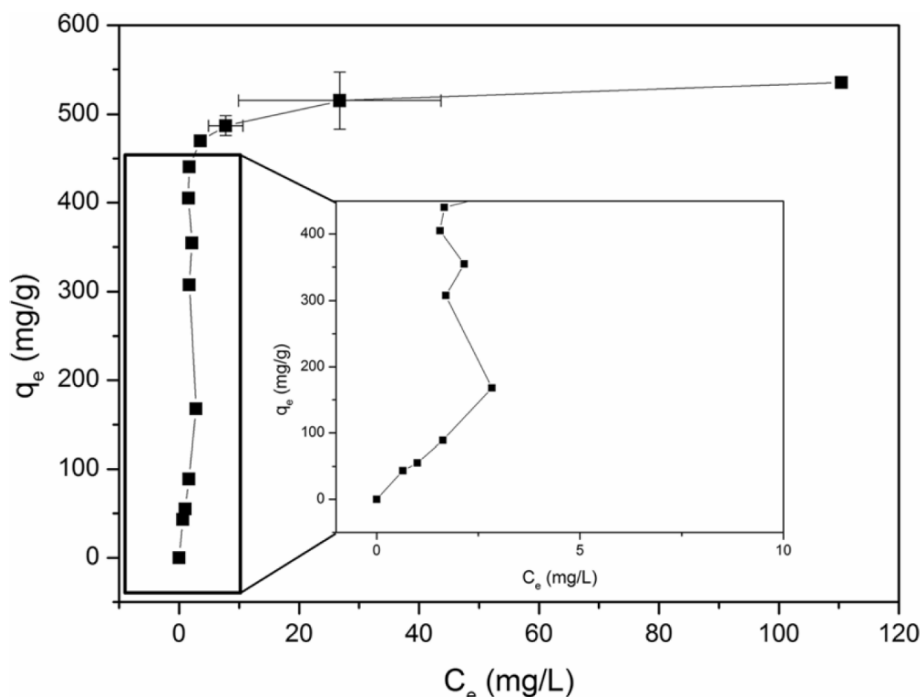
افزایش فعالیت‌های صنعتی و رشد فزاینده جمعیتی باعث ایجاد مقادیر زیاد پساب و آلاینده‌های صنعتی و کشاورزی شده است که دفع نامناسب و غیراصولی آن‌ها آسیب‌های جبران‌ناپذیری را به سلامت انسان و محیط‌زیست تحمیل می‌کند. بنابراین، تامین آب مورد نیاز جوامع انسانی و بهبود کیفیت آب دو موضوع مهم در زمینه تصفیه آب و پساب به شمار می‌آید. از آنجایی که دسترسی به آب آشامیدنی سالم، کلید حفظ سلامت عمومی است، آب سالم به‌عنوان یک نیاز اساسی در جوامع شناخته می‌شود. حدود یک‌ششم یا ۱٫۲ میلیارد نفر از مردم ساکن در کشورهای در حال توسعه هنوز به آب سالم دسترسی ندارند. همچنین، حدود ۲٫۶ میلیارد نفر از امکانات بهداشتی اولیه محروم هستند. تاکنون فرآیندهای مختلفی برای تصفیه آب و پساب معرفی شده است. در میان این روش‌ها، جذب سطحی با استفاده از نانوجاذب‌ها یکی از مؤثرترین و کارآمدترین روش‌ها برای حذف بیشتر آلاینده‌های موجود در آب به‌شمار می‌رود. تصفیه آب با نانوجاذب‌ها از نظر طراحی و اجرا، روشی انعطاف‌پذیر بوده، در بیشتر موارد باعث حذف کامل آلاینده‌ها شده و آب تصفیه‌شده از لحاظ رنگ و بو، برای استفاده مجدد مناسب است.

استفاده از فناوری نانو در تصفیه آلاینده‌ها از محیط‌زیست به‌ویژه آب، به‌طور تدریجی باعث تغییر شرایط اقلیمی شده است و می‌توان به‌وضوح تأثیر آن را روی زندگی انسان‌ها و سایر موجودات زنده مشاهده کرد. پیش‌بینی می‌شود که استفاده از نانوجاذب‌ها موجب توسعه هرچه بیشتر فناوری‌های جدید شده و ابزارهای مؤثرتری را برای جلوگیری، شناسایی و حل مشکلات مرتبط با آلودگی آب مانند فاضلاب زباله‌ها فراهم کند. اگرچه برنامه پژوهشی نانوجاذب‌ها در ارتباط با آلودگی‌های موجود در آب در حال اجرا است، اما کماکان نیاز به انجام پژوهش‌های بیشتر برای توسعه هر چه بیشتر نانومواد برای تصفیه آب وجود دارد. برای سنتز نانوجاذب‌های مناسب برای حذف ترکیبات مضر از شیرابه، باید آنالیزهای شیمیایی روی گروه‌های عاملی نانوجاذب‌ها صورت گیرد تا حالت بهینه‌ای از ساختار مولکولی آن‌ها حین سنتز به‌دست آید. شیرابه به مایعی گفته می‌شود که از داخل زباله عبور کرده و به بیرون زایدات جامد نشت می‌کند. در این شرایط، نانوجاذب‌ها می‌توانند در رآکتورهای تصفیه آب و پساب، به‌طور مطلوبی واکنش داده و وظیفه خود را به‌خوبی انجام دهند. ترکیبات مضر و سرسختی که به‌طور متداول در شیرابه‌ها وجود دارند شامل ترکیبات قلیایی، فنول، ترکیبات آروماتیک حاوی کلر، فلزات سنگین و غیره هستند. گروه‌های عاملی که به این ترکیبات می‌چسبند معمولاً شامل استر، آلدهید، کتون، الکل و کربوکسیل هستند. برای توسعه نانوجاذب‌های مطلوب برای عملیات تصفیه آب و پساب، بایستی اطلاعات کافی و عمیقی در ارتباط با خواص نانوجاذب‌ها و نیز ویژگی‌های آب یا پساب تحت عملیات تصفیه در دسترس باشد. مشخصات و ویژگی‌های پساب‌های صنعتی بستگی به نوع صنعت و فرآیندهای انجام گرفته در آن دارد. به‌عنوان مثال، پساب حاصل از صنایع پتروشیمی دارای آلاینده‌های آلی است که می‌توان برای حذف آن‌ها از تصفیه بیولوژیکی و اکسیداسیون شیمیایی یا نانوجاذب‌ها استفاده کرد.

۲- مدل‌های ایزوترم جذب سطحی روی نانوجاذب‌ها

برای دستیابی به جاذب‌های نوین و کارآمد، نیاز به ایجاد رابطه‌ای مناسب برای جذب تعادلی وجود دارد. این موضوع می‌تواند باعث تولید یک سیستم جذبی ایده‌آل شود که برای پیش‌بینی مطمئن پارامترهای جذب و ارائه یک مقایسه آماری و کمی از سیستم‌های جاذب مختلف، ضروری است. به بیان ساده‌تر، ایزوترم جذب رابطه‌ای ریاضی است که مقدار تعادلی ماده جذب‌شده به‌صورت فیزیکی یا شیمیایی روی سطح یک ماده جامد را با تغییرات فشار در دمای ثابت نشان می‌دهد. ارائه ایزوترم‌های جذب،

برای بهینه‌سازی مسیرهای مکانیزم جذب ضروری است. در حقیقت ایزوترم جذب به دلیل تشریح نحوه برهم کنش آلاینده‌ها با مواد جاذب، بیان‌کننده خواص سطحی و ظرفیت جاذب‌ها بوده و به طراحی سیستم‌های جذب کمک شایان توجهی می‌کند. انواع مختلف ایزوترم‌های جذب در مقاله "کاربرد جاذب‌ها در تصفیه آب" آورده شده است. منحنی ایزوترم جذب نشان‌دهنده پدیده‌ای است که از طریق آن، مواد جذب‌شونده در دما و pH ثابت، از داخل محیط آبی متخلخل یا محیط‌های آبی به سمت یک فاز جامد حرکت می‌کنند، یا ثابت باقی می‌مانند. این منحنی‌ها یا گراف‌ها بسیار ارزشمند بوده و نقش مهمی را در درک و تحلیل مدل‌های ارائه‌شده ایفا می‌کنند. منحنی ایزوترم تعادلی جذب متیلن آبی (met hyl ene bl ue) روی سطوح نانوجاذب هیبریدی کاراگینان/سیلیکا در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- منحنی ایزوترم تعادلی جذب متیلن آبی روی سطوح نانوجاذب هیبریدی کاراگینان/سیلیکا.

هنگامی که غلظت محلول در اثر (۱) عدم جذب سطحی از محلول یا (۲) عدم واجذب از سطح جاذب، بدون تغییر باقی بماند، حالت تعادلی به‌وجود می‌آید. بنابراین، ارتباط بین غلظت تعادلی ماده جذب‌شده در فاز مایع و جامد در دمای ثابت، با ایزوترم جذب تعادلی بیان می‌شود. حالات ایزوترم عبارتند از خطی، برگشت‌ناپذیر، مطلوب، نامطلوب، بسیار مطلوب. درک مکانیزم، خواص سطحی و میزان تمایل نانوجاذب‌ها بستگی به پارامترهای فیزیکی، شیمیایی و ترمودینامیکی دارد. سه رویکرد اساسی در مدل‌های ایزوترم تعادلی عبارت است از ملاحظات سینتیکی، ملاحظات ترمودینامیکی و تئوری پتانسیل (Pot ent i a l t heory). مقدار جذب آلاینده در حالت تعادلی (برحسب میلی‌گرم بر گرم) با استفاده از معادله موازنه جرم به‌صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

که در آن m_0 , V , C_e , C , Q به ترتیب نشان‌دهنده مقدار جذب آلاینده‌ها در حالت تعادلی، غلظت اولیه آلاینده‌ها، غلظت تعادلی آلاینده‌ها، حجم جاذب و جرم جاذب است.

۳- مدل‌های سینتیکی جذب سطحی روی نانوجاذب‌ها

مطالعات سینتیکی از اهمیت ویژه‌ای برای پیش‌بینی شرایط بهینه در فرآیندهای جذب برخوردار هستند. مدل سینتیکی اطلاعاتی را در ارتباط با مکانیزم جذب و مراحل آن که احتمالاً در کنترل سرعت فرآیند جذب نقش دارند، ارائه می‌کند. این مراحل شامل فرآیندهای انتقال جرم یا واکنش‌های شیمیایی است. تاکنون چندین مدل سینتیکی مانند مدل سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم، نفوذ درون ذره‌ای و الویچ (E ovi ch)، بوید (Boyd) و بنگام (Bangham) ارائه شده است. متداول‌ترین مدل‌های سینتیکی پیشنهاد شده، مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم هستند. برای مشاهده معادلات سینتیکی مورد استفاده در نانوجاذب‌ها به مقاله "کاربرد جاذب‌ها در تصفیه آب" مراجعه کنید.

۴- دسته‌بندی نانوجاذب‌ها

مهم‌ترین عامل تعیین‌کننده خواص نانوذرات، اندازه آن‌ها است. از جمله عوامل دیگر می‌توان به شیمی سطح شامل گروه‌های عاملی و بار سطحی، آگلومراسیون یا کلوخه‌ای شدن، شکل و ابعاد بلورها، ترکیب شیمیایی و ساختار کریستالی و انحلال‌پذیری اشاره کرد. دسته‌بندی نانوجاذب‌های مورد استفاده در تصفیه آب بر حسب نقش آن‌ها در فرآیند جذب و همچنین، بسته به خواص ذاتی سطحی و افزوده شدن عوامل شیمیایی سطحی صورت می‌گیرد. دسته اول شامل نانوذرات فلزی مانند نانوذرات طلا، نانوذرات اکسید فلزی مانند تیتانیوم دی‌اکسید، نانوساختارهای حاوی ترکیبی از اکسیدها مانند اکسیدهای آهن-تیتانیوم و نانوذرات مغناطیسی مانند دی‌اکسید و تری‌اکسید آهن هستند. دسته دوم، نانومواد کربنی بوده و شامل نانولوله‌های کربنی، نانوذرات و نانوصفحات کربن هستند. دسته دیگر شامل نانومواد سیلیکونی مانند نانولوله‌های سیلیکونی، نانوذرات سیلیکونی و نانوصفحات سیلیکونی هستند. سایر نانومواد مورد استفاده برای فرآیند جذب عبارت است از نانوالیاف، نانورس‌ها، نانومواد پایه پلیمری، زروژل‌ها و آنروژل‌ها.

۵- خواص و مکانیزم حاکم بر نانوجاذب‌ها

کاربرد نانوجاذب‌ها به شدت بستگی به تغییر خواص سطحی آن‌ها با کاهش ابعاد آن‌ها تا مقیاس نانومتری و نیز افزودن عوامل خارجی برای بهبود حساسیت و انتخاب‌پذیری سطح آن‌ها دارد. بنابراین، بایستی تعریف روشنی از این دو عامل ارائه شود.

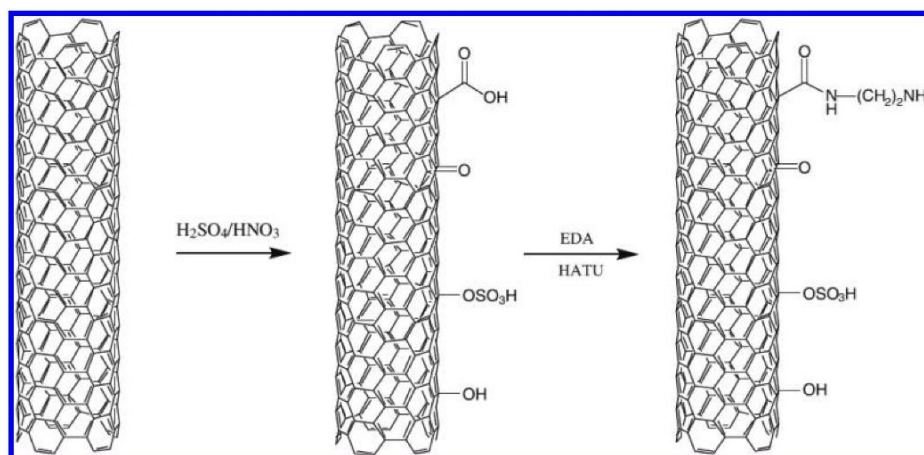
۵-۱- خواص ذاتی سطح

تعیین ماهیت و توزیع مکان‌های فعال روی سطح نانوساختارها یک چالش اساسی است. عوامل ذاتی مؤثر بر عملکرد نانوذرات به‌عنوان نانوجاذب در محلول یا زیرلایه شامل کسر بالای اتم‌های سطحی، مساحت سطح بزرگ‌تر، فعالیت شیمیایی بالا، قابلیت جذب بالا، نبود مقاومت داخلی در برابر نفوذ و انرژی چسبندگی سطحی بالا است. هر کدام از این عوامل، اتم‌ها یا مولکول‌های موجود در سطح و فصل مشترک را تحت تأثیر قرار داده و باعث افزایش انرژی سطحی، دسترسی و تمایل تماس با سطح و غنی‌سازی آن می‌شود. البته، در برخی موارد حتی با استفاده از ابزارهای پیشرفته مطالعه سطح نیز نمی‌توان ماهیت واقعی سطح نانوذرات را شناسایی کرد. بنابراین، مطالعه کامل و درک عمیق ویژگی‌های سطحی نانوذرات به‌عنوان یک چالش اساسی در استفاده از نانوذرات به‌عنوان جاذب در کاربردهای مختلف، به‌ویژه تصفیه آب، مطرح است.

۵-۲- عوامل خارجی

امکان ایجاد تغییرات فراوان در خواص سطحی نانومواد با استفاده از گروه‌های عاملی مختلف وجود دارد. به‌عبارت دیگر، استفاده از روش‌های متنوع عامل‌دار کردن خارجی سطح نانومواد مختلف باعث ایجاد خواص جذب عالی در آن‌ها می‌شود. با ادامه فرآیند عامل‌دار کردن سطح نانوذرات، از تجمع و آگلومراسیون آن‌ها جلوگیری شده و میزان انتخاب‌پذیری نانوجاذب‌ها افزایش می‌یابد. گروه‌های عاملی باعث بهبود خواص مختلف نانوجاذب‌ها مانند قابلیت جذب بالا و واجذب سریع می‌شود. به‌طور کلی، گروه‌های عاملی برای بهبود پارامترهایی همچون انتخاب‌پذیری، تمایل به تماس با سطح و قابلیت جذب مورد استفاده قرار می‌گیرند. دلیل این امر ورود اتم‌های آلی دهنده به سطح نانومواد و در نتیجه بهبود برهمکنش‌ها آب‌دوستی و قطبی با آنالیت‌های (Analyte) است.

موردنظر است. آنالیت یک ماده یا ترکیب شیمیایی است که در روش‌های تحلیلی مورد توجه قرار می‌گیرد. آزمایش‌ها همواره به دنبال اندازه‌گیری آنالیت‌ها هستند، اما آنالیت‌ها نمی‌توانند خود را اندازه‌گیری کنند. گروه‌های اکسیژنی و آمینی توانایی هماهنگ کردن فلزات انتقالی با استفاده از برهمکنش‌های الکترواستاتیک را دارند. به عنوان مثال، پژوهشی در زمینه عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی چندجداره با اتیلن‌دی‌آمین توسط تشکیل پیوند آمیدی با گروه‌های کربوکسیل موجود در سطح نانولوله‌های کربنی اکسید شده انجام گرفته است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که این فرآیند، باعث حذف کادمیوم دوظرفیتی از آب می‌شود. همچنین، پوشش‌دهی نانوذرات با پوشش‌های مناسب تأثیر چشم‌گیری روی خواص مختلف آن‌ها می‌گذارد. شمایی از نحوه عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی با اتیلن‌دی‌آمین در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- شمایی از نحوه عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی با اتیلن‌دی‌آمین.

عامل‌دار کردن سطح نانوذرات تأثیر به‌سزایی روی بازده نانوجاذب‌ها داشته و باعث جابه‌جایی نقطه ایزوالکتریک (Isoelectric Point; IEP) نانوذرات با توجه به pH محلول می‌شود. نقطه‌ای که در آن پتانسیل زتا برابر با صفر می‌شود، نقطه ایزوالکتریک نامیده می‌شود. پتانسیل زتا برای اندازه‌گیری بار سطحی کلئیدها و نانوذرات پخش شده در مایع به کار می‌رود. به عنوان مثال، هنگامی که pH محلول بیشتر از نقطه ایزوالکتریک نانوجاذب‌ها باشد، بار منفی سطح نانوجاذب باعث ایجاد جاذبه الکترواستاتیک شده و جذب کاتیون‌ها را بهبود می‌بخشد.

اکسیداسیون، روش دیگری برای عامل‌دار کردن سطح نانوجاذب‌ها به شمار می‌رود. فرآیندهای متداول مورد استفاده برای اکسیداسیون شامل ریفلاکس اسید نیتریک و استفاده از عوامل اکسیدکننده مانند هیدروژن پراکسید یا پرمنگنات است. این فرآیندها با حذف عیوب باعث افزایش مساحت سطح می‌شود. همچنین، حین این فرآیندها، عیوبی که توانایی ورود به گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن دارند، وارد آن‌ها می‌شوند. به عنوان مثال، اکسیداسیون جاذب‌های نانولوله کربنی باعث ورود گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل و کربونیل به این نانولوله‌ها می‌شود. این گروه‌ها توانایی حفظ و نگهداری فلزات مختلف در pHهای بالاتر از نقطه ایزوالکتریک را دارند.

۶- چالش‌های موجود در استفاده از نانوجاذب‌ها

به‌طور کلی، سه چالش اصلی در زمینه استفاده از نانوجاذب‌ها در فرآیند تصفیه آب وجود دارد که شامل موارد زیر است:

* ضرورت استفاده از مواد حامل (Supporting material)

* جداسازی نانومواد (Separation of nanomaterials)

* بازیابی نانوجاذب‌ها (Regeneration of nanoadsorbents)

۱-۶- ضرورت استفاده از مواد حامل

بسیاری از نانومواد از سوسپانسیون‌های آبی سنتز شده و به شکل پودرهای بسیار ریز هستند. بنابراین، استفاده از این پودرهای ریز در ستون‌های جاذب به دلیل رسانایی هیدرولیکی ضعیف آن‌ها مطلوب نیست. همچنین، به دلیل اندازه ریز ذرات نانوجاذب‌ها، معمولاً از آن‌ها در ستون‌های بستر ثابت در استفاده نمی‌شود؛ به جز در حالاتی که نانوجاذب‌ها یا به شکل دانه‌ای باشند، یا روی مواد متخلخل درشت‌تر مانند پلیمر، ماسه، کربن فعال و غیره سوار شوند (توسط آن‌ها حمل شوند). البته، انتخاب یک ماده حامل مناسب یک امر بسیار مهم است. به عنوان مثال، برای نانوذرات اکسید فلزی نمی‌توان از بسترهای کروی شکل استفاده کرد. پژوهشگران معمولاً از موادی مانند پشم شیشه و بسترهای شیشه‌ای برای کاهش سیلان سریع نانوذرات در ستون‌های جاذب استفاده می‌کنند. البته، استفاده از این مواد فقط در مقطعی از زمان مؤثر بوده و توانایی کاهش سیلان سریع نانوذرات به طور دائمی را ندارند. یکی دیگر از مواد حامل مناسب، ژل‌های کامپوزیتی است. این مواد پایداری مکانیکی مناسبی دارند. همچنین، ژل‌های کامپوزیتی دارای ساختاری منحصربه‌فرد شامل حفرات بزرگ بوده و مقاومت آن‌ها در برابر سیلان کم است. از نانوجاذب‌های حمل شده با ژل‌های کامپوزیتی برای حذف آرسنیک سه‌ظرفیتی با غلظت بسیار کم استفاده می‌شود. لیستی از مواد حامل مناسب برای نانوجاذب‌های مختلف در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- لیستی از مواد حامل مناسب برای نانوجاذب‌های مختلف.

ماده حامل	نانوجاذب
محیط مزومتخلخل سیلیکا	اکسیدهای آلومینیوم نانومقیاس
آلومینای فعال شده	هیدروکسید آهن
نانولوله‌های کربنی	نانوذرات سریا
پلی‌اتیلن ترفتالات	تیتانیوم نانوکریستالی
لوله‌های سانتریفوژ پلی‌پروپیلن	نانوذرات اکسید مس
کربن فعال شده	آهن صفرظرفیتی نانومقیاس
پوشش اسید آسکوربیک	نانوذرات مگنتیت
ژئولیت	ژئولیت پوشش داده شده با نانوذرات مغناطیسی
پلیمر	نانوذرات آلومینیوم
ژئولیت	اکسیدهای دوتایی بارگذاری شده روی ژئولیت
پلیمر	نانوذرات آهن وارد شده به کامپوزیت‌های پلیمری مزومتخلخل
پلیمر	فریت مس منگنز جایگزین شده با آلومینیوم
بطری پلی‌پروپیلن	نانوذرات مغناطیسی اکسیدی دوفلزی

۲-۶- جداسازی نانومواد

جداسازی نانوذرات از محلول آبی بستگی به ماهیت آن‌ها دارد. به‌طور کلی، چندین روش برای جداسازی نانوذرات پس از رسیدن به حالت تعادلی حین فرآیند جذب پیشنهاد شده است که از جمله آن‌ها می‌توان روش‌های جداسازی مغناطیسی، فیلتراسیون و سانتریفوژ را نام برد. روش جداسازی مغناطیسی برای جداسازی نانوذرات مغناطیسی با استفاده از جداساز مغناطیسی ستونی که دارای یک ستون از جنس فولاد زنگ‌نزن است، استفاده می‌شود. نانوذرات مغناطیسی حاوی ذراتی مانند آهن، نیکل و کبالت هستند. بیشترین کاربرد این روش برای جداسازی نانوذراتی از جنس آهن است، چراکه آهن از خاصیت مغناطیسی بسیار مطلوبی برخوردار است. از طرف دیگر، برای جداسازی نانولوله‌های کربنی، نانوذرات مگنتیت، نانوذرات اکسید آهن، آکازانیت و نانوساختارهای هیبریدی آکازانیت-سورفکتانت از فرآیند فیلتراسیون با در نظر گرفتن اندازه و نوع غشاها استفاده می‌شود. یک روش مؤثر برای جداسازی ذرات غیرمغناطیسی عبارت از روش جداسازی با سانتریفوژ است. مزایای این روش شامل بازده بالا، قابلیت استفاده برای جداسازی مقادیر زیاد نانوذرات و جلوگیری از تجمع نانوذرات است. امکان جداسازی نانوذرات از آب با استفاده از فرآیند سانتریفوژ با سرعت ۵۰۰۰-۲۰۰۰۰ دور بر دقیقه وجود دارد. در حالی که از روش‌های جداسازی با میدان مغناطیسی خارجی و فیلتراسیون برای جداسازی نانوذرات از محلول‌های آبی استفاده می‌شود.

۳-۶- بازیابی نانوجاذب‌ها

برای کاهش هزینه‌ها هنگام استفاده از نانوجاذب‌ها در تصفیه آب، بازیابی مواد جاذب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. نانوجاذب‌ها پس از جذب آلاینده‌ها آلوده می‌شوند. برای استفاده مجدد از نانوجاذب و دفع آلاینده‌های جذب‌شده مانند آرسنیک، فرآیند بازیابی و احیای آن‌ها امری ضروری است. اولین هدف بازیابی نانوجاذب، حفظ توانایی جذب نانوجاذب آلوده شده است. عامل pH نقش بسیار مهمی در بازیابی نانوجاذب‌ها دارد. از دیدگاه pH، احیای کاتیون‌ها در محیط اسیدی و نیز احیای آنیون‌ها در محیط قلیایی بسیار اندک است. بنابراین، می‌توان با تنظیم pH فرآیند واجذب را به‌آسانی انجام داد. پس از فرآیند احیا، نانوجاذب‌ها قابلیت استفاده مجدد دارند. به‌عنوان مثال، از اسید کلریدریک برای احیای کوارتز پوشش‌داده شده با نانو اکسید آهن استفاده می‌شود. پژوهش‌های انجام‌شده در زمینه احیای نانوجاذب‌های مورد استفاده در حذف آرسنیک از آب نشان می‌دهند که پس از احیای نانوجاذب اکسید دوتایی آهن-مس، تنها حدود ۶٪ از قابلیت جذب آن کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

در سال‌های گذشته، از نانوذرات به‌دلیل خواص منحصربه‌فرد آن‌ها مانند فعالیت شیمیایی، اندازه کوچک‌تر دانه‌ها و قابلیت جذب مناسب، به‌عنوان جاذب استفاده شده است. در این مقاله، به معرفی و بررسی نانوجاذب‌ها، معادلات ایزوترم و سینتیک نانوجاذب‌ها، انواع نانوجاذب‌ها، خواص و مکانیزم جذب در نانوجاذب‌ها و همچنین، چالش‌های موجود در استفاده از نانوجاذب‌ها پرداخته شد. گفته شد که جذب سطحی با استفاده از نانوجاذب‌ها یکی از مؤثرترین و کارآمدترین روش‌های حذف بسیاری از آلاینده‌های موجود در آب به‌شمار می‌روند. ارائه ایزوترم‌های جذب برای بهینه‌سازی مسیرهای جذب ضروری است. در واقع، ایزوترم جذب به‌دلیل تشریح نحوه برهمکنش آلاینده‌ها با مواد جاذب، بیان‌گر خواص سطحی و ظرفیت جاذب‌ها بوده و به طراحی سیستم‌های جذب کمک شایان توجهی می‌کند. درک مکانیزم، خواص سطحی و میزان تمایل نانوجاذب‌ها بستگی به پارامترهای فیزیکی، شیمیایی و ترمودینامیکی دارد. سه رویکرد اساسی در مدل‌های ایزوترم تعادلی وجود دارد: ملاحظات سینتیکی، ملاحظات ترمودینامیکی و تئوری پتانسیل. مدل‌های سینتیکی حاوی اطلاعاتی درباره مکانیزم جذب و مراحل مؤثر بر کنترل سرعت فرآیند جذب است. این مراحل شامل فرآیندهای انتقال جرم یا واکنش‌های شیمیایی است. مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم متداول‌ترین مدل‌های سینتیکی پیشنهادشده هستند. نانومواد برحسب نقش آن‌ها در فرآیند جذب و همچنین، بسته به خواص ذاتی سطحی و عوامل خارجی به گروه‌های مختلفی دسته‌بندی می‌شوند. استفاده از روش‌های متنوع عامل‌دار کردن سطح نانومواد مختلف باعث بهبود فرآیند جذب در آن‌ها می‌شود. با ادامه فرآیند عامل‌دار کردن سطح، از تجمع و آگلومراسیون نانوذرات جلوگیری شده و انتخاب‌پذیری نانوجاذب‌ها افزایش می‌یابد. در نهایت، چالش‌های اصلی استفاده از نانوجاذب‌ها در فرآیند تصفیه آب شامل استفاده از مواد حامل، جداسازی نانومواد و احیای نانوجاذب‌ها مطرح شد.

- Nassar, Nashaat N "Rapid removal and recovery of Pb(II) from wastewater by magnetic nano adsorbents." *Journal of hazardous materials* ۱۸۴, no. ۱-۳ (۲۰۱۰): ۵۳۸-۵۴۶.
- Kyzas, George Z, and Kostas A Matis. "Nano adsorbents for pollutant removal: a review" *Journal of Molecular Liquids* ۲۰۳ (۲۰۱۵): ۱۵۹-۱۶۸.
- Mohmoud, Ibrahim Audi Batista Lopes, Isabel Lopes, Iqbal Ahmad, Armando C Duarte, and Eduarda Pereira. "Nanoscale materials and their use in water contaminant removal — a review" *Environmental Science and Pollution Research* ۲۰, no. ۳ (۲۰۱۳): ۱۲۳۹-۱۲۶۰.
- Khajeh, Mostafa, Sophie Laurent, and Kamran Dastafkan. "Nano adsorbents: classification, preparation, and applications (with emphasis on aqueous media)." *Chemical Reviews* ۱۱۳, no. ۱۰ (۲۰۱۳): ۷۷۲۸-۷۷۶۸.
- Chowdhury, Shamik, and Rajasekhar Balasubramanian. "Recent advances in the use of graphene-familly nano adsorbents for removal of toxic pollutant from wastewater." *Advances in Colloid and Interface Science* ۲۰۴ (۲۰۱۴): ۳۵-۵۶.
- Latif, Sheh, and S R Samadder. "Removal of arsenic from water using nano adsorbents and chelating agents: a review" *Journal of environmental management* ۱۶۶ (۲۰۱۶): ۳۸۷-۴۰۶.
- Ray, Phoebe Zito, and Heather J. Shipley. "Inorganic nano-adsorbents for the removal of heavy metals and arsenic: a review" *FSC Advances* ۵, no. ۳۸ (۲۰۱۵): ۲۹۸۸۵-۲۹۹۰۷.
- Bao, Shuangyou, Kai Li, Fing Ng, Jinhui Peng, Xu Jin, and Li Hong Tang. "Highly effective removal of mercury and lead ions from wastewater by mercaptoamine-functionalized silica-coated magnetic nano-adsorbents: behaviours and mechanisms." *Applied Surface Science* ۳۹۳ (۲۰۱۷): ۴۵۷-۴۶۶.
- Zare, Ehsan Nazarzadeh, Ahmad Motaharizadeh, and Mikael Sillanpää. "Nano adsorbents based on conducting polymer nano composites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: a review" *Environmental Research* ۱۶۲ (۲۰۱۸): ۱۷۳-۱۹۵.
- Gatabi, Maliheh Pashai, Hossain Milani Moghaddam, and Mohsen Ghorbani. "Efficient removal of cadmium using magnetic multilayered carbon nanotube nano adsorbents: equilibrium kinetics, and thermodynamic study." *Journal of Nanoparticle Research* ۱۸, no. ۷ (۲۰۱۶): ۱۸۹.

ورود بی‌رویه فلزات سنگین و رنگ‌های آلی به محیط زیست، به یک مشکل بزرگ جهانی تبدیل شده است. این آلاینده‌ها از طریق فعالیت‌های صنعتی، فاضلاب‌های خانگی و پساب‌ها وارد آب‌های طبیعی می‌شوند. انسان، عامل اصلی ورود آلاینده‌ها به آب است. البته عوامل طبیعی از قبیل فرسایش خاک و سنگ‌ها در اثر هوا و آب باران نیز در ورود فلزات سنگین به آب مؤثر هستند. بنابراین، وجود این عوامل باعث ورود گونه‌های سمی به آب و سپس بدن موجودات زنده می‌شود. استفاده از فرآیند جذب یکی از روش‌های مناسب برای حذف این آلاینده‌ها از آب است. عدم نیاز به مقادیر زیاد انرژی، عدم نیاز به مواد شیمیایی جانبی، گستردگی و تنوع

روش و توانایی حذف آلاینده‌های مختلف از جمله مزایای این روش هستند. در ادامه، جنبه‌های مختلف نانوجاذب‌های متداول در صنعت تصفیه آب مطرح می‌شود.

۲- نانوجاذب‌های پایه کربنی

به‌طور کلی، نانوجاذب‌های پایه کربنی مورد استفاده در فرآیندهای تصفیه آب شامل نانولوله‌های کربنی، گرافن، اکسید گرافن و اکسید گرافن احیاشده است.

۲-۱- نانولوله‌های کربنی

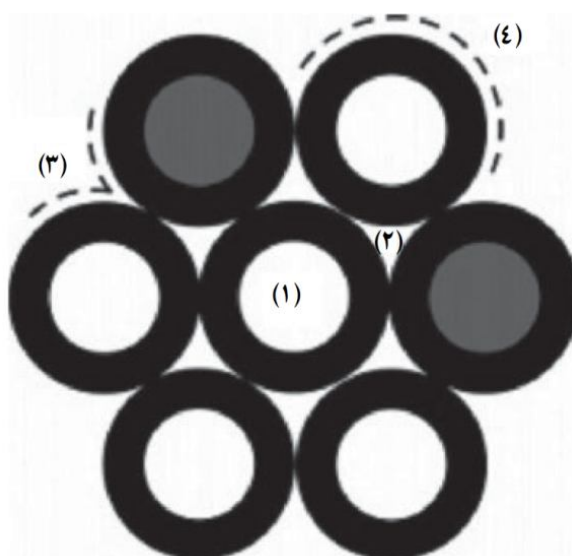
نانولوله‌های کربنی به‌دلیل داشتن خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد مورد توجه قرار گرفته‌اند. نانولوله‌های کربنی درشت‌مولکول‌های استوانه‌ای شکل با ساختمان بلوری هگزاگونال اتم‌های کربن (مشابه با صفحات اتمی گرافیت) هستند. نانولوله‌های کربنی به دو دسته تک‌جداره و چندجداره تقسیم‌بندی می‌شوند. استحکام کششی فوق‌العاده زیاد، مدول یانگ بالا، پایداری شیمیایی و حرارتی مناسب و رسانایی حرارتی و الکتریکی مطلوب از جمله ویژگی‌های برجسته نانولوله‌های کربنی هستند. در زمینه مهندسی محیط‌زیست، نانولوله‌های کربنی به‌دلیل برخورداری از ساختار توخالی بسیار متخلخل، سطح ویژه بالا، چگالی کم، گروه‌های عاملی سطحی و سطوح آب‌گریز، قادر به برهم‌کنش‌های قوی با آلاینده‌های آلی و معدنی بوده و در نتیجه به‌عنوان دسته جدیدی از نانوجاذب‌ها برای تصفیه آلاینده‌های سمی شناخته شده‌اند. به‌طور کلی، چهار موقعیت مکانی برای جذب آلودگی‌های مختلف روی کلاف نانولوله‌های کربنی وجود دارد:

(الف) مناطق داخلی: این مناطق در درون ساختار توخالی لوله‌های منفرد وجود دارند. دسترسی به این مکان‌ها فقط با حذف کلاهک (رئوس) نانولوله‌ها و انتهای باز لوله‌ها امکان‌پذیر است.

(ب) کانال‌های ایجادشده بین شکاف‌ها: این مکان‌ها در فضای داخلی لوله‌ها بین نانولوله‌های منفرد قرار دارند و به‌راحتی با مواد آلاینده تماس می‌یابند.

(ج) شیارهای خارجی: شیارها معمولاً در پیرامون کلاف نانولوله کربنی و سطح خارجی نانولوله‌های بیرونی، جایی که لوله‌های موازی به هم می‌رسند، قرار دارند.

(د) سطح بیرونی: مواد آلاینده می‌توانند به سطوح انحنا دار لوله‌های منفرد موجود در بیرون بسته‌های نانولوله‌ها بچسبند. مناطق مختلف جذب روی یک کلاف همگن نانولوله کربنی تک‌جداره با انتهای نیمه‌بسته در شکل ۱ نشان داده شده است.



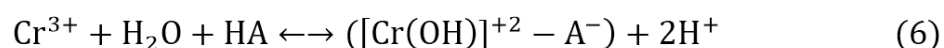
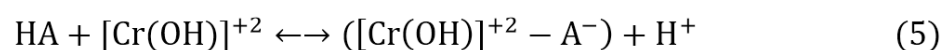
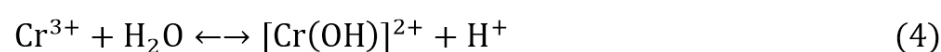
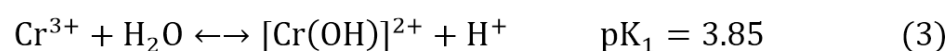
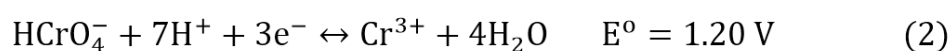
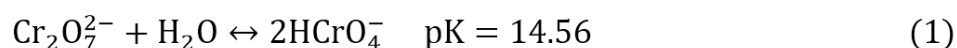
شکل ۱- مناطق مختلف جذب روی یک کلاف همگن نانولوله کربنی تک‌جداره با انتهای نیمه‌بسته شامل مناطق داخلی، کانال‌های ایجادشده بین شکاف‌ها، شیارهای خارجی و سطوح خارجی نانولوله‌ها.

جذب روی نانولوله‌های کربنی با انتهای بسته، ابتدا در شیارهای بین لوله‌های مجاور کلاف رخ می‌دهد. سپس، جذب روی دیواره‌های محدب خارجی انجام می‌گیرد. همچنین، در کلاف نانولوله کربنی باز، جذب در وهله اول توسط دیواره‌های موجود درون نانولوله‌های باز صورت می‌گیرد. در این شرایط زنجیره‌های یک‌بعدی در شیارهای موجود در سطح خارجی کلاف‌ها تشکیل می‌شوند. مرحله دوم شامل اشغال مناطق محوری باقی‌مانده درون نانولوله‌ها و تکمیل تک‌لایه‌های شبه‌هگزاگونال موجود روی سطوح خارجی کلاف‌هاست. فرآیند جذب در مکان‌های خارجی مانند شیارها و سطوح خارجی، بسیار سریع‌تر از مکان‌های داخلی مانند کانال‌های ایجادشده در لوله‌ها و داخل لوله‌ها صورت گرفته و به حالت تعادل می‌رسد.

کارایی نانولوله‌های کربنی در فرآیند جذب بستگی به چندین عامل مختلف مانند تعداد نانولوله‌های باز و بسته دارد. کلاف نانولوله کربنی باز ظرفیت جذب بیشتری نسبت به کلاف نانولوله کربنی بسته دارد. در کلاف‌های نانولوله کربنی باز، سینتیک جذب تسریع شده و قابلیت اشباع افزایش می‌یابد. هم‌چنین، نانولوله‌های کربنی معمولاً با ناخالصی‌هایی مانند ذرات کاتالیست با پوشش کربن، دوده و شکل‌های دیگر کربن مخلوط می‌شوند. حضور این ناخالصی‌ها به‌طور قابل‌توجهی باعث کاهش بازده جذب آن‌ها می‌شود. روش‌های مختلفی مانند عملیات اسیدی، عملیات حرارتی و غیره برای حذف این ناخالصی‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. امکان افزایش خاصیت جذب نانولوله‌های کربنی با عامل‌دار کردن سطح آن‌ها وجود دارد. گروه‌های عاملی موجود در سطح نانولوله‌ها شامل گروه‌های عاملی هیدروکسیل (-OH)، کربونیل (-CO) و کربوکسیل (-COOH) می‌شود که طی فرآیند سنتز و خالص‌سازی یا به‌طور خودبه‌خودی توسط اکسیداسیون اسیدهای مختلف، آزن یا پلاسما تشکیل می‌شوند. این گروه‌های عاملی باعث اصلاح خاصیت ترشوندگی سطوح نانولوله‌های کربنی و تغییر سطوح آب‌گریز آن‌ها به سطوح آب‌دوست می‌شود. در این شرایط، نانولوله‌های کربنی توانایی جذب ترکیبات قطبی و مواد با وزن مولکولی نسبتاً کم را خواهند داشت. همچنین، با تشکیل گروه‌های عاملی در سطح نانولوله‌های کربنی، مقاومت آن‌ها در برابر نفوذ افزایش یافته و مساحت سطح فعال آن‌ها کاهش می‌یابد. این عوامل باعث کاهش تمایل سطح نانولوله‌های کربنی به برهمکنش و جذب برخی از مواد شیمیایی آلی می‌شود. علاوه‌براین، حضور گروه‌های عاملی منجر به قطع دسترسی به فضای داخلی نانولوله‌های بدون کلاهک می‌شود. به‌منظور حذف گروه‌های عاملی شیمیایی برای مشارکت فضای داخلی نانولوله‌ها در فرآیند جذب، از عملیات حرارتی در محیط خلأ استفاده می‌شود.

به‌طور کلی، استفاده از نانولوله‌های کربنی برای تصفیه آب نتایج امیدبخشی ارائه کرده است. این نانوجاذب‌ها توانایی حذف حدود ۹۹-۸۰ درصد از آلودگی‌های معدنی موجود در آب، با غلظت فلزات در محدوده ۶۰-۱/۰ میلی‌گرم بر لیتر را دارند. پس از استفاده از این نانوجاذب‌ها، امکان بازیابی و استفاده مجدد آن‌ها بدون کاهش کارایی، با انجام عملیات احیا توسط سدیم هیدروکسید (NaOH) وجود دارد. با به‌کارگیری عملیات بازیابی، هزینه‌های عملیات تصفیه آب و پساب به‌وسیله جاذب نانولوله‌های کربنی به‌شدت کاهش می‌یابد. علی‌رغم مزایای زیاد استفاده از نانولوله‌های کربنی به‌عنوان نانوجاذب، کاربرد این نانولوله‌ها در فرآیند تصفیه آب در سراسر جهان هنوز هم با محدودیت‌هایی مواجه است. محدودیت اصلی در این زمینه، هزینه بسیار بالای تولید نانولوله‌های کربنی است. با وجود هزینه کمتر تولید نانولوله‌های کربنی چندجداره نسبت به نانولوله‌های کربنی تک‌جداره، تولید نانولوله‌های کربنی چندجداره یک فرآیند گران‌قیمت به‌شمار می‌رود. هزینه تولید نانولوله‌های کربنی در مقیاس با کربن فعال دانه‌ای حدود ۱۰۰۰ برابر بالاتر است. بنابراین، استفاده از نانولوله‌های کربنی در مقیاس صنعتی از لحاظ اقتصادی مقرون‌به‌صرفه نیست. با این حال، قابلیت نانولوله‌های کربنی در حذف آلاینده‌های موجود در آب مانند میکروسیستین (microcystins) بسیار بیشتر از کربن فعال دانه‌ای است و بازیابی نانولوله‌ها باعث کاهش هزینه‌های استفاده از آن‌ها در فرآیند تصفیه آب می‌شود. لازم به ذکر است که تلاش‌های بسیاری برای تولید و توسعه نانولوله‌های کربنی چندجداره ارزان‌قیمت صورت گرفته است. به‌عنوان مثال،

برای تولید نانولوله‌های کربنی مقرون به صرفه، از سنتز نانوساختارهای کربن گرافیتی با استفاده از پیرولیز نانولوله‌های پلی‌پیرول استفاده شده است که علاوه بر صرفه اقتصادی، سنتز آن از لحاظ زیست‌محیطی نیز بی‌خطر است. همان‌طوری که اشاره شد، نانولوله‌های کربنی گزینه آینده‌داری برای حذف فلزات سنگین و عناصر سمی از آب محسوب می‌شود. به‌عنوان مثالی از حذف یون‌های فلزی موجود در آب هنگام تصفیه آن، واکنش‌های شیمیایی طی برهمکنش نانولوله‌های کربنی با یون‌های کروم به‌صورت زیر گزارش شده است:

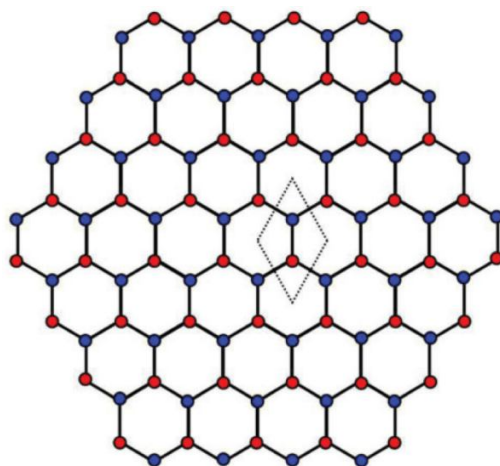


فرآیند جذب کروم از آب شامل دو مکانیزم اصلی است که مکانیزم اول در معادلات (۱) تا (۳) و مکانیزم دوم در معادلات (۴) تا (۶) نشان داده شده است. براساس معادلات ارائه‌شده، فرایند تبادل یونی نقش کلیدی در جذب و نگهداری یون‌های فلزی از آب توسط نانوجاذب دارد. عامل اصلی کاهش HCrO_4^- به کروم فلزی در معادله (۲)، وجود گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل در سطح نانولوله‌های کربنی است که نقش دهنده الکترون در محلول را ایفا می‌کنند. دلیل غالب بودن مکانیزم تبادل یون حین جذب فلزات سنگین با نانولوله‌های کربنی، برهمکنش‌های کولنی جذب بین عوامل الکترون‌دهنده گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار روی سطح نانولوله‌های کربنی، با عوامل الکترون‌گیرنده روی یون‌های فلزات سنگین است. از نانولوله‌های کربنی برای جذب و حذف رنگ‌های آلی مانند سافرانین، اسید قرمز، متیل نارنجی، متیلن بلو، جوهر روناس، مورین و غیره از آب استفاده می‌شود. شرایط ترمودینامیکی، سینتیکی و اجرایی تعدادی از تحقیقات انجام‌شده در زمینه حذف رنگ‌های مختلف از آب با استفاده از انواع نانولوله‌های کربنی در جدول ۱ آورده شده است. جدول ۱- شرایط ترمودینامیکی، سینتیکی و اجرایی تعدادی از پژوهش‌های انجام‌شده در زمینه حذف رنگ‌های مختلف از آب با استفاده از انواع مختلف نانولوله‌های کربنی.

ترمودینامیک	مدل سینتیکی	ایزوترم	توانایی جذب (mg/g)	زمان تماس (h)	دمای (K)	pH	غلظت (mg/L)	رنگ هدف	جاذب
گرماگیر	شبه درجه دوم	لانگمویر	۳۵/۴	۱/۵	۲۷۳	۷/۰	۵-۴۰	متیلن بلو	نانولوله کربنی تک جداره
			۴۶/۲		۲۹۸				
			۶۴/۷		۳۳۳				
-	شبه درجه دوم	لانگمویر	۱۶۶/۶۶	۶	۲۹۸	۳/۰	۲۵-۱۰۰	اسید قرمز ۱۸	نانولوله کربنی تک جداره
گرمازا	شبه درجه دوم	لانگمویر	۳۸/۳۵	۳	۲۹۸	۹/۰	۵۰-۲۰۰	باز قرمز ۴۶	نانولوله کربنی تک جداره
			۳۳/۱۲		۳۰۸				
			۳۰/۱۲		۳۱۸				
			۲۷/۱۶		۳۲۸				
گرماگیر	شبه درجه دوم	فرویندلیج	۳۵/۸	۴	۲۸۸	-	-	زرد مستقیم ۸۶	نانولوله کربنی چند جداره
			۵۴/۹		۳۰۸				
			۵۶/۲		۳۲۸				
گرماگیر	شبه درجه دوم	رادوشکوچ	۴۷/۲	۴	۲۸۸	-	-	زرد مستقیم ۲۲۴	نانولوله کربنی چند جداره
			۵۲/۱		۳۰۸				
			۶۱/۳		۳۲۸				
گرماگیر	شبه درجه دوم	لانگمویر، فرویندلیج	۴۲/۹۲	۲۴	۲۸۱	۶/۵	۲۰	پروسیون قرمز MX-5B	نانولوله کربنی چند جداره
			۴۴/۶۴		۲۹۱				
			۳۹/۸۴		۳۰۱				
-	شبه درجه دوم	لانگمویر، فرویندلیج	۵۹/۷	۲	۲۹۸	۶/۰	-	متیلن بلو	نانولوله کربنی چند جداره
			۳۵/۷۱		۳۲۱				

۲-۲- گرافن و خانواده گرافن

گرافن جدیدترین عضو خانواده دگرشکل‌های کربن به‌شمار می‌رود. گرافن یک لایه اتمی کربن با هیبریداسیون sp^2 است که به‌طور منظم در دو بعد گسترده شده است. شمایی از ساختار گرافن و سلول واحد آن در شکل ۲ نشان داده شده است. هر سلول واحد شامل دو اتم است که هر کدام از اتم‌ها به یک زیرشبکه (sub-lattice) تعلق دارند.



شکل ۲- شمایی از ساختار گرافن و سلول واحد آن. هر سلول واحد شامل دو اتم است که هر کدام از اتم‌ها به یک زیرشبکه تعلق دارند.

به‌طور کلی، خانواده نانوجاذب‌های پایه گرافن شامل گرافن، اکسید گرافن و اکسید گرافن احیاشده و نانوکامپوزیت‌های پایه گرافن است. گرافن به‌دلیل برخورداری از ویژگی‌های منحصربه‌فرد مانند نانوساختار بی‌نقص کربن با هیبریداسیون sp^2 ، سطح ویژه بزرگ و برهمکنش‌های قوی با سایر اتم‌ها و مولکول‌ها گزینه جذاب و آینده‌داری برای جذب و حذف انواع آلودگی‌های مضر همچون رنگ‌ها، عناصر سمی و آلاینده‌های آلی از سیستم‌های آبی به‌شمار می‌رود.

فرآیندهای انجام‌شده در صنایع نساجی سبب ورود آلودگی‌های رنگی به آب می‌شود که مشکلات زیست‌محیطی شدیدی را به همراه دارد. نانوجاذب‌های سنتز شده از گرافن و خانواده گرافن برای حذف این آلاینده‌ها بسیار مناسب و کارآمد هستند. در ادامه به تشریح تعدادی از فرآیندهای جذب و حذف رنگ‌ها با استفاده از نانوجاذب‌های گرافنی پرداخته می‌شود.

۱-۲-۲- کاربرد گرافن در حذف رنگ

از گرافن برای حذف متیلن بلو از محلول آبی استفاده شده است. با افزایش دما از ۲۹۳ تا ۳۳۰ درجه کلوین، بازده جذب آلاینده افزایش پیدا می‌کند. همچنین، در شرایط کاری ایده‌آل، امکان حذف حدود ۹۹٫۶۸ درصد از متیلن بلوی موجود در آب با استفاده از نانوجاذب گرافن وجود دارد. مشاهده شده است که مقدار متیلن بلوی جذب شده به شدت به غلظت اولیه آن و مقدار تعادلی قابل‌دستیابی پس از گذشت یک ساعت از فرآیند بستگی دارد. شرایط ترمودینامیکی، سینتیکی و اجرایی تعدادی از پژوهش‌های انجام‌شده در زمینه حذف رنگ‌های مختلف از آب با استفاده از اکسید گرافن در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲- شرایط ترمودینامیکی، سینتیکی و اجرایی تعدادی از پژوهش‌های انجام شده در زمینه حذف رنگ‌های مختلف از آب با استفاده از اکسید گرافن.

ترمودینامیک	مدل سینتیکی	ایزوترم	ظرفیت جذب (mg/g)	زمان تماس (h)	دما (K)	pH	غلظت (mg/L)	رنگ هدف	جاذب
گرماگیر	شبه درجه دوم	لانگمویر	۲۱۷/۳۹	۲۴	۲۸۸	-	۲۰-۱۴۰	کاتیونیک قرمز X-GRL	گرافن
			۲۲۷/۲۷		۳۱۳				
			۲۳۸/۱۰		۳۳۳				
			۱۵۳/۸۵		۲۹۳				
گرماگیر	شبه درجه دوم	لانگمویر	۱۸۵/۱۹	-	۳۱۳	-	۲۰-۱۲۰	متیلن بلو	گرافن
			۲۰۴/۰۸		۳۳۳				
			۱۵۲۰	۹۶	۳۰۳	-	۵	متیلن بلو	گرافن
			۱۸۴	۴	۲۹۸	-	2×10^{-6}	متیلن بلو	اسفنج گرافن
							(مول بر لیتر)		
			۷۲/۵	۴	۲۹۸	-	2×10^{-6}	B پرودامین	اسفنج گرافن
							(مول بر لیتر)		
			۱۱/۵	۲۴	۲۹۸	-	2×10^{-6}	متیل اورانژ	اسفنج گرافن
							(مول بر لیتر)		
		فروندلیج	۷۱۴	۱	۲۹۸	۶/۰	-۱/۰۰۰	متیلن بلو	اکسید گرافن
							۰/۱۸۸		
							(گرم بر لیتر)		
		لانگمویر	۱/۹۳۹	۲	۲۹۳	۷/۰	-۳/۳	متیلن بلو	اکسید گرافن
							۰/۳۳		
		لانگمویر	۱۷/۳	-	-	-	۱۰-۵۰	متیلن بلو	اکسید گرافن
		لانگمویر	۲/۴۷	-	-	۶/۰	۱۰-۵۰	متیل بنفش	اکسید گرافن

۲-۲-۲- کاربرد اکسید گرافن در حذف رنگ

از اکسید گرافن نیز مانند گرافن در حذف رنگ‌هایی همچون متیلن بلو و متیل بنفش استفاده می‌شود. استفاده از اکسید گرافن بازده بیشتری در حذف متیلن بلو نسبت به متیل بنفش دارد. با این وجود، به دلیل وجود دو گروه سولفونیک در نارنجی متیل، بار

منفی در آن به وجود آمده و دافعه الکترواستاتیک بین نانوجاذب و نارنجی متیل باعث می‌شود که نانوجاذب اکسید گرافن بازده مطلوبی در حذف آن از آب نداشته باشد. با افزایش pH و استحکام یونی، بازده حذف رنگ از آب با استفاده از اکسید گرافن افزایش می‌یابد. همچنین، با کاهش دما و حضور مواد آلی محلول، فرآیند جذب با اکسید گرافن بهبود می‌یابد.

۳-۲-۲- کاربرد اکسید گرافن احیاشده در حذف رنگ

اکسید گرافن احیاشده همانند دیگر اعضای خانواده نانوجاذب‌های گرافنی، یک گزینه مناسب برای حذف رنگ‌هایی همچون رنگ‌های اسیدی و نارنجی از محلول‌های آبی محسوب می‌شوند. برخلاف اکسید گرافن، بازده حذف نارنجی از محلول آبی توسط نانوجاذب اکسید گرافن احیاشده نزدیک ۹۵٪ است.

۴-۲-۲- کاربرد گرافن در حذف عناصر سمی

در سال‌های گذشته، مقدار عناصر سمی مانند مس، کروم، کادمیوم و آرسنیک موجود در آب به دلیل تخلیه بدون کنترل آلاینده‌ها و پسماند صنعتی حاصل از صنایع آبکاری، معدن، خودروسازی و غیره به‌طور چشم‌گیری افزایش پیدا کرده است. نانوجاذب‌های سنتز شده از نانوصفحات گرافنی از بازده بسیار مطلوبی در حذف یون سرب دوظرفیتی از محلول آبی برخوردار هستند. نرخ جذب و حذف سرب از محلول آبی به‌شدت به غلظت اولیه یون‌های سرب در آن بستگی دارد؛ به‌طوری که با افزایش غلظت آن‌ها نرخ حذف کاهش می‌یابد. همچنین، با انجام عملیات حرارتی روی نانوصفحات گرافنی و افزایش pH، مقدار یون‌های سرب جذب شده افزایش می‌یابد. با برهمکنش گرافن و سرب، یک ترکیب کمپلکس طی واکنش لوئیس اسید-باز (Lewis acid-base reaction) تشکیل می‌شود که در آن گرافن نقش باز لوئیس، و فلز نقش اسید لوئیس را ایفا می‌کنند. دلیل افزایش جذب با انجام عملیات حرارتی روی نانوصفحات گرافنی، حذف گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار و تقویت جاذبه الکترواستاتیک است. در شرایط بهینه، امکان حذف ۹۹٫۵ درصد از سرب موجود در آب با استفاده از نانوجاذب گرافنی وجود دارد.

از نانوجاذب اکسید گرافن برای جذب اورانیوم شش‌ظرفیتی از محلول‌های آبی استفاده می‌شود. بازده حذف اورانیوم با نانوجاذب اکسید گرافن به‌شدت به مقدار pH بستگی دارد؛ به‌طوری که بیشینه مقدار جذب در بازه ۴-۲ رخ می‌دهد. ایزوترم جذب مطابق با مدل لانگمویر بوده و دارای ماهیت گرماگیر است. همچنین، از نانوجاذب اکسید گرافن برای جذب مس دوظرفیتی با بازده حدود ۷۴٪ استفاده شده است. قدرت جذب عناصر سمی از آب توسط نانوجاذب اکسید گرافن به‌صورت زیر است:

سرب < کادمیوم < روی < مس

نتیجه‌گیری

نانوجاذب‌ها به دلیل برخورداری از سطح ویژه بالا و خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد گزینه جذاب و آینده‌داری برای استفاده در فرآیند تصفیه آب محسوب می‌شوند. در این مقاله، به معرفی نانوجاذب‌های پایه کربنی مانند نانولوله‌های کربنی، گرافن، اکسید گرافن و اکسید گرافن احیاشده به‌عنوان نانوجاذب‌های متداول در فرآیند تصفیه آب پرداخته شد. نانولوله‌های کربنی به دلیل برخورداری از ساختار توخالی بسیار متخلخل، سطح ویژه بالا، چگالی کم، گروه‌های عاملی سطحی و سطوح آب‌گریز به‌عنوان دسته جدیدی از جاذب‌ها برای تصفیه آلاینده‌های سمی شناخته شده‌اند و قادر به برهمکنش‌های قوی با آلاینده‌های آلی و معدنی هستند. مناطق جذب روی یک کلاف نانولوله کربنی شامل مناطق داخلی، کانال‌های ایجاد شده بین شکاف‌ها، شیارهای خارجی و سطح بیرونی است. فرآیند جذب در مکان‌های خارجی مانند شیارها و سطوح خارجی، بسیار سریع‌تر از مکان‌های داخلی مانند کانال‌های ایجاد شده و داخل لوله‌ها انجام گرفته و به حالت تعادل می‌رسد. کلاف‌های باز نانولوله کربنی توانایی جذب بیشتری نسبت به نانولوله‌های بسته دارند. با وجود مزایای استفاده از نانولوله‌های کربنی به‌عنوان نانوجاذب، کاربرد آن‌ها در فرآیند تصفیه آب کماکان با محدودیت‌هایی مواجه است که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به هزینه بسیار بالای تولید اشاره کرد. با بازیابی نانولوله‌های کربنی، هزینه تصفیه آب و پساب با استفاده از این نانوجاذب‌ها به‌شدت کاهش می‌یابد. از نانولوله‌های کربنی برای جذب و حذف رنگ‌های آلی مانند سافرانین، اسید قرمز، نارنجی متیل، متیلن بلو، جوهر روناس، مورین و غیره از آب استفاده می‌شود. گرافن به دلیل برخورداری از ویژگی‌های منحصر به فرد مانند نانو ساختار بی‌نقصی از کربن با هیبریداسیون sp²، سطح ویژه بزرگ و

برهمکنش‌های قوی با سایر اتم‌ها و مولکول‌ها گزینه جذاب و آینده‌داری برای جذب و حذف انواع آلودگی‌های مضر از سیستم‌های آبی همچون رنگ‌ها، عناصر سمی و آلاینده‌های آلی به‌شمار می‌رود.
منابع و مراجع

- Kyzas, George Z., and Kostas A. Matis. "Nanoadsorbents for pollutants removal: a review." *Journal of Molecular Liquids* 203 (2015): 159-168.
- Mohmood, Iram, Cláudia Batista Lopes, Isabel Lopes, Iqbal Ahmad, Armando C. Duarte, and Eduarda Pereira. "Nanoscale materials and their use in water contaminants removal—a review." *Environmental Science and Pollution Research* 20, no. 3 (2013): 1239-1260.
- Khajeh, Mostafa, Sophie Laurent, and Kamran Dastafkan. "Nanoadsorbents: classification, preparation, and applications (with emphasis on aqueous media)." *Chemical reviews* 113, no. 10 (2013): 7728-7768.
- Chowdhury, Shamik, and Rajasekhar Balasubramanian. "Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater." *Advances in colloid and interface science* 204 (2014): 35-56.
- Lata, Sneha, and S. R. Samadder. "Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: a review." *Journal of environmental management* 166 (2016): 387-406.
- Ray, Phoebe Zito, and Heather J. Shipley. "Inorganic nano-adsorbents for the removal of heavy metals and arsenic: a review." *RSC Advances* 5, no. 38 (2015): 29885-29907.
- Bao, Shuangyou, Kai Li, Ping Ning, Jinhui Peng, Xu Jin, and Lihong Tang. "Highly effective removal of mercury and lead ions from wastewater by mercaptoamine-functionalised silica-coated magnetic nano-adsorbents: behaviours and mechanisms." *Applied Surface Science* 393 (2017): 457-466.
- Zare, Ehsan Nazarzadeh, Ahmad Motahari, and Mika Sillanpää. "Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: a review." *Environmental research* 162 (2018): 173-195.
- Gatabi, Maliheh Pashai, Hossain Milani Moghaddam, and Mohsen Ghorbani. "Efficient removal of cadmium using magnetic multiwalled carbon nanotube nanoadsorbents: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study." *Journal of Nanoparticle Research* 18, no. 7 (2016): 189.

– مقدمه

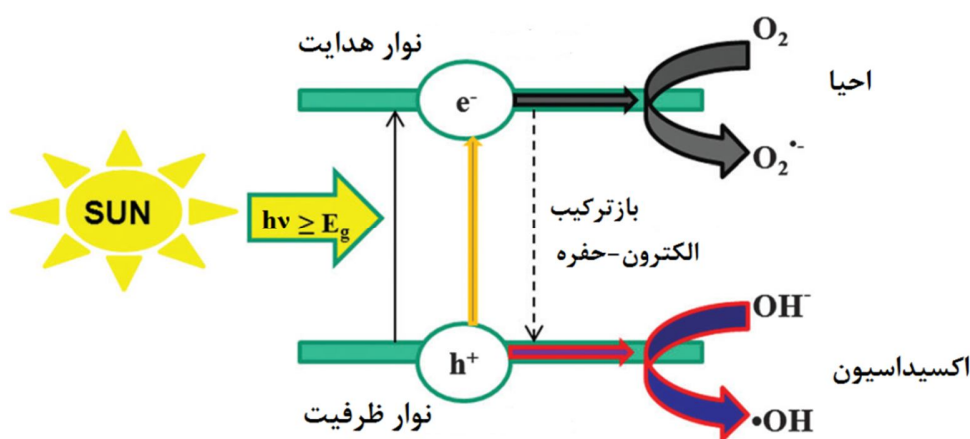
فرآیند تصفیه آب را هنگامی می‌توان ایده‌آل و کاربردی نامید که مقرون به صرفه باشد، قابلیت حذف کامل گونه‌های سمی موجود در آب را داشته‌باشد و حین فرآیند تصفیه، محصولات جانبی خطرناک تولید نکند. روش‌های موجود برای تصفیه آب از جمله روش‌های زیستی، تصفیه به کمک هوا (air stripping)، استفاده از کربن فعال گرانولی (granulated activated carbon) به‌عنوان جاذب، سوزاندن (incineration) و استفاده از گاز ازن (ozonation) معایبی دارند که کاربرد آن‌ها را برای حذف آلاینده‌های سمی با محدودیت مواجه می‌سازند. دلیل محدودیت آن‌ها این است که این روش‌ها به‌طور معمول گران‌قیمت هستند و قابلیت تخریب تمام ترکیبات سمی را ندارند. همچنین، برخی ترکیبات مقاومت بالایی در برابر تخریب زیستی دارند. استفاده از گاز ازن نیز تخریبی جزئی در ترکیبات سمی ایجاد می‌کند و همچنین محصولات جانبی سمی نیز حین فرآیند تولید می‌شوند. روش فوتوکاتالیستی زیرمجموعه‌ای از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) است که در آن آلاینده‌های سمی توسط تخریب نوری از بین می‌روند. استفاده از روش فوتوکاتالیستی در مقایسه با دیگر روش‌های تصفیه آب برتری‌هایی دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به مواردی چون تخریب کامل مواد شیمیایی و تبدیل آن‌ها به گونه‌های شیمیایی کم‌ضرر CO_2 و H_2O ، تخریب ترکیبات بسیار

پایدار، عملکرد بسیار خوب در دما و فشار محیط، عدم نیاز به تزریق گاز اکسیژن، نبود آلودگی در محصول نهایی و همچنین اقتصادی و پیشرفته بودن اشاره کرد.

مواد فوتوکاتالیست به‌طور عمده اکسیدهای جامد نیمه‌رسانا هستند که تحت تابش نور با انرژی کافی فعال می‌شوند. در سال‌های اخیر، کاربرد مواد نیمه‌رسانا به‌عنوان ماده فوتوکاتالیست در تخریب آلودگی‌های آلی بسیار گسترش یافته است. به منظور بهبود خواص فوتوکاتالیستی، امروزه از مواد فوتوکاتالیست با اندازه ذراتی در مقیاس نانومتر استفاده می‌شود، زیرا خاصیت کاتالیستی ماده نه تنها به نوع ماده بلکه به اندازه ذرات آن نیز وابسته است و مواد در مقیاس نانو می‌توانند رفتارهای متفاوتی در مقایسه با مواد به شکل انبوه از خود نشان دهند. افزایش خاصیت کاتالیستی ماده در مقیاس نانو را می‌توان به این صورت شرح داد که با کوچک شدن ابعاد، تعداد اتم‌های بیشتری در سطح قرار می‌گیرند و در نتیجه، نسبت سطح به حجم افزایش می‌یابد و به‌دنبال آن خاصیت کاتالیستی ماده نیز افزایش می‌یابد. جهت دستیابی به خواص فوتوکاتالیستی بهینه در مقیاس نانو، اندازه بهینه‌ای برای نانومواد وجود دارد که در صورت کمتر بودن اندازه ماده از این اندازه ایده‌آل، جفت‌شدگی سطحی بین الکترون و حفره رخ می‌دهد. در این حالت، پیش از انتقال جفت‌های الکترون-حفره به سطح، جفت‌شدگی در سطح صورت می‌گیرد.

در یک اتم منفرد، الکترون‌ها سطوح انرژی گسسته‌ای را اشغال می‌کنند. اما در یک بلور، سطوح انرژی بسیار نزدیک به یکدیگر هستند و نواری پیوسته از انرژی را تشکیل می‌دهند که هر یک از این سطوح مربوط به هر یک از اتم‌های بلور است. در یک فلز (یا رسانا)، بالاترین نوار انرژی نیمه‌پر است و الکترون‌های آن به انرژی بسیار کمی نیاز دارند تا به قسمت خالی نوار برانگیخته شوند. منشأ رسانایی الکتریکی فلزات در دمای اتاق نیز به همین دلیل است. در مواد عایق و نیمه‌رسانا، الکترون‌های ظرفیت ماده به‌طور کامل نوار را پوشش می‌دهند که به آن نوار ظرفیت گفته می‌شود. در حالی که نوار با بالاترین انرژی (نوار رسانش یا هدایت) خالی از الکترون است (حداقل در دمای صفر کلوین).

شکل ۱، شمایی از سازوکار فرآیند فوتوکاتالیستی را نشان می‌دهد. ماده نیمه‌رسانا با جذب تابش موج الکترومغناطیسی با انرژی برابر یا بزرگ‌تر از شکاف انرژی (band gap) آن برانگیخته می‌شود و به موجب آن الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش انتقال می‌یابد و در نتیجه به طور همزمان یک محل خالی از الکترون (h^+) در نوار ظرفیت به نام حفره ایجاد می‌شود. بازترکیب زوج الکترون-حفره با مسیر انتقال بار رقابت می‌کند. حین فرآیند بازترکیب، الکترون برانگیخته شده انرژی اضافی خود را در قالب نشر فوتونی با انرژی تقریباً برابر با شکاف انرژی نیمه‌رسانا آزاد می‌کند. این انرژی اضافی می‌تواند به‌صورت تابش گرمایی نیز آزاد شود.



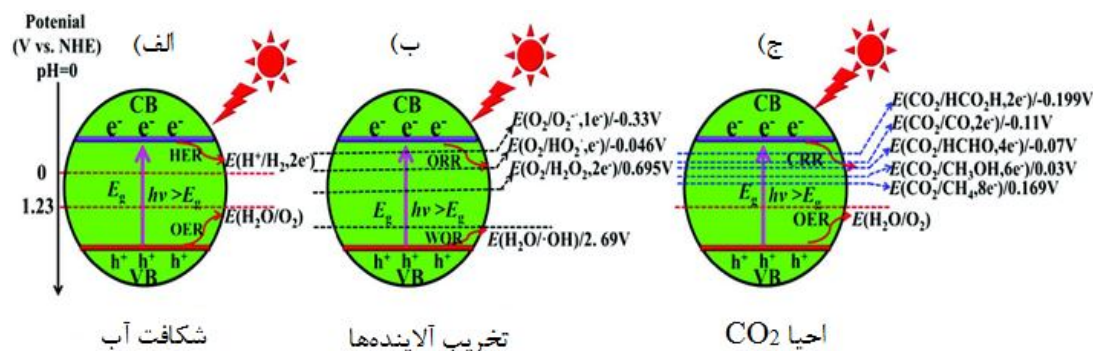
شکل ۱- شمایی از واکنش‌های فوتوکاتالیستی در سطح نیمه‌رسانا با تابش فوتونی با انرژی برابر یا بیشتر از شکاف انرژی نیمه‌رسانا.

۲- لازمه انجام واکنش‌های فوتوکاتالیستی

۲-۱- لازمه انجام واکنش‌های فوتوکاتالیستی از دیدگاه ترمودینامیکی

لازمه انجام سه نوع واکنش فوتوکاتالیستی مرسوم (شامل شکافت آب، تخریب آلاینده‌ها و احیا CO_2) از دیدگاه ترمودینامیکی در شکل ۲ بررسی شده است. همان‌طوری که در شکل (۲-الف) مشخص است، برای دستیابی به فرآیند شکافت آب، سطوح انرژی نوار رسانش و نوار ظرفیت نیمه‌رسانا به ترتیب باید منفی‌تر و مثبت‌تر از پتانسیل‌های کاهش و اکسایش باشند. در شکل (۲-ب)، برای تخریب آلاینده‌ها، گونه‌های فعال اکسنده باید به وسیله کاهش O_2 تولید شوند. واکنش کاهش O_2 یا توسط الکترون‌های برانگیخته در نوار رسانش یا از طریق تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل توسط حفره‌های برانگیخته‌شده صورت می‌گیرد. باید خاطر نشان کرد که تشکیل رادیکال‌های OH^\bullet حین فرآیند اکسایش حفره‌ها در بسیاری از نیمه‌رساناها با سطح انرژی نامناسب نوار ظرفیت رخ نمی‌دهد که این موضوع به دلیل پتانسیل اکسیداسیون بسیار بالای آن است. بنابراین، این موضوع پذیرفته شده است که جذب و احیا O_2 به‌عنوان مرحله تعیین‌کننده سرعت واکنش، نقش مهمی را در فرآیندهای فوتوکاتالیستی مربوط به تخریب آلاینده‌ها ایفا می‌کند. رادیکال‌های تولید شده قادر به اکسید کردن طیف وسیعی از ترکیبات آلی و غیرآلی هستند. درحقیقت، بسیاری از ترکیبات آلی توسط رادیکال هیدروکسیل می‌توانند اکسید شوند و تبدیل به گونه‌های CO_2 و O_2H شوند. به‌عبارتی چنین واکنش‌هایی می‌توانند مخرب هرگونه آلاینده آلی باشند.

به‌طور مشابه برای کاهش فوتوکاتالیستی CO_2 همان‌طوری که در شکل (۲-ج) مشخص است، نوار رسانش نیمه‌رسانا باید منفی‌تر از پتانسیل واکنش موردنظر برای دستیابی به واکنش اکسیداسیون آب باشد. به‌طور کلی، برای رسیدن به هر کدام یک از این ساز و کارها پتانسیل واکنش‌های اکسایش و کاهش باید در محدوده سطح انرژی ظرفیت و هدایت قرار گیرد. امکان انجام واکنش کاهش در صورتی که پتانسیل واکنش کاهش منفی‌تر از پتانسیل نوار رسانش باشد، وجود ندارد و همچنین امکان انجام واکنش اکسایش در حالتی که پتانسیل واکنش اکسایش مثبت‌تر از انرژی پتانسیل نوار ظرفیت باشد، وجود ندارد. باید خاطر نشان کرد که تمامی پتانسیل‌های واکنش‌های اکسایش-کاهش و سطوح انرژی در نوارهای ظرفیت و رسانش وابستگی خطی به میزان pH با شیب 0.059 V دارند (به غیر از $E(\text{O}_2/\text{O}_2^-)$ که مستقل از مقدار pH است).

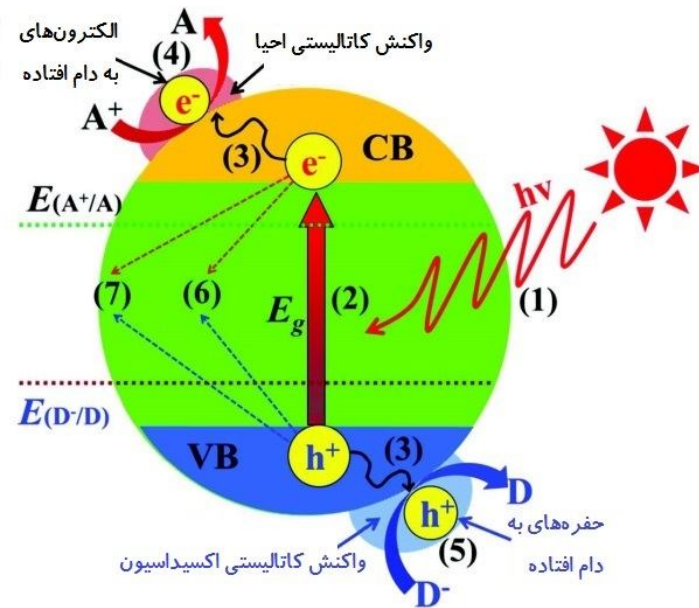


شکل ۲- لازمه انجام واکنش‌های فوتوکاتالیستی در حضور نیمه‌رسانا از دیدگاه ترمودینامیکی. (الف) واکنش شکافت آب، (ب) تخریب آلاینده‌ها و (ج) احیا CO_2 . OER: واکنش‌های تشکیل اکسیژن، HER: واکنش‌های تشکیل هیدروژن، WOR: اکسیداسیون آب برای تشکیل رادیکال‌های OH^\bullet ، ORR: واکنش احیا اکسیژن، CRR: واکنش احیا CO_2 .

۲-۲- لازمه انجام واکنش‌های فوتوکاتالیستی از دیدگاه سینتیکی

علاوه بر خواص ترمودینامیکی مناسب شامل شکاف انرژی و سطوح نوارهای ظرفیت و رسانش، عوامل سینتیکی بسیاری در دستیابی به بازده مناسب از ماده فوتوکاتالیست نقش دارند که از جمله آن‌ها می‌توان به مواردی چون میزان جذب نور، بازده جدایش/انتقال بار، سینتیک جذب/نفوذ واکنش‌دهنده‌ها و دینامیک واکنش سطحی اشاره کرد. لازمه انجام واکنش‌های

فوتوکاتالیستی در فوتوکاتالیست‌های ناهمگن از دیدگاه سینتیکی در شکل ۳ آورده شده است. به طور معمول واکنش‌های فوتوکاتالیستی در فوتوکاتالیست‌های ناهمگن را می‌توان به ۷ مرحله شامل (۱) جذب نور، (۲) برانگیختگی بار، (۳) جدایش و انتقال بار، (۴) واکنش‌های احیا سطحی، (۵) واکنش‌های اکسیداسیون سطحی، (۶) بازترکیب بار در توده ماده و (۷) بازترکیب بار در سطح ماده، تقسیم‌بندی کرد. این ۷ مرحله را نیز می‌توان به سه مرحله اساسی تقسیم‌بندی کرد: (الف) جذب فوتون‌های تابیده شده (مراحل ۱ و ۲)، (ب) جدایش و انتقال بار (مراحل ۳، ۴ و ۵) و (ج) شرکت کردن بارهای سطحی در واکنش‌های فوتوکاتالیستی (مراحل ۶ و ۷).



شکل ۳- لازمه انجام واکنش‌های فوتوکاتالیستی در فوتوکاتالیست‌های ناهمگن از دیدگاه سینتیکی. هر یک از مراحل واکنش‌های فوتوکاتالیستی عبارتند از: (۱) جذب نور، (۲) برانگیختگی بار، (۳) جدایش و انتقال بار، (۴) واکنش‌های احیا سطحی، (۵) واکنش‌های اکسیداسیون سطحی، (۶) بازترکیب بار در توده ماده، (۷) بازترکیب بار در سطح ماده.

بازده فرآیندهای فوتوکاتالیستی را می‌توان با اندازه‌گیری بازده فوتونی (η) محاسبه کرد که عبارت است از نرخ تشکیل واکنش‌های نهایی فوتوکاتالیستی نسبت به شار اولیه فوتونی. به طور معمول این نسبت مقدار بسیار کمی دارد. مطالعات نشان می‌دهد که بیشتر زوج الکترون-حفره‌های تشکیل شده (در حدود ۹۰ درصد آن‌ها)، پس از تشکیل به سرعت بازترکیب می‌شوند. این موضوع دلیل آهنگ پایین بازده فوتوکاتالیستی بیشتر واکنش‌های فوتوکاتالیستی بر پایه نیمه‌رسانا است. بازده کلی واکنش فوتوکاتالیستی وابسته به بازده هر یک از مراحل این واکنش است که در رابطه ۱ آورده شده است.

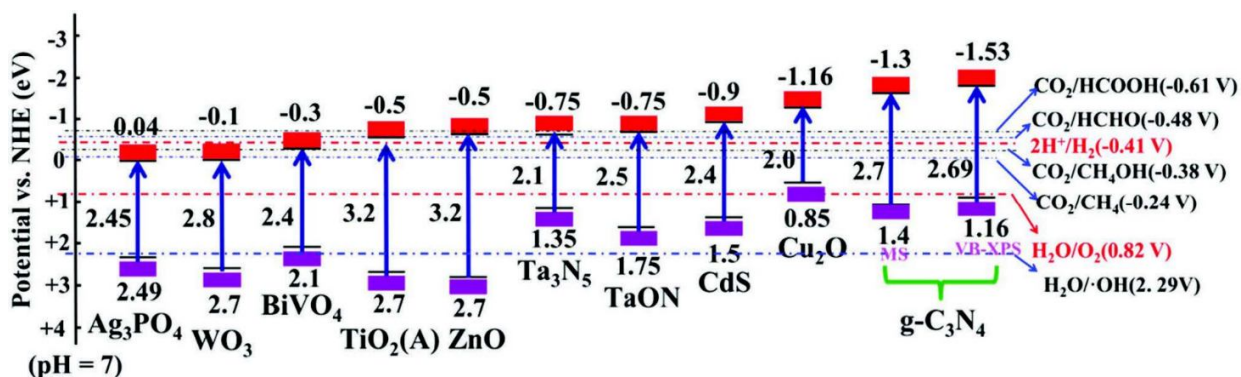
$$\eta_c = \eta_{abs} \times \eta_{cs} \times \eta_{cmt} \times \eta_{cu} \quad (1)$$

η_c بازده تبدیل انرژی خورشید (منبع تابشی)، η_{abs} بازده جذب نور، η_{cs} بازده جدایش بار، η_{cmt} بازده مهاجرت و انتقال بار و η_{cu} بازده میزان واکنش بارهای سطحی در فرآیندهای فوتوکاتالیستی است.

۳- انواع مواد فوتوکاتالیست

نیمه‌رساناهای مختلفی از جمله اکسیدهای فلزی و سولفیدها (TiO_2 ، ZnO ، Fe_3O_4 ، WO_3 ، CdS و SnO_2) به دلیل دارا بودن خواص الکترونی منحصر به فرد می‌توانند به عنوان مواد فوتوکاتالیست عمل کنند. چنین موادی نوار ظرفیت پر و نوار رسانش خالی

دارند. پتانسیل این مواد بر مبنای الکتروکترود نرمال هیدروژن (Normal Hydrogen Electrode, NHE) در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴- شمایی از موقعیت نواری نیمه‌رساناهای مختلف که سطوح انرژی نواری ظرفیت و رسانش به ترتیب توسط طیف‌سنج فوتوالکترون پرتو X و آزمون الکتروشیمیایی (به وسیله منحنی‌های مات-شاتکی) اندازه‌گیری شده است.

فوتوکاتالیست‌های نیمه‌رسانا به دلیل دربرداشتن ویژگی‌های ممتازی (مانند الف) ارزان قیمت بودن، ب) غیرسمی بودن یا سمیت کم داشتن، ج) قابل تغییر بودن خواص (به‌عنوان نمونه می‌توان خواص آن‌ها را با کاهش اندازه، آلیاژ یا حساس کردن بهبود بخشید)، د) قابلیت شکل‌گیری فرآیند انتقال چندالکترونی (Multielectron transfer process) و ه) قابلیت گسترش محدوده کاربرد (بدون کاهش در فعالیت فوتوکاتالیستی) در تخریب آلاینده‌های آلی بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند. مواد نیمه‌رسانا بخش مهمی از تحقیقات در زمینه فوتوکاتالیست‌های ناهمگن را به خود اختصاص می‌دهند. در میان نیمه‌رساناهای فوتوکاتالیست اکسیدی و غیراکسیدی، TiO_2 به دلیل دربرداشتن ویژگی‌های ممتازی چون موقعیت مکانی مناسب نوار ظرفیت و نوار رسانش، غیرسمی بودن، پایداری شیمیایی خوب، کم هزینه بودن، قدرت اکسیدکنندگی بالا و مقاومت بسیار خوب نسبت به خوردگی نوری، فوتوکاتالیستی شاخص تحت تابش نور فرابنفش محسوب می‌شود. فعالیت فوتوکاتالیستی TiO_2 وابستگی بسیاری به خواص فیزیکی و شیمیایی آن و به خصوص فازهای بلوری، سطح بیرونی بلور (Exposed crystal facet) و نقایص سطحی/توده‌ای دارد. بسیاری از فوتوکاتالیست‌های نیمه‌رسانای مطرح شده محدودیت‌هایی از جمله موارد زیر را دارند:

- شکاف انرژی بزرگ که برای برانگیختگی نوری الکترون‌ها نیاز به پرتو فرابنفش ($\lambda > 400 \text{ nm}$) وجود دارد.
- ناپایداری در محیط مایع که منجر به تجزیه ماده فوتوکاتالیست می‌شود.
- نرخ بالای بازترکیب الکترون-حفره.

نور فرابنفش تنها ۵-۴ درصد از طیف خورشیدی را تشکیل می‌دهد، در حالی که تقریباً ۴۰ درصد از فوتون‌های خورشیدی در محدوده نور مرئی هستند. عیب عمده TiO_2 خالص، شکاف انرژی بزرگ آن است. به این معنی که این فوتوکاتالیست تنها با فوتون‌های نوری تابیده شده در ناحیه فرابنفش فعال می‌شود (طول موج‌های کمتر از ۳۸۷ نانومتر). بنابراین کارایی آن را برای کاربردهای خورشیدی با محدودیت مواجه می‌سازد. از این‌رو برای افزایش بازده فعالیت فوتوکاتالیستی TiO_2 در برابر تابش خورشیدی، نیاز به اصلاح نانوماده جهت جذب در ناحیه مرئی وجود دارد. محققین به‌دنبال روش‌های جدیدی برای گسترش محدوده جذب TiO_2 به محدوده نور مرئی هستند. در راستای رسیدن به این هدف بایستی سه نکته کلیدی مورد توجه قرار گیرند: (۱) مهندسی شکاف انرژی و کاهش آن به کمتر از ۳ الکترون‌ولت، (۲) پتانسیل مناسب نواری رسانش و ظرفیت و (۳) تحرک بالای حامل‌های بار درون نواری ظرفیت و رسانش. از جمله روش‌هایی که برای گسترش محدوده جذب TiO_2 به ناحیه مرئی به کار رفته است شامل آلیاژ کردن با کاتیون‌ها و آنیون‌ها، کوپل کردن با نیمه‌رسانایی با شکاف انرژی کوچک، و حساس کردن به کمک رنگدانه‌ها هستند.

۴- عوامل مؤثر بر تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها در فرآیند تصفیه آب

عوامل مختلفی در دستیابی به تخریب نوری کارآمد تأثیرگذار هستند که از جمله آن‌ها می‌توان به غلظت آلاینده، غلظت ماده فوتوکاتالیست، pH محلول، اندازه و مورفولوژی ماده کاتالیست، دمای واکنش، یون‌های غیرآلی، شدت نور و زمان تابش‌دهی منبع تابشی و اکسیژن محلول در آب اشاره کرد. هر یک از این موارد در ادامه به تفصیل آورده شده است.

۴-۱- غلظت آلاینده

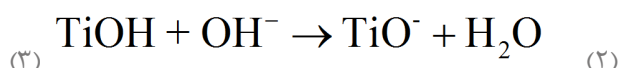
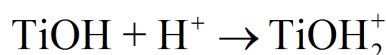
میزان آلاینده جذب شده روی سطح ماده فوتوکاتالیست، تأثیر بسیار زیادی بر واکنش‌های فوتوکاتالیستی دارد. تنها آلاینده‌هایی که جذب سطح ماده فوتوکاتالیست شده‌اند در واکنش‌های فوتوکاتالیستی شرکت می‌کنند، میزان آلاینده‌ای که به صورت توده‌ای در محلول وجود دارد، نقشی در آن ندارد. غلظت اولیه آلاینده از عوامل مهم در میزان تخریب نهایی است. به‌طور کلی می‌توان گفت در صورت وجود غلظت ثابتی از ماده فوتوکاتالیست، با افزایش غلظت آلاینده‌ها درصد تخریب آلاینده‌ها کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت آلاینده‌ها، مواد آلی بیشتری جذب سطحی ماده فوتوکاتالیست می‌شوند، به‌طوری که تعداد فوتون‌های کمتری به سطح کاتالیست می‌رسند و بنابراین رادیکال‌های کمتری تشکیل می‌شوند و در نهایت درصد تخریب کاهش می‌یابد.

۴-۲- غلظت ماده فوتوکاتالیست

نرخ تخریب آلاینده‌ها وابستگی بسیار بالایی به میزان غلظت ماده فوتوکاتالیست دارد. با افزایش میزان غلظت ماده فوتوکاتالیست، آهنگ تخریب نوری آلاینده‌ها افزایش می‌یابد. افزایش غلظت ماده فوتوکاتالیست، مکان‌های فعال روی سطح ماده فوتوکاتالیست را افزایش می‌دهد و بنابراین منجر به تشکیل رادیکال‌های بیشتر و در نهایت میزان تخریب بیشتر می‌شود. افزایش میزان غلظت ماده فوتوکاتالیست تا حدی موجب بهبود نرخ تخریب می‌شود، اما پس از آن محلول کدر می‌شود و مانع از رسیدن نور منبع تابشی به ماده فوتوکاتالیست خواهد شد که به‌دنبال آن نرخ تخریب کاهش می‌یابد.

۴-۳- pH محلول

میزان pH محلول بر نرخ تخریب نوری آلاینده‌ها بسیار تأثیرگذار است. تغییرات pH محلول، بارهای سطحی ذرات فوتوکاتالیست و همچنین پتانسیل واکنش‌های کاتالیستی را تغییر می‌دهد و در نتیجه روی میزان جذب آلاینده روی سطح تأثیر می‌گذارد. به‌عنوان نمونه، ذرات TiO_2 همان‌طور که در رابطه‌های (۲) و (۳) آورده شده است، در محیط اسیدی یا قلیایی به ترتیب پروتون دریافت می‌کنند و از دست می‌دهند.



بنابراین سطح ذرات TiO_2 در محیط اسیدی دارای بار مثبت و در محیط قلیایی دارای بار منفی خواهد بود. نانوذرات TiO_2 در محیط اسیدی فعالیت اکسیدکنندگی بالاتری از خود نشان می‌دهند، اما یون اضافی H^+ می‌تواند موجب کاهش نرخ واکنش شود. در این حالت ذره TiO_2 به‌دلیل بار مثبت سطحی خود مانند یک اسید لوئیس قوی و آلاینده دارای بار منفی مانند پایه اسید لوئیس قوی رفتار می‌کند و می‌تواند روی سطح مثبت TiO_2 جذب شود. میزان جذب آلاینده به میزان اولیه و ماهیت ماده آلاینده، مساحت سطحی ماده فوتوکاتالیست و pH محلول بستگی دارد. میزان pH محلول بار سطحی ماده فوتوکاتالیست را تعیین می‌کند. هنگامی که pH محلول در نقطه ایزوالکتریک (نقطه دارای بار صفر، Isoelectric point) باشد، میزان جذب آلاینده به سطح ماده فوتوکاتالیست به حداقل خود می‌رسد. در pH‌های کمتر از نقطه ایزوالکتریک سطح ماده فوتوکاتالیست TiO_2 دارای بار مثبت و در pH‌های بالاتر آن دارای بار منفی است.

۴-۴- اندازه و مورفولوژی ماده فوتوکاتالیست

از آنجا که تمام واکنش‌های شیمیایی در سطح ماده فوتوکاتالیست رخ می‌دهند، اندازه ذره و مورفولوژی ماده فوتوکاتالیست تأثیر مستقیمی در میزان مساحت سطحی و به دنبال آن نرخ تخریب فوتوکاتالیستی دارد. مواد نانوساختار با اندازه کریستالیت/اندازه دانه کمتر از ۲۰ نانومتر، خواص فیزیکی بسیار متفاوتی از نوع توده‌ای خود نشان می‌دهند و بنابراین در این زمینه بسیار مورد توجه هستند. با کوچک شدن اندازه ذرات، مساحت سطحی ماده فوتوکاتالیست افزایش می‌یابد و قابلیت بیشتری برای جذب آلاینده‌ها و فوتون‌های بیشتر را خواهد داشت.

۴-۵- دمای واکنش

افزایش میزان دمای واکنش به‌طور معمول موجب افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود، اما دمای واکنش بالاتر از ۸۰ درجه سانتی‌گراد علاوه بر این که موجب افزایش میزان بازترکیب حامل‌های بار می‌شود، مانع جذب آلاینده‌ها روی سطح ماده فوتوکاتالیست نیز خواهد شد. دمای واکنش پایین‌تر از ۸۰ درجه سانتی‌گراد برای جذب آلاینده روی سطح فوتوکاتالیست مطلوب است اما با کاهش بیشتر دما تا صفر درجه سانتی‌گراد انرژی فعال‌سازی واکنش‌های فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد. بنابراین محدوده دمایی ۲۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد به‌عنوان محدوده دمایی مطلوب برای تخریب نوری آلاینده‌ها در نظر گرفته می‌شود.

۴-۶- یون‌های غیر آلی

انواعی از یون‌های غیر آلی موجود در آب آلوده از جمله یون‌های منگنز، آهن، روی، مس، فسفات، نترات، سولفات و کلراید می‌توانند روی نرخ تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی تأثیرگذار باشند زیرا این یون‌ها می‌توانند جذب سطحی ماده فوتوکاتالیست شوند. مطالعات گوناگونی در مورد تأثیر یون‌های غیر آلی بر میزان تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها روی سطح TiO_2 انجام شده است، نتایج این مطالعات نشان می‌دهد برخی از کاتیون‌ها مانند مس، آهن و فسفات اگر در غلظت‌های مشخصی وجود داشته باشند، بازده تخریب نوری را کاهش می‌دهند، در حالی که کلسیم، منگنز و روی تأثیر کمی بر نرخ تخریب نوری دارند زیرا این کاتیون‌ها در بیشترین میزان درجه اکسایش خود وجود دارند و نقش بازدارنده در فرآیند تخریب را ایفا نمی‌کنند. آنیون‌های غیر آلی مانند نترات، کلراید، کربنات‌ها و سولفات‌ها فعالیت سطح ماده فوتوکاتالیست را متوقف می‌کنند. وجود نمک‌ها، پایداری کلونیدی را کم می‌کند، انتقال جرم را افزایش می‌دهد و تماس سطحی بین آلاینده و ماده فوتوکاتالیست را کاهش می‌دهد. یون کلر نیز رادیکال OH^\bullet را به دام می‌اندازد.

۴-۷- شدت نور و زمان تابش‌دهی منبع تابشی

هر دو عامل شدت نور و زمان تابش روی تخریب آلاینده‌ها تأثیرگذار است. در شدت‌های نوری پایین ۲۰-۰ (mW/cm^2)، با افزایش شدت نور، نرخ تخریب آلاینده‌ها افزایش می‌یابد. در حالی که در شدت‌های متوسط نور ۲۵ (mW/cm^2) نرخ تخریب وابسته به جذر شدت منبع نوری است. در شدت‌های بالای منبع نوری، نرخ تخریب وابسته به شدت نوری نیست، زیرا در واکنش‌هایی که در شدت منبع نوری کم انجام می‌شود، تشکیل الکترون-حفره غالب است و میزان بازترکیب الکترون-حفره ناچیز است. از طرف دیگر، هنگامی که شدت منبع نوری افزایش می‌یابد، جدایش زوج الکترون-حفره با بازترکیب آن‌ها رقابت می‌کند، بنابراین تأثیر کمتری بر نرخ واکنش تخریب خواهد داشت.

۴-۸- اکسیژن محلول در آب

اکسیژن محلول در آب در واکنش‌های فوتوکاتالیستی نقش الکترون‌گیرنده را دارد. این گونه الکترون برانگیخته شده به نوار هدایت را به دام اندازد و از بازترکیب آن جلوگیری کند. اکسیژن محلول در آب تأثیری روی میزان جذب آلاینده‌ها روی سطح کاتالیست TiO_2 ندارد و در واقع نقش پایدارکننده رادیکال‌های حد واسط را ایفا می‌کند.

۵- رآکتور فرآیندهای فوتوکاتالیستی

انواعی از رآکتورهای فوتوکاتالیستی وجود دارد که انتخاب نوع آن بنا بر شرایط آزمایش و کاربرد آن صورت می‌گیرد. به‌طور کلی می‌توان آن‌ها را به دو دسته تقسیم‌بندی کرد. در حالت اول سوسپانسیونی از ماده کاتالیست استفاده می‌شود و در حالت دوم لایه نازکی از ماده کاتالیست به کار می‌رود. رآکتورهایی که سوسپانسیونی از ماده فوتوکاتالیست را به کار می‌برند نسبت به رآکتورهایی

که از لایه نازک استفاده می‌کنند ارجحیت بیشتری دارند که به دلیل مساحت سطحی بالا ماده فوتوکاتالیست در تماس با مواد آلاینده است. در این حالت، تعداد فوتون‌های بیشتری به ماده کاتالیست برخورد می‌کند و منجر به ظرفیت بالای جذب می‌شود. در مسیر توسعه رآکتورهای فوتوکاتالیستی کارآمد، طراحی مؤثر رآکتورها برای کاربردهای صنعتی و تجاری، چالشی بزرگ محسوب می‌شود. به منظور دستیابی به رآکتور تجاری کارآمد، انواعی از عوامل مؤثر در طراحی باید در نظر گرفته شوند، از جمله آن‌ها می‌توان به مواردی از جمله انتخاب منبع تابشی شامل توان خروجی، کارایی منبع، توزیع طیفی، هندسه، ابعاد، نگهداری از تجهیزات (دوره‌های گرمایشی و سرمایشی) و همچنین طراحی ادوات تابشی رآکتور شامل آینه‌ها، منعکس‌کننده‌ها و پنجره‌ها، مواد سازنده آن‌ها، شکل و ابعاد لامپ‌ها و ماده فوتوکاتالیست اشاره کرد.

ارزیابی نور منبع تابشی و نحوه توزیع آن درون رآکتور فوتوکاتالیستی برای برون‌یابی نتایج آزمایشگاهی به کاربردهای در مقیاس-های بزرگ و مقایسه میزان بهره‌وری در بارگذاری‌های مختلف بسیار اساسی است. نمونه‌ای از یک رآکتور فوتوکاتالیستی در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵- نمونه‌ای از یک رآکتور فوتوکاتالیستی.

نتیجه‌گیری

روش فوتوکاتالیستی در میان انواع روش‌های فیزیکی و شیمیایی حذف آلودگی‌های زیست‌محیطی، روشی کارآمد و مقرون به صرفه برای پاک‌سازی محیط‌زیست و به خصوص برای تصفیه آب محسوب می‌شود. از آن جا که در کشورمان ایران حدود دو سوم از سال (حدود ۳۰۰ روز از سال) آفتابی است، می‌توان از انرژی خورشیدی به‌عنوان منبع انرژی تجدیدپذیر و بی‌نهایت در این زمینه بهره کافی را برد. برای تخریب آلاینده‌ها به روش فوتوکاتالیستی، لازم است ابتدا ماده فوتوکاتالیست و واکنش‌های آن از دو دیدگاه ترمودینامیکی و سینتیکی بررسی شوند و در صورت نیاز به بالا بردن آهنگ تخریب می‌توان خواص ماده فوتوکاتالیست را به روش‌های گوناگونی چون آلایدن با عناصر دیگر، کوپل کردن با نیمه‌رسانا و حساس کردن با رنگدانه‌ها بهبود بخشید. عوامل مختلفی بر در دستیابی به تخریب فوتوکاتالیستی کارآمد تأثیرگذار است که از جمله آن‌ها می‌توان به غلظت آلاینده، غلظت ماده فوتوکاتالیست، pH محلول، اندازه و مورفولوژی ماده کاتالیست، دمای واکنش، یون‌های غیرآلی، شدت نور و زمان تابش‌دهی منبع تابشی و اکسیژن محلول در آب اشاره کرد. انواعی از رآکتورهای فوتوکاتالیستی با طراحی‌های گوناگون وجود دارند که به منظور

دستیابی به رآکتوری در مقیاس بزرگ و کارآمد باید عوامل گوناگونی از جمله منبع تابشی، ادوات منبع تابشی شامل لامپها، منعکس کننده ها و هندسه آن ها بهینه شوند.

منابع و مراجع

X. Li, J. Yu, S. Wageh, A. A. Al-Ghamdi, and J. Xie, "Graphene in Photocatalysis: A Review," *Small*, vol. 12, no. 48, pp. 6640–6696, Dec. 2016.

R. M. Mohamed, D. L. McKinney, and W. M. Sigmund, "Enhanced nanocatalysts," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 73, no. 1, pp. 1–13, Jan. 2012.

S. H. S. Chan, T. Yeong Wu, J. C. Juan, and C. Y. Teh, "Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 86, no. 9, pp. 1130–1158, Sep. 2011.

M. Pelaez et al., "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 125, pp. 331–349, Aug. 2012.

J. Schneider et al., "Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials," *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 19, pp. 9919–9986, Oct. 2014.

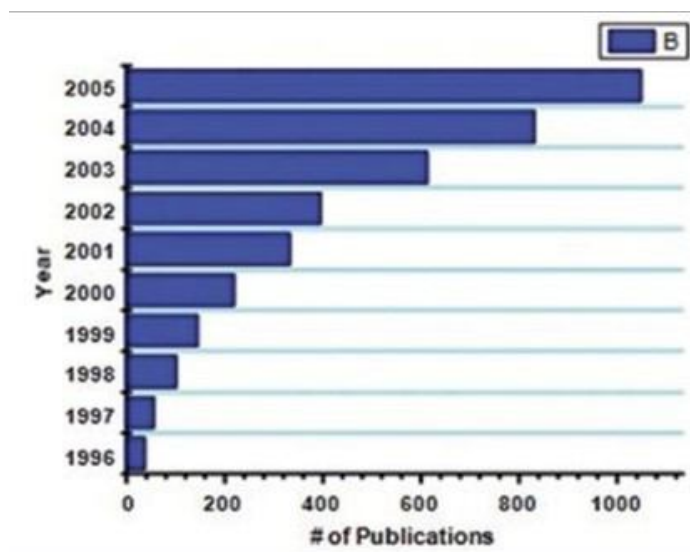
A. Kumar, G. Pandey, "A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials," *Material Sci & Eng Int*, vol. 1, no. 3, pp. 106–114, Nov. 2017.

– مقدمه

امروزه از کاتالیست ها به طور گسترده در تولید مواد شیمیایی و دارویی استفاده می شود. برای نشان دادن اهمیت این مواد، بنزین مورد استفاده در اتومبیل ها، مثال خوبی است. بنزین در مسیر تبدیل از نفت خام، حداقل به ده نوع کاتالیست مختلف نیاز دارد. بسیاری از فرآورده های دیگر نیز نیازمند استفاده از کاتالیست هستند. براساس تخمین های انجام شده، بالای بیست درصد از تولید ناخالص ملی کشورهای صنعتی به کاتالیست ها اختصاص دارد. امروزه، مهندسی فناوری نانو، تلاش های زیادی برای وارد کردن نانومواد در تهیه کاتالیست ها انجام می دهند که رویکرد موفقیت آمیزی نیز به نظر می رسد. با توجه به اهمیت نانوکاتالیست ها، این مواد یکی از مهم ترین حوزه های تحقیقاتی فناوری نانو (به ویژه نانوشیمی) را تشکیل می دهند و تعداد مقالات و کتاب هایی که درباره آنها منتشر می شود رو به افزایش است (شکل ۱ را ببینید) [۸]. بسیاری از واکنش های مهم توسط نانومواد کاتالیزوری می شوند و این نانوکاتالیست ها بازده تولید محصول را به طور چشمگیری افزایش می دهند. از جمله این واکنش ها می توان به موارد زیر اشاره کرد:

- اکسیداسیون (Oxidation) مونوکسید کربن و تبدیل آن به دی اکسید کربن
- تجزیه گازهای سمی مانند دی اکسید نیتروژن (Nitrogen dioxide)
- اکسایش متانول و دیگر سوخت ها در پیل های سوختی
- واکنش های کراکینگ (Cracking) و واکنش های هیدروژن دار کردن که در صنعت پتروشیمی بسیار حائز اهمیت هستند. هم اکنون، در بسیاری از فرایندهای نفتی و شیمیایی از کاتالیست های اقتصادی برای بهبود گزینش پذیری و کاهش ضایعات و آلودگی ها استفاده می کنند. برای نمونه، واکنش هیدروژناسیون فرایندی مهم برای تولید محصولات با ارزش در صنعت پتروشیمی است؛ محصولاتی که در زندگی روزمره مورد استفاده قرار می گیرند. با استفاده از این فرایند موادی با ساختار جدید و خواص شیمیایی و فیزیکی متفاوت ایجاد می شود. یکی از موارد مهم استفاده از فرایند هیدروژناسیون بهبود کیفیت بنزین از طریق هیدروژناسیون انتخاب پذیر دی اولفین های موجود در برش های نفتی مختلف است. فرایند هیدروژناسیون گرمازا است و در غیاب کاتالیزور حتی در دمای بالا با سرعت کمی انجام می شود. استفاده از نانوکاتالیست های حاوی نانوذرات فلزی مثل پالادیم بر روی بسترهایی مانند نانولوله کربنی سرعت انجام این واکنش را بسیار بالا می برد. متانول به عنوان یک سوخت مایع دارای چگالی انرژی

بسیار بالایی است و می‌تواند از توده‌های زیستی زنده تولید و به راحتی در پیل‌های سوختی متانولی مستقیم ذخیره شود و به‌عنوان یک منبع انرژی در دسترس برای کاربردهای حمل و نقل مورد استفاده قرار گیرد. نانوذرات فلزی به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بسیار بالا و فعالیت الکتروکاتالیستی برای اکسایش متانول به کار گرفته می‌شوند، به‌ویژه پلاتین که ثابت شده است برای اکسایش متانول بسیار موثر است و اکسایش الکتروشیمیایی متانول را به‌طور قابل توجهی تسهیل می‌کند. تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد استفاده از پلاتین در پیل‌های سوختی در اکثر مواقع ضروری و بهترین گزینه است. یکی از متداول‌ترین روش‌ها، استفاده از پلاتین به‌صورت نانوذره به همراه بسترهایی از نانولوله کربنی (تک‌دیواره، چنددیواره) یا پلیمرها است [۹].



شکل ۱- آماری از تعداد اسناد منتشر شده در حوزه نانوکاتالیست‌ها از سال ۱۹۹۵ تا سال ۲۰۰۵ [۱].

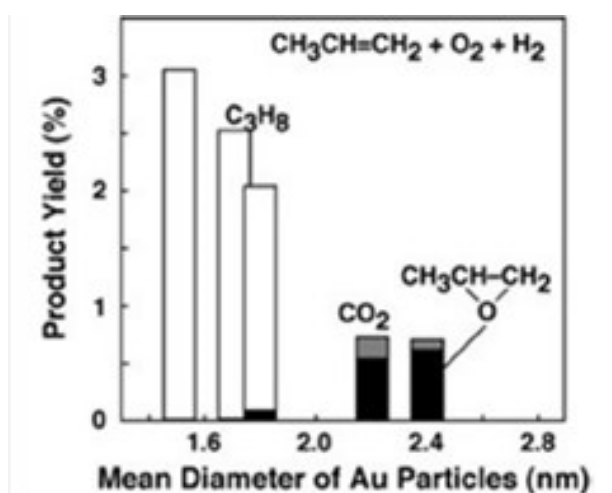
۲- بررسی خاصیت یک نانوکاتالیست

اصولاً زمانی که از بررسی خاصیت یک نانوکاتالیست صحبت می‌شود منظور این است که یا فعالیت کاتالیستی مورد بررسی قرار گرفته، یا انتخاب‌پذیری نانوکاتالیست بررسی شده، و یا پژوهشی به منظور فهم مکانیسم عملکرد نانوکاتالیست صورت گرفته است. از بین موارد ذکر شده، بیشترین تحقیقات بر روی «فعالیت نانوکاتالیست‌ها» صورت گرفته است. هدف تمامی این بررسی‌ها، بهبود فعالیت کاتالیستی نانوکاتالیست‌ها بوده است [۹].

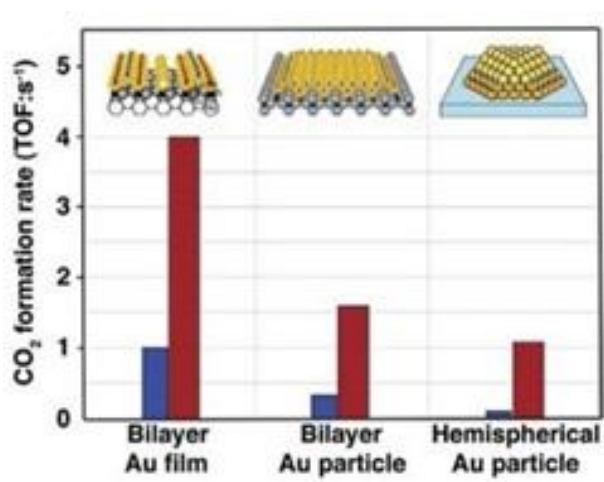
۳- دلایل پیدایش رفتار کاتالیستی در نانومواد

وقتی ابعاد یک ماده به مقیاس نانو کاهش می‌یابد، بسیاری از خواص آن دستخوش تغییر می‌شود؛ ویژگی‌های بارزی مانند خواص الکتریکی، نوری، و مغناطیسی. پیدایش سه خصلت زیر نیز از جمله این تغییرات است: اندازه بسیار کوچک، نسبت سطح به حجم بسیار بالا، و افزایش تعداد اتم‌های واقع بر روی سطح. این سه عامل اخیر، مهم‌ترین دلایل پیدایش خاصیت کاتالیستی در نانومواد هستند [۹]. اصولاً وقتی ذرات خیلی کوچک می‌شوند (مقیاس نانو)، به دلیل انحنای بسیار بالایی که پیدا می‌کنند، دارای اتم‌های زیادی روی سطح خود هستند که این اتم‌های سطحی پیوند بسیار ضعیفی با اتم‌های توده شبکه دارند. به همین جهت، این ذرات انرژی سطحی بسیار بالایی دارند و به شدت فعال‌اند و اصطلاحاً گفته می‌شود اتم‌های سطح در حالت ناپایدار فیزیکی و فعال شیمیایی‌اند و مستعد برای انجام بسیاری از واکنش‌های شیمیایی هستند. می‌توان گفت که دلیل اصلی و تعیین‌کننده پیدایش خاصیت کاتالیستی در نانومواد نسبت سطح به حجم بسیار بالای آنها است. به طور کلی، هر چه این نسبت بیشتر شود، به دلیل افزایش انرژی سطحی، خاصیت کاتالیستی در نانومواد تقویت می‌شود. در اصل، دلیل این تغییرات به تغییر در ساختار الکترونی مواد برمی‌گردد که با مکانیک کوانتوم قابل توجه است. وقتی اندازه ذرات خیلی کوچک می‌شود، چگالی حالات نوار ظرفیت دچار تغییر

می‌شود و مجموعه‌ای از ترازهای گسسته انرژی به وجود می‌آیند. در نتیجه، با کوچک شدن ذرات، اندازه آنها به جایی می‌رسد که فاصله اتم‌های سطح ذرات، مضربی از طول موج الکترون می‌شود. در این وضعیت، می‌توان ترازهای انرژی را با رفتار مکانیک کوانتومی یک ذره در یک جعبه مدل‌سازی کرد. این اثر را اثر اندازه کوانتومی می‌نامند. از آنجایی که ساختار الکترونی نانوذرات به اندازه ذره بستگی دارد، قابلیت آنها در واکنش دادن با دیگر عناصر نیز به اندازه آنها بستگی دارد [۱]. این تغییرات و اثر آنها بسیار محسوس است. برای نمونه، یکی از فلزاتی که رفتار بسیار متفاوت در حال توده و مقیاس نانو دارد فلز طلا است. طلا در حالت توده دارای خاصیت کاتالیستی بسیار پایینی است و یکی از غیرفعال‌ترین فلزات است، اما وقتی به مقیاس نانو برده می‌شود فعالیت کاتالیستی بسیار بالایی از خود نشان می‌دهد (شکل ۲ را ببینید). جالب آنکه طلا یکی از متداول‌ترین فلزات واسطه‌ای است که در سنتز نانوکاتالیست‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد، به‌ویژه در سنتز کاتالیست‌هایی که برای واکنش اکسیداسیون کربن مونوکسید و تبدیل آن به کربن دی‌اکسید استفاده می‌شوند (شکل ۳ را ببینید) [۶].



شکل ۲- تاثیر اندازه نانوذرات طلا بر فعالیت کاتالیستی آن در واکنش اپوکسیداسیون پروپن. همانطور که مشاهده می‌شود، با کاهش اندازه نانوذرات طلا، بازده تولید محصول افزایش می‌یابد [۹].



شکل ۳- تاثیر نحوه توزیع نانوذرات بر خاصیت کاتالیستی طلا در واکنش اکسیداسیون مونوکسید کربن و تبدیل شدن آن به دی‌اکسید کربن (عبارت TOF در بخش عمودی نمودار، معیاری از فعالیت کاتالیست مورد مطالعه است) [۹].

۴- عوامل موثر بر خواص کاتالیستی نانومواد

عوامل موثر بر خواص کاتالیستی نانومواد عبارت‌اند از: (۱) اندازه نانوذرات، (۲) شکل نانوذرات، (۳) نحوه توزیع نانوذرات، (۴) بستر تهیه نانوذرات، و (۵) شرایط انجام واکنش. در ادامه، به تاثیر هر کدام از این موارد پرداخته می‌شود.

۴-۱- اندازه نانوذرات

در اکثر موارد، هرچه اندازه نانوذرات کوچک‌تر شود، خاصیت کاتالیستی افزایش می‌یابد، اما در بعضی از موارد، با کاهش اندازه نانوذرات، خاصیت کاتالیستی بهبود پیدا نمی‌کند. برای نمونه، در واکنش اکسیداسیون کربن مونوکسید با استفاده از نانوذرات روتنیوم در بستر PVP (PolyN-vinyl-2-pyrrolidone)، زمانی که ابعاد نانوذرات روتنیوم، در حدود ۶ نانومتر است، فعالیت کاتالیستی آنها هشت برابر زمانی است که اندازه آنها در محدوده ۲ نانومتر قرار می‌گیرد [۴]. به عنوان یک مثال دیگر، زمانی که نانوذرات طلا با ابعاد کمتر از ۵ نانومتر مورد استفاده قرار گیرند، بیشترین فعالیت و انتخاب‌پذیری را از خود نشان می‌دهند [۲]. نانوذرات فلزات واسطه می‌توانند اندازه‌هایی در حدود کمتر از ۱-۱۰ نانومتر داشته باشند، اما بیشترین فعالیت کاتالیستی آنها زمانی مشاهده می‌شود که اندازه‌شان در حدود ۱-۱۰ نانومتر باشد.

۴-۲- نحوه توزیع نانوذرات

نحوه توزیع مکانی نانوذرات نیز می‌تواند بر خاصیت کاتالیستی آنها اثرگذار باشد. هر قدر توزیع مکانی نانوذرات گسترده‌تر شود، خاصیت کاتالیستی آنها افزایش می‌یابد زیرا در این حالت، تعداد اتم‌های سطحی بیشتری در دسترس واکنش قرار می‌گیرند (به شکل ۳ مراجعه کنید). در مقابل، ثابت شده است که هرچه توزیع اندازه نانوذرات باریک‌تر باشد فعالیت کاتالیستی آنها بهبود می‌یابد.

۴-۳- شکل نانوذرات

همانطور که قبلاً گفته شد، زمانی که ذرات در مقیاس نانو هستند، انحنای بیشتری داشته و اتم‌های سطحی آنها ناپایدارترند. این اثر به ویژه در ذرات غیرکروی بیشتر نمود پیدا می‌کند؛ ذراتی که مانند چهاروجهی، هشت‌وجهی، و مکعبی دارای مکان‌های لبه‌ای و گوشه‌ای زیادی هستند. در این حالت، نانومواد به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم، خاصیت کاتالیستی بیشتری از خود نشان می‌دهند. در سنتز نانوذرات کلوییدی به روش برادلی (متداول‌ترین روش سنتز نانوذرات کلوییدی)، با کنترل نسبت غلظت نانوذره به پایدارکننده یا بکارگیری احیاکننده‌های متفاوت بسته به نوع واکنش می‌توان شکل مورد نظر را سنتز کرد [۹].

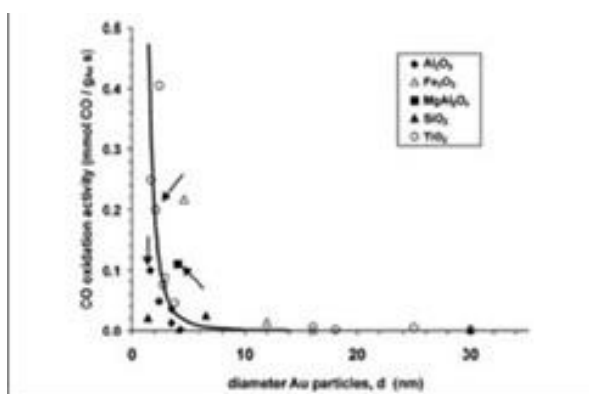
۴-۴- بستر تهیه نانوذرات

مواد در مقیاس نانو دارای انرژی سطحی بسیار بالایی هستند و تمایل دارند به یکدیگر بچسبند. در اکثر موارد، نانوذرات بر روی یک بستر به روش‌های مختلف نشانده شده و سپس در واکنش بکار گرفته می‌شوند. دلیل این کار این است که بستر از تجمع پیدا کردن نانوذرات و اصطلاحاً کلوخه‌ای شدن آنها جلوگیری می‌کند، زیرا وقتی نانوذرات تجمع پیدا کنند از حالت نانو بودن خارج می‌شوند. بستر از طریق برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک و فضایی، نانوذرات را در سطح خود به دام می‌اندازد، انرژی سطحی آنها را کاهش می‌دهند، مانع تجمع آنها می‌شوند، و پایداری آنها را بهبود می‌دهند. اثری که بستر بر روی خاصیت کاتالیستی نانوذرات می‌گذارد برای نانومواد مختلف متفاوت است و روند خاصی ندارد و بسته به نوع نانوماده و نوع بستر به کاررفته، خاصیت کاتالیستی می‌تواند افزایش یا کاهش یابد (شکل ۴) [۹]. مطالعات نشان می‌دهند که هرگاه از لیگاند به‌عنوان بستر در تهیه نانوکاتالیست‌ها استفاده می‌شود، در بیشتر موارد، خاصیت کاتالیستی کاهش پیدا می‌کند [۵] و زمانی که از پلیمرها به‌عنوان بستر استفاده می‌شود، در اکثر موارد، خاصیت کاتالیستی افزایش می‌یابد. بسترهای مختلفی مانند پلیمرها، دندریمرها، اکسیدهای فلزی، و نانولوله‌های کربنی، و بعضی از لیگاندها، برای تهیه نانومواد مورد استفاده قرار می‌گیرند، اما بسترهای پلیمری از بقیه متداول‌ترند. براساس نتایج به دست آمده، تشکیل نانوذرات بر روی بسترهای پلیمری، امکان کنترل نانوذرات را فراهم می‌کند، می‌توان حالت نانوذرات را روی سطح تعیین کرد، و در اکثر موارد باعث افزایش خاصیت کاتالیستی نانومواد می‌شود. در بین بسترهای پلیمری، PVP متداول‌ترین

بستری است که مورد استفاده قرار می‌گیرد و یک پلیمر ارزان قیمت و خطی است که نانوذرات به‌طور یکنواخت روی آن پخش می‌شوند [۹].

۴-۵- شرایط انجام واکنش

شرایط انجام واکنش نیز بر روی راندمان کاتالیست موثر است. برای نمونه، اگر واکنش هک (Heck) (واکنش بین یک آریل هالید با یک آلیل) بین یدو بنزن و پلیمر استایرن توسط نانوذرات پالادیم در بستر پلی‌وینیل پیرولیدون Pt-PVP یک بار در شرایط گرمادهی معمولی و یک بار با استفاده از امواج ماکروویو انجام شود، فعالیت کاتالیستی و انتخاب‌پذیری ماده در حضور امواج ماکروویو نسبت به شرایط معمولی (رفلاکس) به‌مراتب بیشتر خواهد بود. دلیل این امر این است که نانوذرات پالادیم امواج ماکروویو را جذب می‌کنند و با جذب این امواج انتقالات گرمایی تسریع شده و فعالیت کاتالیست بهبود می‌یابد [۳].



شکل ۴- تاثیر بسترهای مختلف اکسیدی بر فعالیت کاتالیست نانوذرات طلا. همانطور که مشاهده می‌شود، در بستر TiO_2 ، طلا بیشترین خاصیت کاتالیستی را از خود نشان می‌دهد [۹].

نتیجه‌گیری

در مقاله پیش رو، به مفهوم کاتالیزوری برخی از کاتالیست‌ها پرداخته شد و عامل اصلی پیدایش این خاصیت در نانومواد، «نسبت سطح به حجم بالای آنها» معرفی گردید. بهبود خاصیت کاتالیستی نانومواد به تغییر در خواص الکترونی آنها بازمی‌گردد. از طرف دیگر، کاهش اندازه نانوذرات همیشه باعث افزایش خاصیت کاتالیستی آنها نمی‌شود و اغلب عوامل دیگری مانند شکل و بستر به کاررفته نیز بسیار موثرند. همچنین بهبود عملکرد کاتالیست‌ها با استفاده از نانوذرات این نوید را می‌دهد که اگر بتوان این نانوکاتالیست‌ها را در مقیاس صنعتی تهیه کرد، می‌توان شاهد تحولی عظیم در صنایع، به‌خصوص صنعت نفت و پتروشیمی بود.

منابع و مراجع

- Radha Narayanan Mostafa A. El-Sayed Springer ScienceTop Catal, Vol. 47,(2008)15-21
 Beatriz Roldan Cuenya , Thin Solid Films, Vol.518(2010) 3127–3150
 Daniela de L. Martinsa, , Heiddy M. Alvarezb, Lucia C.S. Aguiarc, Octavio A.C. Antunes, Applied Catalysis A, , Vol. 408 (2011) 47– 53
 Sang Hoon Joo,† Jeong Y. Park*, J. Russell Renzas, Derek R. Butcher, Wenyu Huang,Nano letters, Vol.10,(2010)2709-2713
 Dae Keun Park a, Seung Jun Lee a, Joon-Hwa Lee a, Myong Yong Choi a,* , Sang Woo Han b,* , Chemical Physics Letters, Vol. 484 (2010) 254–257
 Kang Yeol Lee, Young Wook Lee, Kihyun Kwon, Jinhwa Heo, Jineun Kim, Sang Woo Han * , Chemical Physics Letters Vol. 453 (2008) 77–81

I. N. Leontyev,* S. V. Belenov V. E. Guterman P. Haghi-Ashtiani, A. P. Shaganov, z and B. Dkhilt,
J. Phys. Chem. C Vol.115(2011) 5429–5434

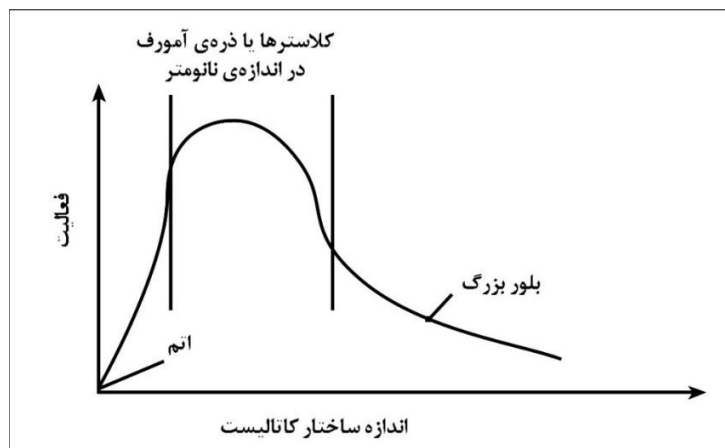
Radha Narayanan Christopher Tabor

Didier Astruc , Nanoparticles and Catalysis, WILEY-VCH, (2008)

نانوکاتالیست‌ها مواد مهمی در فرآیندهای شیمیایی، تولید انرژی، صرفه‌جویی در انرژی، و جلوگیری از آلودگی‌های زیست‌محیطی به شمار می‌روند. برای نمونه، تبدیل نفت خام، زغال‌سنگ، و گاز طبیعی به سوخت‌ها و تولید محصولات متنوع پتروشیمی و شیمیایی و کنترل انتشار منوکسید کربن، هیدروکربن‌ها، و منوکسید نیتروژن براساس فناوری‌های کاتالیستی انجام می‌شود. کاتالیست‌ها همچنین به‌عنوان اجزای ضروری در ساختمان الکترودهای مورد استفاده در پیل‌های سوختی به کار می‌روند [۱]. از بین مواد نانوکاتالیست، نانوذرات فلزات واسطه به دلیل فعالیت کاتالیستی بهتر و نسبت بالای سطح به حجم، به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۶-۲]. با این حال، استفاده از نانوذرات فلزی به واسطه چند مانع عمده مانند جداسازی دشوار محصولات از باقیمانده‌ها، و بازیابی کم بازده نانوکاتالیست‌ها با محدودیت‌هایی روبرو شده است. از آنجایی که بهینه‌سازی کاتالیست‌ها نیازمند افزایش تعداد مکان‌های فعال و افزایش سطح ویژه است، اندازه ذرات کاتالیست باید کاهش یابد. کاتالیست‌های امروزی معمولاً شامل فازهای فعال چندجزئی با یک پایه مناسب هستند. این پایه منجر به بروز ویژگی‌های منحصر به فرد در ذرات کاتالیست می‌شود. ویژگی کلیدی نانوکاتالیست‌ها، افزایش نسبت مساحت سطح به حجم در آنها است. اجسام کوچک‌تر مساحت سطح بزرگ‌تری نسبت به حجمشان دارند. یک کاتالیست می‌تواند سرعت یک واکنش را به سه طریق افزایش دهد: (۱) انرژی فعال‌سازی واکنش را کاهش دهد، (۲) به‌عنوان یک تسهیل‌کننده عمل کند، و (۳) زمانی که دو یا چند محصول تشکیل می‌شود، بازده واکنش نسبت به یک جزء را افزایش دهد. نانوکاتالیست‌ها بسته به نوع کاربرد می‌توانند در تمام روش‌های ذکر شده به کار روند. این مواد به دو دلیل موثرتر از کاتالیست‌های معمولی هستند؛ (الف) اندازه فوق‌العاده کوچک آنها (۸۰-۱۰۰ nm) که منجر به یک «نسبت مساحت سطح به حجم» بالا می‌شود؛ و (ب) زمانی که ابعاد یک ماده تا مقیاس نانو کاهش می‌یابد، خواصی بروز و ظهور پیدا می‌کنند که قبلاً وجود نداشتند [۱]. مطالعات نشان می‌دهند که اندازه و فاصله بین نانوذرات، تاثیر مهمی بر فعالیت کاتالیستی و انتخاب‌پذیری این مواد دارد [۷].

۲- طراحی نانوکاتالیست‌ها

طراحی کاتالیست در مقیاس ذره‌ای و در مقیاس راکتور، عمدتاً براساس اصول هیدرودینامیکی و انتقال جرم انجام می‌شود. افزایش فعالیت کاتالیستی و انتخاب‌پذیری، نیازمند بهبود خود ماده کاتالیستی است. پیشرفت‌های اخیر نشان می‌دهند که بهبود عملکرد کاتالیست می‌تواند با اصلاح ساختاری در مقیاس نانو یا ترکیب مواد دیگر با آن به دست آید. برای یک ذره کاتالیست جامد یا بلور، سطح خارجی در دسترس برای واکنش‌های کاتالیستی، در واحد حجم با کاهش اندازه ذره افزایش می‌یابد [۸]. روند تغییر فعالیت کاتالیستی با اندازه ساختار یک کاتالیست در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، فعالیت کاتالیستی یک ماده کاتالیست، از اندازه اتم‌های مشخص تا خوشه‌های معین افزایش می‌یابد و سپس، با افزایش بیشتر اندازه ذرات یا دانه، به‌سرعت افت می‌کند. اندازه بحرانی ممکن است در مقیاس نانومتر باشد و با پراش اشعه ایکس نیز قابل تشخیص نباشد. مهندسی نانو در مواد کاتالیستی به دو طریق عمل می‌کند: (۱) مکان‌های فعال در واحد جرم یا حجم یک ماده کاتالیستی مشخص را به حداکثر می‌رساند؛ و (۲) ساختارهای کاتالیستی جدیدی را با ترکیب مواد گوناگون در مقیاس نانو به وجود می‌آورد. فلز پلاتین (Pt) برای فرایندهای کاتالیستی مختلف مانند ریفرمینگ کاتالیستی در صنعت پالایش، کنترل آلودگی ناشی از اتومبیل‌ها، و الکترودهای مورد استفاده در پیل‌های سوختی کاربرد دارد. در مقیاس نانو، خواص مواد با آرایش اتم‌ها تعیین می‌شود. برای یک عنصر فلزی معین مانند پلاتین، روش‌هایی برای خوشه‌دار کردن اتم‌های آن وجود دارد [۸].



شکل ۱- مدل تغییر فعالیت کانالیست با اندازه اجزای سازنده آن [۸].

۳- کاربردهای اصلی نانوکاتالیست‌ها

نانوکاتالیست‌ها برای اهداف مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. در ادامه به برخی از آنها اشاره می‌شود.

۳-۱- تصفیه آب

ترکیبات آلی هالوژنه (Halogenated Organic Compounds, HOCs) از مهم‌ترین آلاینده‌های آب به شمار می‌روند. این مولکول‌های آلی، به‌عنوان حلال و افزودنی، کاربردهای مهمی در صنایع گوناگون از جمله داروسازی دارند. این ترکیبات، خطرناک و سمی هستند و ممکن است موجب ایجاد مشکلاتی در سلامتی مانند سرطان شوند. بنابراین تجزیه کامل این ترکیبات از آب و پساب امری الزامی است. روش‌های معمولی تصفیه آب نمی‌توانند چنین مشکلی را حل کنند. یکی از روش‌های ابداعی برای سم‌زدایی آب از طریق تخریب انتخابی HOCs، استفاده از نانوکاتالیست‌های پالادیم است. در این روش، HOCs پایدار به ترکیبات آلی تبدیل می‌شوند و این ترکیبات آلی می‌توانند به‌آسانی از طریق تجزیه زیستی در تصفیه‌خانه‌های آب حذف شوند [۱]. نانوکاتالیست‌های پالادیم/مگنتیت نیز به‌منظور حذف موثر آلاینده‌های آلی هالوژنه از پساب‌ها توسعه یافته‌اند. در آزمایش‌های متعدد ثابت شده است که نانوکاتالیست‌های پالادیوم/مگنتیت به‌طور اطمینان‌بخشی در شرایط مختلف آب عمل می‌کنند. همچنین، این مزیت را دارند که از طریق فناوری جداسازی مغناطیسی، از آب یا پساب مورد نظر بازیابی شوند [۹].

۳-۲- تولید بیودیزل

به‌علت آلودگی‌های محیطی ناشی از سوخت‌های فسیلی و پایان‌پذیر بودن منابع آنها، نیاز به منابع جدید انرژی در جهان امروزی بیش از پیش احساس می‌شود [۱۰-۱۲]. بیودیزل (یا منوآلکیل استرهای اسیده‌های چرب) به‌عنوان یکی از سوخت‌های تجدیدپذیر و پاک، توجه بسیاری از محققان و صنعتگران را به خود جلب کرده است. استفاده از بیودیزل باعث کاهش انتشار دی‌اکسید کربن در محیط می‌شود. روش معمول برای تولید بیودیزل، واکنش استری شدن روغن ترانس و الکل با کاتالیست‌های همگن است. از آنجایی که استفاده از کاتالیست‌های همگن در این فرایند نیاز به مقادیر زیادی آب دارد و با توجه به پسماندهای مایعی که پس از استفاده از این نوع کاتالیست‌ها باعث آلودگی زیست‌محیطی می‌شوند، روش جدیدی به‌نام «روش سبز» توسعه یافته و اساس آن، استفاده از کاتالیست‌های ناهمگن در فرآیندهای کاتالیزوری است. با این حال، روش استفاده از کاتالیست‌های فاز جامد از نقطه‌نظر کاربرد صنعتی محدود است. روش کاتالیست ناهمگن دارای مشکلاتی مانند مقاومت در برابر انتقال جرم و زمان‌بر بودن واکنش است. نانوکاتالیست‌ها سطح ویژه و فعالیت کاتالیستی بالایی دارند و می‌توانند مشکلات فوق را حل کنند. برای نمونه، نانوکاتالیست KF/CaO می‌تواند برای تولید بیودیزل با بازدهی بیش از ۹۶ درصد مورد استفاده قرار گیرد [۱].

یکی از مشکلات استفاده از کاتالیست‌های جامد، جداسازی آنها از مخلوط آب و استفاده مجدد از آنها بعد از فیلتراسیون از طریق غشا است. برای غلبه بر این مشکلات، نانوکاتالیست مغناطیسی ممکن است انتخاب مناسبی باشد، زیرا جداسازی مغناطیسی از

اتلاف کاتالیست جلوگیری می‌کند و استفاده مجدد آن را در مقایسه با فیلتراسیون افزایش می‌دهد. برای نمونه، نانوکاتالیست مغناطیسی $\text{FeO}_x/\text{CaO-KF}$ برای واکنش استری شدن ترانس به کار می‌رود. این نانوکاتالیست یک ساختار بسیار متخلخل دارد. در واکنش تولید بیودیزل، عوامل مهمی بر بازده فرآیند تاثیر می‌گذارند. نانوکاتالیست مغناطیسی با مقدار ۲۵ درصد وزنی KF و ۵ درصد وزنی FeO_x که در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت کلسینه شده است، بهترین فعالیت را از خود نشان می‌دهد. این نانوکاتالیست می‌تواند تا ۱۴ بار بدون افت در فعالیتش، بازیابی و استفاده مجدد شود. بازیابی کاتالیست نیز بیش از ۹۰ درصد است [۱۳]. اساس فرایندهای تجاری فعلی، استری شدن تری‌گلیسریدها با متانول و کاتالیست‌های قلیایی همگن مانند NaOH و KOH است. کاتالیست‌های قلیایی همگن به دلیل فعالیت کاتالیستی عالی، زمان لازم برای انجام واکنش را کاهش می‌دهند، اما جداسازی آنها از فاز گلیسرین دشوار است. به همین دلیل است که این مواد غیرقابل بازیابی و استفاده مجدد هستند. در یکی از کارهای پژوهشی، از نانوبلورهای اکسیدهای کلسیم به عنوان کاتالیست برای تولید بیودیزل از روغن گیاهی و چربی ماکیان با متانول در دمای اتاق با تبدیل ۹۹ درصد استفاده شده است [۱۴].

۳-۳- پیل‌های سوختی

پیل‌های سوختی اسید فرمیک از نوع پیل‌های سوختی تبادل پروتونی هستند که در آنها اسید فرمیک به عنوان سوخت مستقیماً به پیل سوختی تغذیه می‌شود. به علت مایع بودن اسید فرمیک در دمای اتاق و نیاز نداشتن به فشار بالا و دمای پایین، ذخیره و حمل آن راحت‌تر و ایمن‌تر از ذخیره و حمل هیدروژن است. اسید فرمیک نسبت به متانول مورد استفاده در پیل‌های سوختی دو مزیت مهم دارد: (۱) اسید فرمیک از غشای پلیمری عبور نمی‌کند و بازدهی آن بیشتر از متانول است؛ و (۲) اسید فرمیک برخلاف متانول باعث کوری نمی‌شود و در صورت نشت، سوخت ایمن‌تری به شمار می‌رود. از سوی دیگر، نیروی محرکه الکتریکی اسید فرمیک در یک پیل سوختی نسبت به هیدروژن یا پیل‌های سوختی متانول بالاتر است. کاتالیست‌های پایه پلاتین که برای اکسیداسیون الکتریکی اسید فرمیک به کار می‌روند، به شدت توسط CO مسموم می‌شوند. برای کاهش اثر مسموم‌سازی CO ، از آلیاژهای Pt/Ru و Pt/Pd استفاده می‌شود، اما هنوز مشکل مسموم‌سازی کاتالیست توسط CO به طور کامل حل نشده و این امر باعث کاهش فعالیت کاتالیستی در اکسیداسیون اسید فرمیک می‌شود. مطالعات نشان می‌دهند که کاتالیست‌های نجیب Pd عملکرد بسیار مناسبی در غلبه بر مسموم‌سازی CO نشان می‌دهند. سطح کربن می‌تواند با ذرات فلزات نجیب با پراکندگی بالا مانند Pd و Ru پوشیده شود. این کار موجب کاهش مصرف فلزات نجیب در لایه کاتالیست و افزایش مساحت سطح کربن می‌شود. علاوه بر این، کربن یک پایه ارزان‌قیمت به شمار می‌رود و استفاده از کاتالیست‌های پایه کربن از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است. مهم‌تر از همه اینکه کربن یک ماده بی‌اثر بوده و در برابر اکثر مواد شیمیایی مانند اسید فرمیک مقاوم است. کاتالیست Pd بر پایه کربن در پیل‌های سوختی اسید فرمیک، مقدار Pd مصرفی را کاهش می‌دهد. از طرف دیگر، فعالیت کاتالیستی Pd برای اکسیداسیون اسید فرمیک، با کاهش اندازه ذرات آن افزایش می‌یابد [۱۵]. پیل‌های سوختی متانول، مزیت‌های بسیاری نسبت به پیل‌های سوختی دیگر دارند، زیرا متانول دانسیته انرژی بالایی دارد و در دمای اتاق مایع است. واکنش‌پذیری بالای متانول با پلاتین سبب می‌شود که این فلز، کاتالیست مناسبی برای واکنش‌های آندی در پیل‌های سوختی متانول محسوب شود. اما پلاتین خالص توسط منوکسید کربن حاصل از اکسیداسیون متانول به سرعت مسموم می‌شود. برای جلوگیری از تشکیل منوکسید کربن بر روی مکان‌های Pt ، آلیاژهای دوتایی پلاتین مانند PtSn ، PtRu و PtMo به عنوان مواد کاتالیستی در آند پیل‌های سوختی متانول به کار می‌روند. بدین ترتیب، منوکسید کربن تشکیل شده بر روی مکان‌های Pt به دی‌اکسید کربن تبدیل می‌شود؛ این کار از طریق اتم‌های اکسیژن فعال تشکیل شده در فلز دوم انجام می‌شود. فعالیت کاتالیستی PtRu/C می‌تواند با کاهش اندازه ذرات PtRu در حد نانو (۲-۴ نانومتر) با توزیع مناسب بر روی بستر کربنی افزایش یابد [۱۶].

۳-۴- کنترل آلودگی هوا

منوکسید کربن، هیدروکربن‌ها، و منوکسید نیتروژن آلاینده‌های عمده هوا هستند. مبدل‌های کاتالیستی می‌توانند انتشار این آلاینده‌ها را کاهش دهند. مبدل‌های کاتالیستی فعلی از کاتالیست‌های فلزی گران‌قیمت استفاده می‌کنند و نسبت هوا به سوخت در

آنها باید از یک استوکیومتری خاصی پیروی کند. به همین دلیل، تمایل زیادی به توسعه کاتالیست‌های ارزان‌قیمت و پربازده وجود دارد. منوکسید کربن به دلیل سینتیک ساده‌اش به‌عنوان یک واکنش مدل برای مطالعه واکنش اکسیداسیون به کار می‌رود. کاتالیست‌های $\gamma\text{-Au-CeO}$ و $\gamma\text{-Cu-CeO}$ فعالیت و پایداری بسیار بالایی را نسبت به کاتالیست اکسید مس یا اکسید سریم برای اکسیداسیون CO نشان می‌دهند. در سرعت فضایی $1\text{-v/vh}45000$ ، تبدیل کامل CO بر روی کاتالیست $\gamma\text{-Cu-CeO}$ و $\gamma\text{-Au-CeO}$ به ترتیب در دماهای ۸۰ و ۲۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد. فعالیت کاتالیستی $\gamma\text{-Cu-CeO}$ برای اکسیداسیون CO نسبت به فعالیت کاتالیستی فلز پلاتین بهتر است. طلا و اکسیدهای مس با اکسید سریم امتزاج‌پذیر نیستند.

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به مشکلات حال حاضر در جوامع انسانی مانند آلودگی زیست‌محیطی (آلودگی هوا، آلودگی آب)، کمبود مواد خام اولیه برای تولید محصولات، و کمبود منابع انرژی، می‌توان با استفاده از فناوری نانو، موادی با خواص فوق‌العاده برای حل معضلات یاد شده توسعه داد. نانوکاتالیست‌ها نمونه‌ای از این مواد هستند. با استفاده از فناوری نانو می‌توان به کاتالیست‌های مدرنی دست یافت که سطح ویژه بالاتری نسبت به کاتالیست‌های متداول دارند و علاوه بر مصرف کمتر فلزات گرانبها در آنها، بازده بالاتری از خود نشان می‌دهند.

منابع و مراجع

- S Chaturvedi, P.N Dave, N.K Shah, Applications of nano-catalyst in new era, Journal of Saudi Chemical Society, 2011.
- R Narayanan, M.A.E Sayed, Nano let. Vol. 4, 2004.
- R Narayanan, M.A.E Sayed, J. Am. Chem. So. Vol. 126, 2004.
- J.H He, I Ichinose, T Kunitake, A Nakao, Y Shiraishi, N Toshima, J Am. Chem, Soc. Vol. 125, 2003.
- M Ohtaki, M Komiyama, H Hirai, N Toshima, Macromolecules, Vol. 24, 1991.
- P Lu, T Teranishi, K Asakura, M Miyake, N Toshima, J Phys. Chem. Vol. B103, 1999.
- M.A. Van Hove, from surface science to nanotechnology, vol. 113, 2006, pp. 133-140.
- W Liu, Catalyst technology development from macro-micro-down to nano-scale, China particuology Vol. 3, No. 6, 2005.
- . H Hildebrand, D Kuhnel, A Potthoff, K Mackenzie, A Springer, K Schirmer, Evaluating the cytotoxicity of palladium/magnetite nano-catalysts intended for wastewater treatment, Environmental Pollution, Vol. 158, 2010.
- J.A Turner, A realizable renewable energy future, Science, Vol. 285, 1999.
- F Orecchini, E Bocci, Biomass hydrogen for the realization of closed cycles of energy resources, Energy, Vol. 32, 2007.
- V Subramani, C Song, M Anpo, J.M Andresen, Recent advances in catalytic production of hydrogen from renewable sources, Catal Today, Vol. 129, 2007.
- S Hu, Y Guan, Y wang, H Han, Nano-magnetic catalyst KF/CaO-Fe₃O₄ for biodiesel production, Applied Energy, Vol. 88, 2011.
- N Boz, N Degirmenbasi, D.M Kalyon, Conversion of biomass to fuel: transesterification of vegetable oil to biodiesel using KF loaded nano- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as catalyst, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 89, 2009.
- S Ha, R Larsen, R.I Masel, Performance characterization of Pd/C nanocatalyst for direct formic acid fuel cells, Power Sources, Vol. 144, 2005.
- . J.W Guo, T.S Zhao, J Prabhuram, R Chen, C.W Wong, Preparation and characterization of a PtRu/C nanocatalyst for direct methanol fuel cells, Electrochimica Acta, Vol. 51, 2005.

کاربرد فوتوکاتالیست‌ها

فرآیند فوتوکاتالیستی امروزه به یک کلمه پرکاربرد تبدیل شده است و محصولات مختلفی بر پایه عملکرد آنها توسعه یافته‌اند. زمانی که یک فوتوکاتالیست تحت تابش نور قرار می‌گیرد، مجموعه‌ای از زوج الکترون-حفره‌ها در آن به وجود می‌آیند. انرژی حاصل از الکترون‌ها و حفره‌های برانگیخته به طرق مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. الکترون‌های برانگیخته یا می‌توانند به‌طور مستقیم برای تولید الکتروسیته به‌کار روند، مشابه با آنچه در سلول‌های فوتوولتائیک (کاربرد الکتريکی) انجام می‌شود، و یا واکنش‌های شیمیایی را پیش برند (کاربرد شیمیایی)، مشابه با آنچه در کاربردهای فوتوکاتالیستی رخ می‌دهد. تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2) به دلیل خواص منحصر به فرد، مهمترین فوتوکاتالیست شناخته شده است و از آنجایی که کاربردهای عملی آن مستلزم استفاده از هیچ ماده شیمیایی نیست، در دسته مواد دوستدار محیط زیست قرار می‌گیرد. تصفیه آب و هوا، ضدعفونی کردن، تخریب و تجزیه مواد آلی، تهیه سبز مواد شیمیایی مهم صنعتی، اثر ضد بخار و کاربرد در سطوح خود تمیزشونده، از مهمترین کاربردهای فوتوکاتالیست تیتانیوم دی‌اکسید است. در این مقاله، به کاربردهای گوناگون زیستی، شیمیایی، زیست‌محیطی، صنعتی و ساختمانی فوتوکاتالیست تیتانیوم دی‌اکسید پرداخته شده است.

فرآیند فوتوکاتالیستی ناهمگن (Heterogeneous photocatalysis) فرآیند پیچیده‌ای است و مسیر انجام آن چندان شناخته شده نیست. با این حال، برخی از منابع این فرآیند را به پنج مرحله اصلی زیر تقسیم‌بندی کرده‌اند [۱]:

- نفوذ واکنش‌گرها به سطح فوتوکاتالیست
- اتصال واکنش‌گرها به سطح فوتوکاتالیست
- انجام واکنش در سطح فوتوکاتالیست
- واجدبی محصولات از سطح فوتوکاتالیست
- جدایی محصولات از فوتوکاتالیست

1-1- تجزیه یا شکافت آب (Water Splitting)

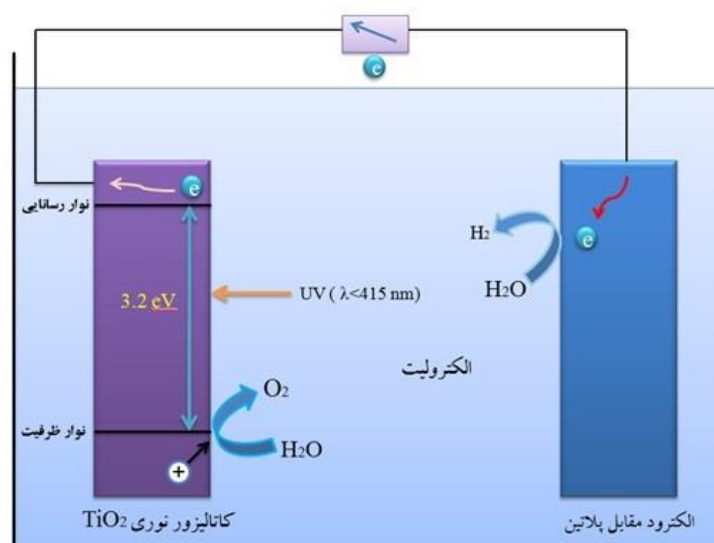
هیدروژن یک منبع جایگزین مناسب و بالقوه انرژی برای سوخت‌های فسیلی به‌شمار می‌رود. در روش‌های معمول برای تهیه هیدروژن، مقدار زیادی گاز گلخانه‌ای دی‌اکسید کربن تولید می‌شود. استفاده از فوتوکاتالیست‌ها و نور خورشید روش مطلوبی برای شکافت آب (آب‌کافت) و تولید هیدروژن است. در این روش، آب به عنوان ماده اولیه و نور خورشید به عنوان منبع انرژی به‌کار می‌رود. تولید فوتوالکتروشیمیایی هیدروژن به فوتوکاتالیستی نیاز دارد که به‌طور همزمان دارای ویژگی‌های زیر باشد:

• دارای شکاف انرژی (Band Gap) مناسب باشد.

• انرژی نوار رسانانش و نوار ظرفیت آن، پتانسیل کاهش و اکسایش آب / هیدروژن و آب / اکسیژن را داشته باشد (سطح پایین نوار رسانانش باید منفی‌تر از پتانسیل کاهش $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ و سطح بالای نوار ظرفیت باید مثبت‌تر از پتانسیل اکسایش $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ باشد).

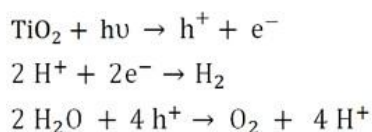
- انتقال بار در سطح مشترک مایع و کاتالیست به‌سرعت انجام شود.
- سطح آن از نظر شیمیایی در محیط آبی و تحت تابش پایدار باشد.

با توجه به ویژگی‌های فوق، تیتانیوم دی‌اکسید مناسب‌ترین فوتوکاتالیست برای شکافت آب است [۲،۳]. تولید فوتوالکتروشیمیایی هیدروژن ابتدا توسط فوجی شیما و هوندا در سال ۱۹۷۲ معرفی شد. آنها از تیتانیوم دی‌اکسید به‌عنوان آند و از الکتروود پلاتین به‌عنوان کاتد (الکتروود شمارشگر یا counter electrode) استفاده کردند. در حقیقت، زمانی که تیتانیوم دی‌اکسید تحت تأثیر نور قرار می‌گیرد، ضمن جذب انرژی، جفت الکترون-حفره در آن به وجود می‌آید. الکترون‌های تولید شده در الکتروود مقابل سبب کاهش آب به هیدروژن می‌شوند و حفره‌ها آب را به اکسیژن اکسید می‌کنند (شکل ۱).

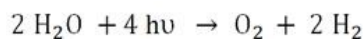


شکل ۱- پیل فوتوالکتروشیمیایی (اثر فوجی شیما- هوندا)

روابط زیر، مراحل شکافت آب را نشان می‌دهد [۴]. در فرایند شکافت آب، مشابه فتوسنتز در گیاهان، انرژی فوتون‌ها به انرژی شیمیایی تبدیل می‌شود. به همین دلیل، این فرایند فتوسنتز مصنوعی (Artificial Photosynthesis) نامیده می‌شود [۳].



(شمای ۱)



2-1-2-تخریب آلودگی‌ها

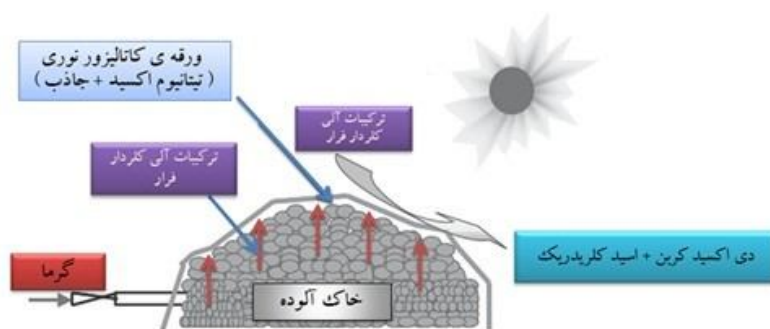
آلودگی‌های محیطی، مشکل عمده جوامع مدرن است. فعالیت‌های صنعتی، نظامی و کارهای روزانه، مقدار زیادی آلاینده آلی و غیرآلی در آب، خاک و هوا منتشر می‌کند. این آلاینده‌ها می‌توانند مشکلات زیادی از قبیل انواع بیماری‌های تنفسی، تغییرات آب و هوایی، گرم شدن زمین و نقصان لایه ازن را در پی داشته باشند [۵، ۶]. حذف آلودگی‌ها با استفاده از فوتوکاتالیست‌ها به دلایل زیر بر سایر روش‌ها ارجحیت دارد [۷]:

- مواد ارزان قیمت به عنوان فوتوکاتالیست استفاده می‌شود .
- واکنش‌ها سریع و در شرایط ملایم (دما و فشار محیط) قابل انجام هستند .
- می‌توان طیف وسیعی از آلودگی‌های آلی را به آب و دی‌اکسید کربن تبدیل کرد .
- در این روش، از نور خورشید و اکسیدان غیرسمی اکسیژن استفاده می‌شود و هیچ واکنش گر شیمیایی و واکنش جانبی نیاز نیست .

1-2-1-تصفیه خاک

ترکیبات آلی فرار کلردار (Volatile Chlorinated Organic Compounds, VOCs) از جمله تری کلرواتیلن و تتراکلرواتیلن به‌طور گسترده در صنایع خشک‌شویی و به‌عنوان حلال در شستن نیمه‌رساناها به کار می‌روند و سبب آلودگی آب‌های

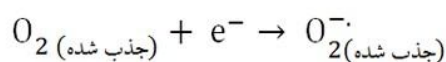
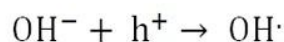
زیرزمینی و خاک می‌شوند. این آلاینده‌ها سرطان‌زا هستند. روش‌های معمول برای حذف این آلودگی‌ها، از جمله جایگزینی خاک آلوده با خاک غیرآلوده و یا گرم کردن خاک برای تبخیر این آلودگی‌ها، دردسرساز است و به‌طور کامل سبب پاک‌سازی خاک نمی‌شود. می‌توان از نانوکاتالیست‌های ورقه‌ای برای تصفیه خاک با استفاده از نور خورشید استفاده کرد. روش کار به این صورت است که خاک آلوده را انباشته کرده و روی آن را با ورقه‌ای از پودر تیتانیوم دی‌اکسید جذب شده روی کربن فعال می‌پوشانند. پس از گرم شدن خاک، آلاینده‌ها تبخیر می‌شوند و توسط کربن فعال جذب شده و تیتانیوم دی‌اکسید، آنها را کاملاً تجزیه می‌کند (شکل ۲) [۴]. ترکیبات آلی کلردار اولین آلودگی‌های آلی نابود شده توسط نانوکاتالیست‌ها بوده‌اند [۸].



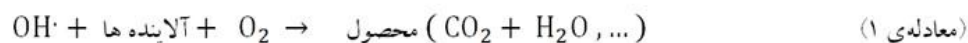
شکل ۲- تصفیه خاک آلوده با استفاده از نور خورشید و فوتوکاتالیست.

1-2-2- تصفیه هوا

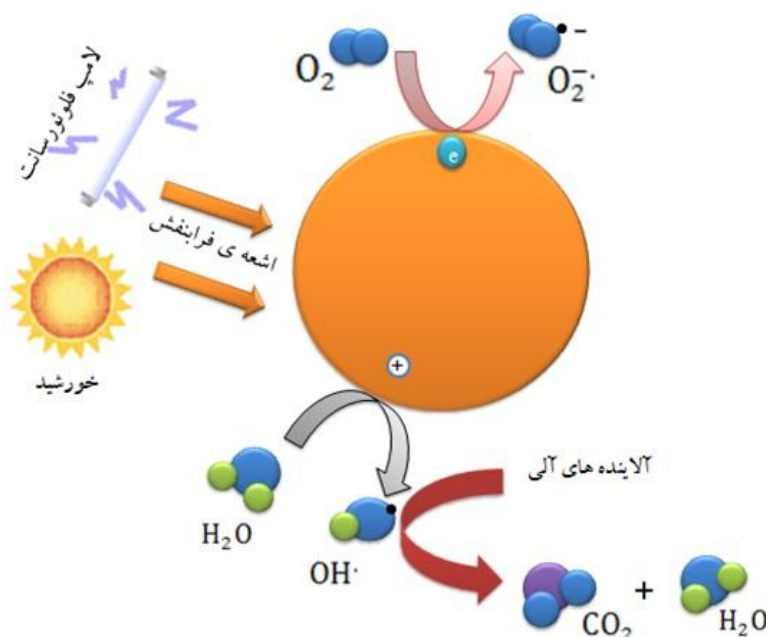
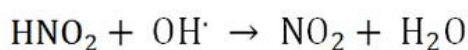
بهبود کیفیت هوای اتاق بسیار حائز اهمیت است، چرا که نقش مهمی در سلامتی انسان دارد. از متداول‌ترین روش‌های کنترل آلودگی هوا می‌توان به کنترل منبع آلودگی، افزایش سرعت مبادله هوا، و استفاده از آلاینده‌های معلق در آن اشاره کرد. هر کدام از این روش‌ها معایبی دارند. برای نمونه، کنترل منبع آلودگی در بسیاری از مکان‌ها دشوار است و افزایش تبادل هوا ممکن است سبب انتقال بیشتر آلودگی از محیط بیرون به اتاق شود. از سوی دیگر، اغلب برای حذف آلاینده‌های معلق در هوا، از مواد جاذب سطحی مانند کربن فعال و یا انواع فیلترها استفاده می‌شود. این جاذب‌ها آلودگی‌ها را حذف نمی‌کنند، بلکه از فازی به فاز دیگر منتقل می‌کنند (یعنی صرفاً آنها را جمع‌آوری می‌کنند). اما جاذب‌های پایه فوتوکاتالیستی، بوهای نامطبوع و آلودگی‌های جذب شده را تخریب می‌کنند [۸]. این مواد می‌توانند باکتری‌های موجود در هوای اتاق را نیز حذف کنند و به همین دلیل برای استفاده در بیمارستان‌ها، مراکز نگهداری سالمندان و مدارس بسیار کارآمد هستند [۶]. اکسیدهای نیتروژن (NO_2) و (NO) و ترکیبات آلی فرار، از مهمترین آلاینده‌های محیطی به‌شمار می‌روند که با اکسایش فوتوکاتالیستی (Photocatalytic Oxidation, PCO) قابل حذف هستند. معادلات زیر شمایی از مراحل ایجاد رادیکال هیدروکسیل (OH^\cdot) را نشان می‌دهد. این رادیکال موجب اکسایش آلاینده‌های آلی فرار به دی‌اکسید کربن و آب می‌شود.



رادیکال هیدروکسیل که از اکسایش آب یا آنیون هیدروکسیل جذب شده روی سطح فوتوکاتالیست به دست می آید، طبق معادله زیر آلودگی ها را تخریب می کند (شکل ۳ را ببینید). رادیکال آنیونی سوپراکسید ($\cdot\text{O}_2^-$) نیز اکسنده فعالی است و می تواند مواد آلی را اکسید کند. علاوه بر این، حضور اکسیژن از بازترکیب الکترون و حفره جلوگیری می کند [۱۰].



از سوی دیگر، طبق روابط زیر، نیتروژن اکسید (NO) جذب شده روی سطح تیتانیوم دی اکسید، با رادیکال هیدروکسیل واکنش داده و ضمن تشکیل حدواسط اسید نیتروزو (HNO_2) و نیتروژن دی اکسید (NO_2)، در نهایت به نیتریک اسید تبدیل می شود. از آنجایی که نیتریک اسید در آب محلول است، به آسانی با آب باران شسته می شود [۸،۵].



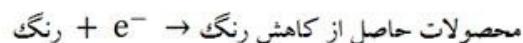
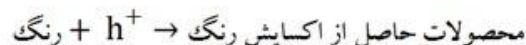
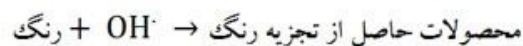
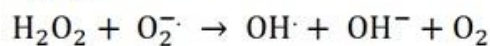
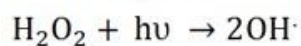
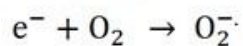
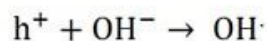
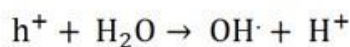
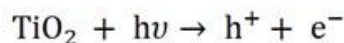
شکل ۳- تبدیل آلودگی های آلی به آب و دی اکسید کربن در حضور فوتوکاتالیست TiO_2

3-2-1- تصفیه آب و پسابها

در دسترس بودن آب آشامیدنی سالم اهمیت زیادی برای حیات و کیفیت زندگی بشر دارد. اما اغلب منابع آب به دلیل رشد جمعیت، سو مصرف، و ورود آلاینده ها به آنها، رو به کاهش هستند. ۸۸۴ میلیون نفر در جهان به منابع آبی دسترسی ندارند و بسیاری دیگر مجبورند از منابع آبی با خواص میکروبیولوژیکی غیرسالم استفاده کنند. از پیامدهای این مساله، فراگیر شدن بیماری هایی مانند حصبه، وبا و مرگ ۲،۲ میلیون نفر در هر سال است [۱۱]. در سال ۱۹۷۷، بارد و فرانک توانستند با استفاده از فوتوکاتالیست تیتانیوم دی اکسید، غلظت یون سیانید (CN^-) در آب را کاهش دهند [۱۲]. در روزهای اول استفاده از تیتانیوم دی اکسید برای فرایندهای تصفیه آب، از فرم پودری این ماده به صورت سوسپانسیون در مایع استفاده می شد که کارکردن با چنین

سیستمی بسیار دشوار بود؛ زیرا پس از انجام فرایند تخریب، عملیات جمع‌آوری پودرهای معلق کاتالیست، بسیار زمان‌بر و پرهزینه بود. امروزه رآکتورهای طراحی می‌شوند که تیتانیوم دی‌اکسید را روی شیشه، سرامیک و یا فلز تثبیت می‌کنند، و فاضلاب‌ها از روی این مواد پوشیده شده با تیتانیوم دی‌اکسید عبور داده می‌شوند [۷]. فوتوکاتالیست‌ها برای حذف انواع آلودگی‌های آلی، میکروارگانیزم‌ها، آفت‌کش‌ها، رنگ‌ها، مولکول‌های غیرآلی و فلزاتی مانند جیوه و کروم از پساب‌های خروجی کارخانه‌ها، فاضلاب‌ها و آب‌های محیطی، آب‌های زیرزمینی و رودخانه‌ها به کار می‌روند. در ادامه، به مراحل حذف برخی از این آلاینده‌ها اشاره می‌شود. فاضلاب‌های تولید شده در صنعت رنگ‌سازی و نساجی حاوی رنگ‌های تثبیت نشده، به خصوص رنگ‌های آزو هستند. روش‌های معمول برای حذف این رنگ‌ها چندان کارآمد نیستند. بارهای ایجاد شده در سطح فوتوکاتالیست (الکترون و حفره) می‌توانند به صورت مستقیم با آلودگی‌های جذب شده واکنش دهند، اما واکنش با آب محتمل‌تر است، چرا که مولکول‌های آب پرجمعیت‌تر از مولکول‌های آلاینده هستند. الکترون‌های ایجاد شده در اثر تابش نور به فوتوکاتالیست موجب کاهش غلظت این رنگ‌ها می‌شوند و یا با سایر پذیرنده‌های الکترون مانند اکسیژن (که بر روی سطح کاتالیست جذب شده یا در آب محلول هستند) واکنش می‌دهند و آنها را به رادیکال آنیونی سوپراکسید کاهش می‌دهند. این رادیکال‌های آنیونی با یون هیدروژن حاصل از شکافت آب واکنش داده و HO_2^{\cdot} ایجاد می‌کند و در نهایت این ترکیب به هیدروژن پراکسید تبدیل می‌شود. تجزیه هیدروژن پراکسید، رادیکال هیدروکسیل ایجاد می‌کند. حفره‌های ایجاد شده نیز مواد آلی موجود در این فاضلاب‌ها را اکسید می‌کنند و یا با یون هیدروکسید یا آب واکنش داده و رادیکال هیدروکسیل می‌دهند. این رادیکال نیز یک اکسنده قوی است و اکثر رنگ‌های آزو را اکسید می‌کند [۱۳، ۱۴] (معادلات زیر را ببینید).

(شمای ۴)



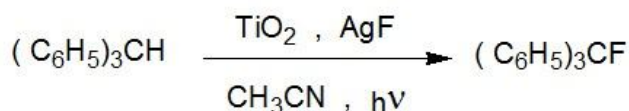
به دلیل استفاده وسیع از کروم (Cr) در صنایع آبکاری، دباغی چرم و رنگ‌سازی، آلودگی‌های کرومی در آب توزیع می‌شوند. کروم شش ظرفیتی می‌تواند موجب سرطان دستگاه گوارش و شش‌ها شود و صد بار سمی‌تر از کروم سه ظرفیتی است. الکترون‌های تولید شده پس از تابش تیتانیوم دی‌اکسید، یون‌های Cr(VI) را به Cr(III) کاهش می‌دهند که تصفیه آنها می‌تواند آسان‌تر انجام شود [۱۵].

از سال ۱۹۵۰، آفت‌کش‌ها در آب گزارش شدند. این آلودگی‌ها غیرقابل تجزیه به روش زیستی هستند. آفت‌کش‌ها دارای نیتروژن، فسفر، کلر و سولفور هستند که باید به مشتقات بی‌ضرر، دی‌اکسید کربن و آب تبدیل شوند. این عناصر در فرآیند مینرالیزاسیون (mineralization) به کمک تجزیه با فوتوکاتالیست‌ها، به فسفریک اسید، یون‌های نیترات، آمونیوم و سولفات تبدیل می‌شوند. ترکیبات دارویی و داروهای دفع شده از بدن حیوانات و انسان، فعالیت‌های صنعتی و زباله‌های بیمارستانی، موجب آلوده شدن آب و آبیان می‌شوند. انواع گسترده‌ای از ترکیبات دارویی از قبیل آنتی‌بیوتیک‌ها، مسکن‌ها و تب‌برها توسط تیتانیوم دی‌اکسید از طریق فعالیت فوتوکاتالیستی تخریب شده‌اند [۸، ۱۶].

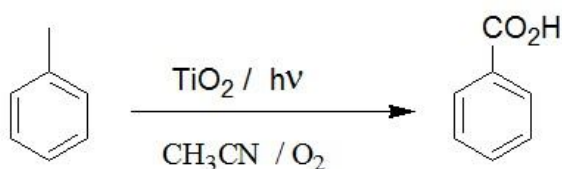
3-1- استفاده در تهیه ترکیبات آلی

امروزه استفاده از نور خورشید به‌عنوان انرژی مورد نیاز برای شروع واکنش‌های شیمیایی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. تهیه ترکیبات آلی با استفاده از واکنش‌های نوری می‌تواند توسط واکنش‌های اکسایش، شکست اکسایشی، کاهش، ایزومریزاسیون، جانشینی و پلیمریزاسیون انجام شود. در ادامه، چندین مورد از استفاده فوتوکاتالیست‌ها در تهیه ترکیبات آلی مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد [۱۲، ۱۷].

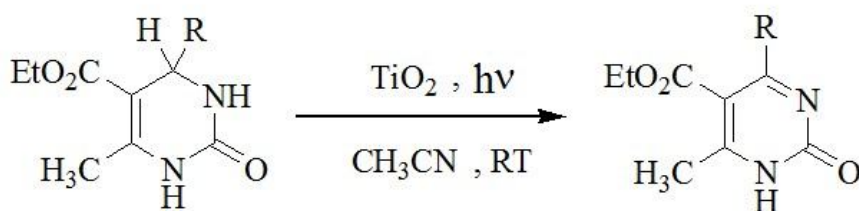
۱. فعال کردن پیوند کربن-هیدروژن در آلکان‌ها :



۲. اکسایش استخلاف‌های حلقه بنزن (در شیمی آلی و بیوشیمی، استخلاف به یک اتم یا گروهی از اتم‌ها اطلاق می‌شود که یک یا چند اتم هیدروژن را در زنجیره مادر یک هیدروکربن جایگزین می‌کنند، و تبدیل به بخشی از مولکول جدید به‌دست آمده می‌شوند):



۳. اکسایش دی‌هیدروپیریمیدینون :



4-1- تخریب میکروارگانیزم‌ها

در سال ۱۹۸۵، گزارشی مبنی بر خاصیت باکتری‌کشی تیتانیوم دی‌اکسید توسط ماتسوناگا (Matsunaga) منتشر شد [۱۸]. فوجی شیمیا در سال ۱۹۸۶ از تیتانیوم دی‌اکسید برای کشتن سلول‌های سرطانی استفاده کرد [۱۲]. از آنجایی که استفاده از شیمی‌درمانی و پرتودرمانی، اثرات جانبی بسیاری برای بدن دارد، اثر آنتی‌باکتریال نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید در برابر سلول‌های بدخیم بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۸]. از خاصیت میکروکشی مواد پوشش داده‌شده با تیتانیوم دی‌اکسید، در ساخت

کاشی و سرامیک‌های به کار رفته در بیمارستان‌ها، مدارس و سرویس‌های بهداشتی، تجهیزات پزشکی و وسایل جانبی رایانه از قبیل صفحه کلید و موش‌واره استفاده می‌شود [۱۹،۲۰]. تیتانیوم دی‌اکسید به دو صورت بر روی میکروارگانیزم‌ها اثر می‌گذارد: ضد عفونی کردن مستقیم: فوتوکاتالیست می‌تواند زمانی که در معرض تابش اشعه UV قرار می‌گیرد، به طور مستقیم با سلول‌ها واکنش دهد؛ یعنی جفت الکترون-حفره ایجاد شده بر دیواره سلولی اثر گذاشته و غشای آن را از بین می‌برد. پس از آسیب دیدن غشای سلولی، راه برای حمله اکسایشی به درون سلول باز می‌شود و بدین ترتیب، تنفس سلول در اثر آسیب به سیستم تنفسی متوقف شده و سرانجام سلول می‌میرد ضد عفونی کردن غیر مستقیم: الکترون و حفره ایجاد شده، در آب حل شده و اکسیژن فعال و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌کند. با نفوذ این گونه‌های فعال به درون سلول، چربی‌های سلولی پراکسیده می‌شود و به از دست رفتن فعالیت تنفسی و مرگ میکروارگانیزم منتهی می‌شود [۱۱،۱۹] فوتوکاتالیست‌ها علاوه بر مرگ سلول‌های تشکیل دهنده میکروارگانیزم‌ها، خود سلول را هم تجزیه می‌کنند.

نتیجه‌گیری

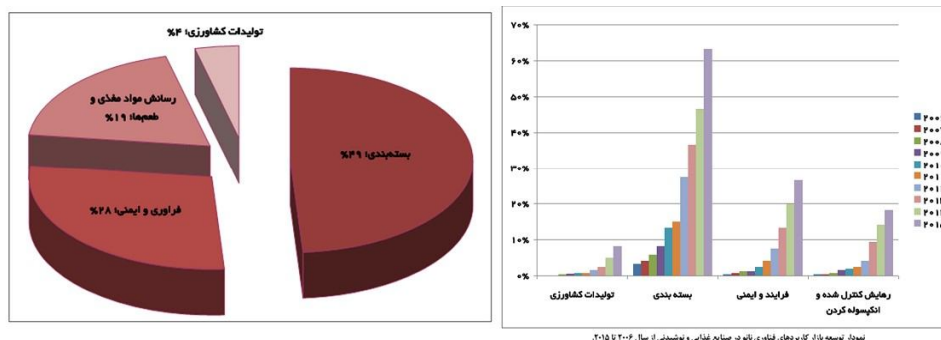
سطح فوتوکاتالیست‌ها قبل و بعد از قرار گرفتن در معرض نور فرودی متفاوت است. در اثر جذب نور با انرژی مساوی و یا بیشتر از شکاف انرژی بین نوار رسانایی و نوار ظرفیت توسط فوتوکاتالیست، زوج الکترون-حفره در آن ایجاد می‌شود. الکترون و حفره یا خود به طور مستقیم وارد واکنش می‌شوند و یا با رطوبت و اکسیژن موجود واکنش داده و گونه‌های فعالی تولید می‌کنند. این گونه‌های فعال واکنش‌های بعدی را پیش می‌برند. در مقایسه با روش‌های اکسایش معمولی، استفاده از خاصیت اکسایش نوری در فوتوکاتالیست‌ها چندین مزیت اصلی دارد: (۱) سهولت انجام واکنش، (۲) عملکرد در دمای ملایم، و (۳) مصرف حداقل انرژی و هزینه. استفاده از فوتوکاتالیست‌ها، زمینه رو به پیشرفتی است، چرا که کاربردهای صنعتی متعددی مانند مینرالیزاسیون آلاینده‌های آلی، تصفیه آب و هوا، تولید سوخت سبز و تهیه ترکیب‌های آلی دارند.

منابع و مراجع

- MacQueen, D. B., Kambe, N., Jenks, T., Garland, R. "Discovery of Photocatalysts for Hydrogen Production", Final Scientific/Technical Report, (2006).
- Kudo, A. "Photocatalyst materials for water splitting", Catalysis Surveys from Asia, Vol. 7, No. 1, pp. 31-38, (2003).
- Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A. "TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 44, No. 12, pp. 8269-8285, (2005).
- Folli, A. "TiO₂ photocatalysis in Portland cement systems: fundamentals of self cleaning effect and air pollution mitigation", A thesis presented for the degree of Doctor of Philosophy at the University of Aberdeen, (2010).
- Kachina, A. "Gas-Phase Photocatalytic Oxidation Of Volatile organic compounds", Thesis for the Degree of Doctor of Science (Technology) to be presented with due permission for public examination and criticism in Auditorium 1383 at Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland on the 28th of March, 2008, at noon
- Benedix, R., Dehn, F., Quaas, J., Orgass, M. "Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials", LACER No. 5, pp. 157-168, (2000).
- Vinu, R., Madras, G. "Environmental remediation by photocatalysis", Journal of the Indian Institute of Science, Vol. 90:2, pp. 189-230, (2010).
- Yu, Q. L., Brouwers, H. J. H. "Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part I: Experimental study", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 92, pp. 454-461, (2009).
- Zhao, J., Yang, X. "Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review", Building and Environment, Vol. 38, pp. 645-654, (2003).

- Byrne, J. A., Fernandez-Ibanez, P. A., Dunlop, P. S. M., Alrousan, D. M. A., Hamilton, J. W. J. "Photocatalytic Enhancement for Solar Disinfection of Water", International Journal of Photoenergy, Vol. 2011, Article ID 798051, 12 pages, (2011).
- Carp, O., Huisman, C. L., Reller, A. "Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide", Progress in Solid State Chemistry, Vol. 32, pp. 33-177, (2004).
- Mozia, S., Tomaszewska, Morawski, A. W., "Photocatalytic degradation of azo-dye acid red 18", Desalination, Vol. 180, pp. 449-456, (2005).
- Konstantinou, I. K., Albanis, T. A. "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 49, pp. 1-14, (2004).
- Idrisa, A., Hassana, N., Rashida, R., Ngomsik, A. F. "Kinetic and regeneration studies of photocatalytic magnetic separable beads for chromium (VI) reduction under sunlight", Journal of Hazardous Materials, Vol. 186, pp. 629-635 (2011).
- Kitsiou, V., Filippidis, N., Mantzavinos, D., Poulios, I. "Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solutions", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 86, pp. 27-35, (2009).
- Nasr-Esfahani, M., Montazerzohori, M., Abdi, K. "Photocatalytic Oxidation of Dihydropyrimidinones Using Titanium Dioxide Suspension", Arkivoc, pp. 255-264, (2009).
- Zhang, A. P., Sun, Y. P. "Photocatalytic killing effect of TiO₂ nanoparticles on Ls-174-t human colon carcinoma cells", World Journal of Gastroenterology, Vol. 10, No. 21, pp. 3191-3193, (2004).
- Stamate, M., Lazar, G. "Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Materials", MOCM 13, Vol. 3, (2007).
- Kang, H. Y. "Analysis of the California Nanoindustry Focused on Carbon Nanotubes and TiO₂ Nanomaterials", Department of Toxic Substances Control Pollution Prevention and Green Technology, (2010).
- Al-Rasheed, R. A. "Water Treatment By Heterogeneous Photocatalysis an overview", Presented at 4th SWCC Acquired Experience Symposium held in Jeddah, (2005).

صنعت تولید، فرآوری و بسته‌بندی مواد غذایی، بخش بزرگی از بازارهای تجاری دنیا را به خود اختصاص داده است. در این بین، فناوری نانو مانند بسیاری از صنایع دیگر، تاثیر چشمگیری در توسعه صنعت مواد غذایی دارد. اگرچه کاربردهای فناوری نانو در این حوزه بسیار متنوع است، اما حوزه‌های مهمی که این فناوری می‌تواند نقش کلیدی در آنها ایفا کند به چهار دسته کلی زیر طبقه‌بندی می‌شوند (شکل ۱): (الف) تولیدات کشاورزی؛ (ب) بسته‌بندی مواد غذایی؛ (ج) حفظ یا بهبود مواد مغذی و طعم‌دهنده‌ها؛ و (د) فرآوری و ایمنی مواد غذایی. در بین این چهار حوزه، صنعت بسته‌بندی حجم بیشتری از بازار را به خود اختصاص داده است و کشاورزی، کمترین سهم را در بین این چهار حوزه دارد.



شکل ۱- سهم کاربردی نانوفناوری در بخش‌های مختلف بازار صنایع غذایی.

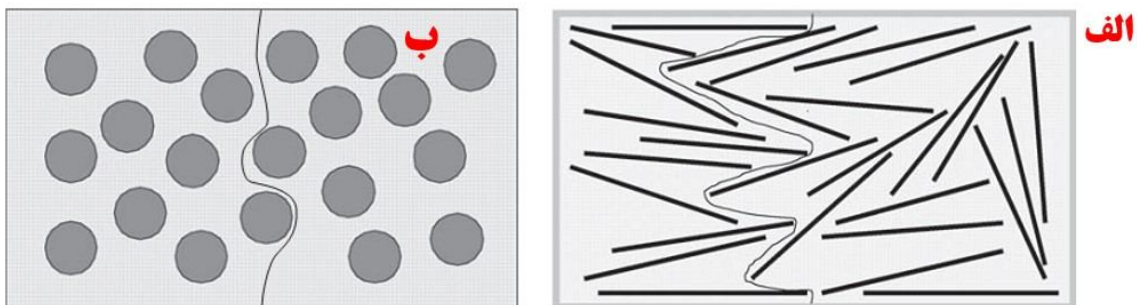
2- نانوفناوری در بسته‌بندی مواد غذایی

حوزه بسته‌بندی مواد غذایی، مهم‌ترین بخش از کاربردهای فناوری نانو به شمار می‌رود. با وجود تنوع گسترده کاربردهای نانوفناوری در حوزه بسته‌بندی مواد غذایی، می‌توان تأثیرات این فناوری بر صنعت بسته‌بندی مواد غذایی را به سه دسته کلی زیر تقسیم‌بندی کرد. دسته اول، کاربردهایی هستند که در آنها از فناوری نانو برای بهبود خواص بسته‌بندی (شامل خواص مکانیکی، گرمایی، خواص سدی و غیره در بسته‌بندی) استفاده می‌شود. دسته دوم از این کاربردها، مربوط به بسته‌بندی‌های فعال (Active) و دسته سوم مربوط به بسته‌بندی‌های هوشمند (Intelligent) است. در ادامه، به معرفی هر کدام از این بسته‌بندی‌ها پرداخته خواهد شد.

3- بهبود خواص بسته‌بندی‌های مواد غذایی با کمک فناوری نانو

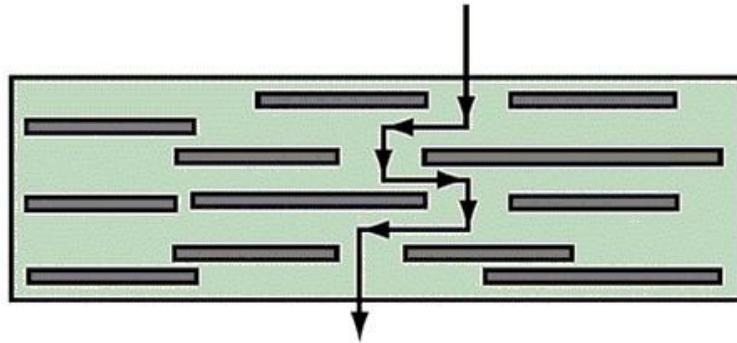
با توجه به قیمت پایین پلیمرها، امروزه در بسته‌بندی بسیاری از مواد غذایی به جای استفاده از شیشه و فلزات، از این مواد استفاده می‌شود. با این وجود، بسیاری از خواص پلیمرها هنوز مطلوب نیستند و باید برای دستیابی به ماندگاری بیشتر مواد غذایی، اصلاح و بهینه شوند. استفاده از نانومواد افزودنی (نانوفیلرها) در زمینه پلیمری و ساخت مواد نانوکامپوزیتی می‌تواند بسیاری از خواص پلیمرها را بهبود دهد. برای اطلاعات بیشتر درباره نانوکامپوزیت‌های پلیمری به مقاله «نانوکامپوزیت‌ها، معرفی، خواص و روش تولید» سایت آموزش نانو مراجعه کنید.

یکی از راهکارهای مرسوم برای افزایش ماندگاری مواد غذایی، جلوگیری از نفوذپذیری ترکیباتی مانند اکسیژن است؛ زیرا ورود اکسیژن به داخل مواد غذایی باعث فساد آنها می‌شود. مطالعات نشان می‌دهند که مواد پلیمری در حالت عادی، نفوذپذیری بالایی دارند و اصطلاحاً خواص سدی آنها بسیار ضعیف است. ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری می‌تواند به‌طور قابل توجهی خواص سدی این مواد را بهبود دهد. این موضوع در شکل ۲ نشان داده شده است. نانوکامپوزیت‌ها با طولانی کردن مسیر عبور اکسیژن، میزان شار عبوری اکسیژن به داخل محفظه بسته‌بندی شده را کاهش می‌دهند؛ زیرا نانوفیلرها نسبت به گازها نفوذناپذیرند.



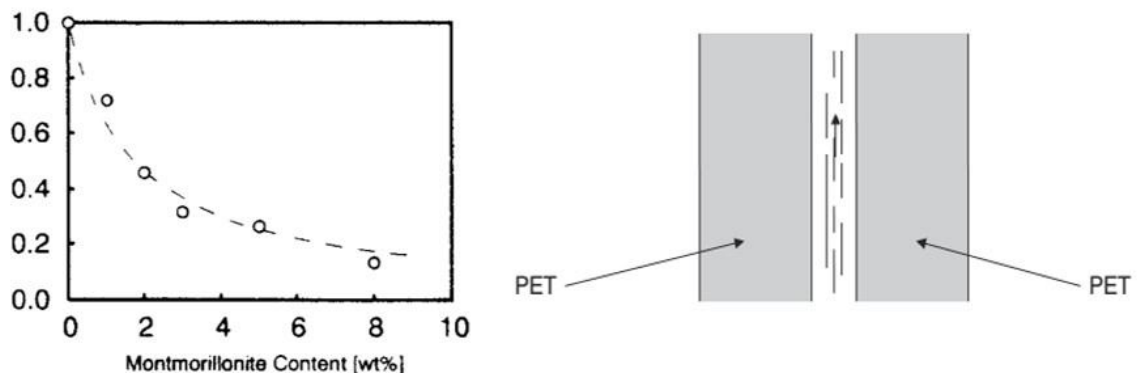
شکل ۲- نمایش خواص سدی نانوکامپوزیت‌ها.

همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، استفاده از نانوکامپوزیت‌های صفحه‌ای با نسبت ابعادی بالاتر، تأثیر بیشتری در مقایسه با فیلرهای ذره‌ای (شکل ب) برای جلوگیری از نفوذ اکسیژن دارند. برای نمونه، در یک نانوکامپوزیت پلیمری برای اینکه ۵۰ درصد نفوذپذیری کاهش یابد، اگر از فیلری با نسبت ابعادی ۲۰ استفاده شود، به ۹ درصد وزنی و اگر از فیلری با نسبت ابعادی ۲۰۰ استفاده شود به یک درصد وزنی فیلر نیاز است. کاهش میزان فیلر با افزایش نسبت ابعادی آن، مشکلات ساخت و آگلومره شدن را به‌طور چشمگیری کاهش می‌دهد. از سوی دیگر، فیلرهای صفحه‌ای شکل، در صورتی بیشترین تأثیر را بر نفوذپذیری اکسیژن دارند که جهت‌گیری آنها عمود بر جهت عبور فلوی اکسیژن (یعنی به موازات ضخامت ورقه‌ها) باشد (شکل ۳). این امر هم نیاز به استفاده از روش‌های خاص تولید دارد.



شکل ۳ - شمایی از قرارگیری نانوفیلرها در زمینه پلیمری برای افزایش تاثیر آنها بر خواص سدی.

نانوذرات رسی به عنوان یکی از فیلرهای ارزان قیمت و دارای نسبت ابعادی بالا برای بهبود خواص سدی پلیمرهای بسته بندی مورد استفاده قرار می گیرند. شکل ۴ نمونه ای از پلیمرهای PET را نشان می دهد که حاوی مقادیری از نانوذرات رس بوده و برای بسته بندی بطری نوشیدنی ها مورد استفاده قرار می گیرد. همانطور که مشاهده می شود، افزایش درصد وزنی ذرات مونت موریلونیت، میزان نفوذپذیری پلیمر PET را نسبت به حالت بدون نانوذرات رس کاهش می دهد .



شکل ۴ - افزودن نانوذرات مونت موریلونیت به پلیمر PET و تأثیر آن بر نفوذپذیری اکسیژن.

امروزه استفاده از پلیمرهای زیست تخریب پذیر برای بسته بندی مواد غذایی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این پلیمرها مشکلات زیست محیطی پلیمرهای تجاری مرسوم را ندارند؛ اما خواص آنها برای کاربرد در صنعت بسته بندی چندان مناسب نیست. ساخت نانوکامپوزیت های مبتنی بر این پلیمرها می تواند خواص آنها برای بسته بندی مواد غذایی را بهبود دهد. برای نمونه، خاصیت مکانیکی ضعیف لیپیدها و خاصیت سدی ضعیف پلی ساکاریدها با کمک نانوکامپوزیت سازی اصلاح می شود. برای نمونه، افزودن ۵ درصد وزنی از نانوذرات مونت موریلونیت می تواند ظرفیت جذب آب نشاسته را ۳۰ درصد کاهش دهد . در بسیاری از موارد، پلیمرهای زیست سازگار و افزودنی های نانومقیاس می توانند به گونه ای تهیه شوند که قابل خوردن باشند. این نانوکامپوزیت ها به شکل فیلم نازک بر روی مواد غذایی مانند پنیر کشیده می شوند. این فیلم های نازک به صورت لایه به لایه با کمک روش پوشش دهی لایه به لایه یا LBL تهیه می شوند .

4- کاربرد فناوری نانو در ساخت بسته بندی های فعال

بسته‌بندی فعال یکی از حوزه‌های مهم بسته‌بندی مواد غذایی است که فناوری نانو در آن، نقش تعیین‌کننده‌ای ایفا می‌کند. بسته‌بندی فعال به این صورت عمل می‌کند که هرگاه تغییرات نامطلوب محیطی رخ دهد، با انجام واکنش مناسب سعی می‌کند اثرات نامطلوب تغییرات به وجود آمده را از بین ببرد. از مهم‌ترین بسته‌بندی‌های فعال می‌توان به موارد زیر اشاره کرد :

* **بسته‌بندی حذف‌کننده اکسیژن**: یکی از مواد مورد توجه در بسته‌بندی فعال، افزودن عواملی موسوم به خورنده‌های اکسیژن (Oxygen Scavenger) است. در این دسته از بسته‌بندی‌ها اگر غلظت اکسیژن در محفظه بالا رود، خود بسته‌بندی اکسیژن موجود در محیط را کاهش می‌دهد. نانوذرات اکسید تیتانیوم با دارا بودن خاصیت فوتوکاتالیستی قادرند اکسیژن موجود در محیط را کاهش دهند .

* **بسته‌بندی آب‌گریز**: کاهش میزان آب موجود در بسته‌بندی برای جلوگیری از فساد مواد غذایی امری ضروری است. به کمک نانوذرات سیلیکا می‌توان سطح بسته‌بندی را آب‌گریز کرد و از این طریق، از نفوذ آب به درون بسته‌بندی جلوگیری به عمل آورد .

* **بسته‌بندی تنظیم‌کننده دما**: سیلیکات کلسیم نانومتخلخل همراه با مواد تغییردهنده فاز (phase change materials) یا PCMs مانند پارافین می‌توانند اثر منفی افزایش دمای بیرونی بسته‌بندی را کاهش داده و فساد مواد غذایی را به تأخیر بیندازند .

* **بسته‌بندی خودترمیم‌شونده**: نانومواد در پاسخ به تنش و ایجاد پارگی در بسته‌بندی، با انتقال نانوذرات به محل پارگی و ترمیم پیوندها موجب جلوگیری از گسست بسته‌بندی می‌شوند .

* **بسته‌بندی آنتی‌باکتریال**: استفاده از مواد آنتی‌باکتریال در بسته‌بندی‌ها می‌تواند باکتری‌ها را نابود کرده و ماندگاری مواد غذایی را افزایش دهد. نانومواد متعددی با خاصیت آنتی‌باکتریال وجود دارند. نانوذرات نقره معروف‌ترین این مواد است. شکل ۵ تاثیر نانوذرات نقره را بر ماندگاری مواد غذایی نشان می‌دهد. نقره از دیرباز برای کاربرد آنتی‌باکتریال مورد استفاده قرار می‌گرفت اما نانوذرات نقره به دلیل سطح ویژه بزرگ خود، فعالیت آنتی‌باکتریال بیشتری دارند. نانوذرات نقره با تولید یون نقره و نفوذ این یون به درون ساختار باکتری موجب از بین رفتن باکتری‌ها می‌شوند. لازم به ذکر است که گزارش‌هایی نیز درباره مضرات نانوذرات نقره وجود دارد به طوری که مقدار مورد نیاز از این ماده برای ایجاد خاصیت مناسب آنتی‌باکتریال در بسته‌بندی مواد غذایی، بیش از حد مجاز اعلام شده است .



شکل ۵- مقایسه فساد مواد غذایی در یک بسته‌بندی حاوی نانوذرات نقره با یک بسته‌بندی فاقد این نانوذرات.

علاوه بر نانوذرات نقره، نانوذرات اکسیدی دیگر مانند اکسید تیتانیوم و اکسید روی نیز می‌توانند به دلیل دارا بودن خاصیت فوتوکاتالیستی، باکتری‌های مضر را حذف کنند. در مواد فوتوکاتالیست با برخورد نور ماوراءبنفش و تولید جفت الکترون-حفره، رادیکال‌های اکسیژن فعال تشکیل می‌شوند و به باکتری‌ها حمله می‌کنند. به دلیل نوع ترکیب شیمیایی این مواد به نظر می‌رسد مضرات این نانوذرات کمتر از نانوذرات نقره باشد. البته باید تاکید شود که خاصیت فوتوکاتالیستی این مواد به دلیل گاف بزرگ

انرژی، فقط در ناحیه فرابنفش فعال می‌شود و در بسیاری مواقع، نور ماوراءبنفش در محیط وجود ندارد. از سوی دیگر، تاباندن مصنوعی نور ماوراءبنفش می‌تواند موجب فساد مواد غذایی شود. به همین دلیل، لازم است راهکارهایی برای فعال کردن این مواد در ناحیه نور مرئی توسعه یابند. از مهم‌ترین این راهکارها می‌توان به دوپینگ نانوذرات اکسید تیتانیوم با عناصر مناسب و حساس‌سازی با رنگدانه‌ها اشاره کرد. برای اطلاعات بیشتر به مقاله «تکمیل ضد میکروبی منسوجات با استفاده از نانومواد (بخش دوم)» (و مقاله «کاربرد فناوری نانو در تکمیل خودتمیزشونده منسوجات (بخش دوم)» (سایت آموزش نانو مراجعه کنید). با توجه به سمی بودن بسیاری از نانومواد آنتی باکتریال، جایگزینی آنها با نانومواد دیگر ضروری است. تعدادی از نانومواد زیستی نیز دارای خاصیت آنتی باکتریال هستند. کیتوسان یکی از این مواد است. این مواد به‌طور کلی خاصیت آنتی باکتریال ضعیف‌تری دارند ولی مشکل سمیت در آنها وجود ندارد.

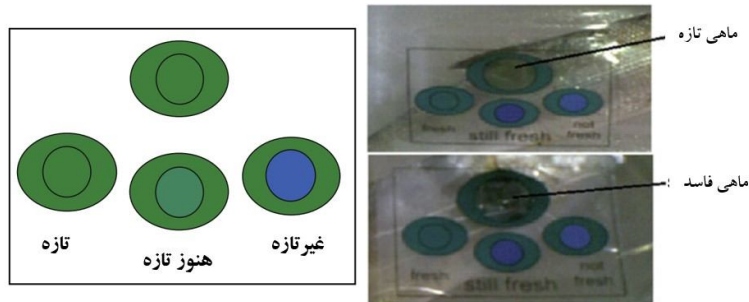
* بسته‌بندی جاذب نور ماوراءبنفش: اشعه ماوراءبنفش می‌تواند منجر به انجام برخی واکنش‌های ناخواسته شود و فساد مواد غذایی را در پی داشته باشد. از آنجایی که گاف انرژی نانوساختارهای اکسید تیتانیوم و اکسید روی در محدوده ماوراءبنفش قرار دارند می‌توانند این اشعه مضر را حذف کنند. این نانوساختارها به شکل‌های مختلفی قابل استفاده هستند؛ اما دو شکل نانوذره و نانوپوشش آنها کاربرد گسترده‌ای دارند. نانوذره در فرم نانوکامپوزیت در بسته‌بندی پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرد و نانوپوشش بر روی موادی مثل شیشه پوشش داده می‌شود.

5- کاربرد فناوری نانو در ساخت بسته‌بندی‌های هوشمند

بسته‌بندی هوشمند (smart) یا (intelligent) به بسته‌بندی‌هایی گفته می‌شود که در آن از یک برچسب (Label) یا نشانگر (Indicator) استفاده می‌شود و نقش این برچسب، تغییر رنگ در پاسخ به تغییرات محیطی است. یکی از کاربردهای بسته‌بندی هوشمند، شناسایی وجود اکسیژن در محیط داخلی بسته‌بندی به کمک نانوذرات اکسید تیتانیوم و رنگدانه است. این بسته‌بندی‌ها در پاسخ به وجود اکسیژن تغییر رنگ می‌دهند. نمونه‌ای از این بسته‌بندی‌ها در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۶ - بسته‌بندی فعال گوشت که در آن، برچسب با تغییر رنگ وجود اکسیژن را اطلاع می‌دهد. این بسته‌بندی با افزودن TiO_2 و رنگدانه به پلیمر ساخته شده است. نوع دیگری از بسته‌بندی‌های هوشمند، استفاده از نشانگر تازگی (freshness) و فساد مواد غذایی است. در اثر فساد مواد غذایی، بسته به نوع و ترکیب آنها، گازهای مختلفی تولید می‌شوند که برای ردیابی آنها می‌توان نشانگرهای ویژه‌ای مبتنی بر فناوری نانو ساخت. نشانگرهای تغییر pH نیز می‌تواند برای شناسایی فساد مواد غذایی بکار روند. نشانگرهایی که پاتوژن‌ها را شناسایی می‌کنند، دسته دیگری از نشانگرها هستند. برای نمونه، در اثر وجود آمین‌های حاصل از فساد مواد غذایی، لایه نازک پلی‌آنیلین تغییر رنگ می‌دهد. این مورد در ماهی به‌خوبی مشاهده شده است. شکل ۷ تغییر رنگ این نوع بسته‌بندی فعال را در اثر فساد مواد غذایی نشان می‌دهد. رنگ سبز در این بسته‌بندی نشانگر سالم بودن ماهی و رنگ آبی نشانگر فساد آن است.

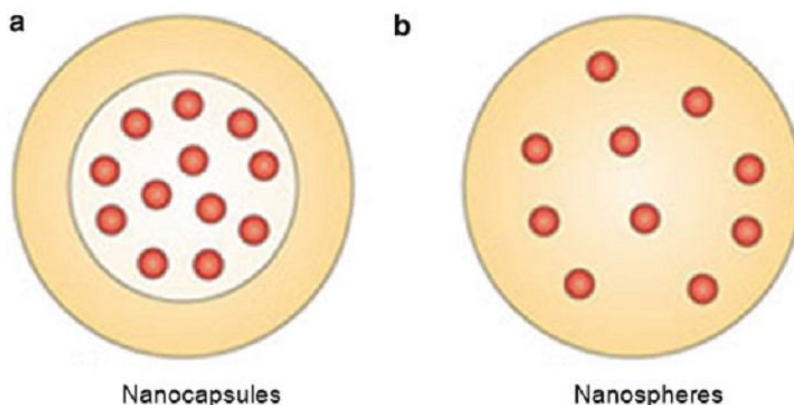


شکل ۷ - تغییر رنگ یک نشانگر فساد غذایی؛ رنگ آبی نشانگر فساد مواد غذایی است.

به آرایه‌ای از نانوحسگرها که در قالب یک مجموعه مورد استفاده قرار می‌گیرند، بینی الکترونیک (electronic nose) گفته می‌شود. هر کدام از نانوحسگرهای مورد استفاده در این بینی، برای شناسایی یکی از مواد موجود در صنایع غذایی بکار می‌روند. بینی الکترونیک در صورت تجاری شدن می‌تواند مزایای کاربردی زیادی در صنعت مواد غذایی داشته باشد.

6- کاربردهای فناوری نانو در بخش‌های صنعتی دیگر

بسیاری از مواد غذایی موجود در طبیعت، نانوساختار هستند. برای نمونه، شیر یک کلویید با اجزای نانومتری است. با این حال، نانوحامل‌های تولید شده به صورت سنتزی نیز در صنعت غذایی از اهمیت بسزایی برخوردار هستند. با کمک نانوحامل‌ها می‌توان پروتئین‌ها، ویتامین‌ها، مواد پروبیوتیک و پری‌بیوتیک را به بافت مورد نظر در بدن منتقل کرد. نحوه عملکرد نانوحامل‌ها مشابه کاربرد آنها در دارورسانی هدفمند است. انتقال انواع مواد غذایی آبدوست و آبگریز و نیز مواد غذایی که تحت pH بدن دچار تغییر می‌شوند، توسط نانوحامل‌ها امکان‌پذیر است. شکل ۸ شمایی از دو نوع حامل مواد غذایی را نشان می‌دهد. یکی از این نانوحامل‌ها، نانوکپسول و دیگری نانوکره است. لیپوزوم‌ها و مایسل‌ها دو نوع دیگر از حامل‌ها هستند. برای اطلاعات بیشتر به مقالات حوزه کاربرد پزشکی سایت آموزش نانو مراجعه کنید.



شکل ۸ - شمایی از انواع نانوحامل‌ها: (الف) نانوکپسول؛ و (ب) نانوکره.

بسیاری از مواد غذایی برای انسان مفید است اما توسط اسید معده از بین می‌روند. می‌توان این مواد مغذی را به کمک نانوحامل‌ها از تخریب توسط اسید معده حفظ کرد و به بافت مورد نظر در بدن رساند. از سوی دیگر، برخی از مواد غذایی طعم یا بوی نامطبوعی دارند و می‌توان به کمک نانوحامل‌ها آنها را کپسوله و بوی بد آنها را از بین برد. مزیت دیگر این حامل‌ها، رهاسازی کنترل شده مواد غذایی است. از طرف دیگر، کاهش ابعاد ماده غذایی در تا مقیاس نانومتری موجب افزایش فراهمی زیستی (bioavailability) آنها می‌شود.

در حوزه کشاورزی، استفاده از آفت‌کش‌های نانومتری که مشکلات آفت‌کش‌های شیمیایی معمول را ندارند، یکی از مزایای نانوفناوری در حوزه کشاورزی است. یکی از مشکلات کودهای متداول، شستشوی کودها قبل از جذب شدن توسط گیاه است، اما با نانوکپسوله کردن کودها، این مواد به‌طور تدریجی آزاد می‌شود و گیاه قادر به جذب تدریجی آن خواهد بود.

7- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این مقاله، کاربردهای مختلف فناوری نانو در صنعت غذا معرفی شدند. گفته شد که با وجود تنوع گسترده کاربردهای نانوفناوری در حوزه بسته‌بندی مواد غذایی، می‌توان تأثیرات این فناوری بر صنعت بسته‌بندی مواد غذایی را به سه دسته کلی زیر تقسیم‌بندی کرد. دسته اول، کاربردهایی هستند که در آنها از فناوری نانو برای بهبود خواص مکانیکی، گرمایی و خواص سدی بسته‌بندی استفاده می‌شود. دسته دوم از این کاربردها، مربوط به بسته‌بندی‌های فعال و دسته سوم مربوط به بسته‌بندی‌های هوشمند است. برای ساخت هر کدام از این بسته‌بندی‌ها، از نانوذرات خاصی استفاده می‌شود. از مهم‌ترین بسته‌بندی‌های فعال می‌توان به بسته‌بندی حذف‌کننده اکسیژن، بسته‌بندی آب‌گریز، بسته‌بندی تنظیم‌کننده دما، بسته‌بندی خودترمیم‌شونده، بسته‌بندی آنتی‌باکتریال، و بسته‌بندی جاذب نور ماوراءبنفش اشاره کرد. در ساخت بسته‌بندی‌های هوشمند نیز از موادی مانند اکسید تیتانیوم و رنگدانه‌ها استفاده می‌شود تا بتوانند در برابر تغییرات شرایط محیطی مانند فساد مواد غذایی، تغییر رنگ داده و مصرف‌کننده را از کیفیت محصول آگاه کنند.

منابع و مراجع

- [1] Lagarón, José-María, ed. Multifunctional and nanoreinforced polymers for food packaging. Elsevier, 2011.
- [2] Sekhon, Bhupinder S. "Food nanotechnology—an overview." Nanotechnology, science and applications 3.1 (2010): 1-15.
- [3] Rai, Mahendra, et al., eds. Nanotechnologies in food and agriculture. Cham/Heidelberg/New York/Dordrecht/London: Springer, 2015.
- [4] Weiss, Jochen, Paul Takhistov, and D. Julian McClements. "Functional materials in food nanotechnology." Journal of food science 71.9 (2006): R107-R116.
- [5] Gontard, Nathalie, et al. "Nanotechnologies for Active and Intelligent Food Packaging: Opportunities and Risks." Nanotechnology in Agriculture and Food Science (2017).

مقدمه

اگرچه سهم هر کدام از عوامل تأثیرگذار بر تغییرات شرایط آب‌وهوایی نامشخص است، اما بی‌شک انتشار گازهای گلخانه‌ای یکی از مهم‌ترین آنها به شمار می‌رود. در سال‌های اخیر نیز افزایش فعالیت‌های انسانی موجب تولید و انتشار هرچه بیشتر این قبیل گازها شده است. یکی از راه‌های جذب و جدا کردن کربن، حذف گازهای گلخانه‌ای از خروجی کارخانه‌های صنعتی و ذخیره‌سازی آنها در مخازن امن است. انتشار گاز دی‌اکسید کربن از خاک نیز اثرات نامطلوبی بر چرخه جهانی کربن و اکوسیستم دارد. کربن آلی خاک (SOC) بزرگ‌ترین مخزن کربن محسوب می‌شود و مقدار آن ۲ برابر کربن موجود در اتمسفر است. حفظ یا انتشار کربن آلی خاک، یکی از عوامل مهمی است که روی غلظت دی‌اکسید کربن اتمسفر تأثیر می‌گذارد. ترسیب کربن (Carbon sequestration) در خاک، فرایند آهسته‌ای است اما یک استراتژی طبیعی مؤثر برای تعدیل غلظت دی‌اکسید کربن در اتمسفر محسوب می‌شود. برآوردها حاکی از آن است که تغییرات اندک در کربن آلی خاک، تأثیرات قابل توجهی روی غلظت دی‌اکسید کربن اتمسفر می‌گذارد؛ به طوری که تغییرات ۵ درصدی در میزان SOC، قابلیت تغییر بیش از ۱۶ درصدی دی‌اکسید کربن اتمسفر را دارد. معمولاً خاک‌های کشاورزی، در اثر کشت و کار و شخم‌زدن‌های غیراصولی، مقدار قابل توجهی از کربن آلی خود را از دست می‌دهند. به همین دلیل، تغییر در روش‌های شخم‌زنی، آیش مناسب، بکارگیری گیاهانی با ریشه‌های عمیق، و ترسیب کربن در خاک می‌تواند میزان کربن آلی خاک را افزایش دهد. در این بین، ترسیب کربن به روش‌های مختلفی انجام می‌شود. جدول ۱ چندین مورد از این روش‌ها و مزیت‌ها و محدودیت‌های هر کدام را فهرست کرده است. از بین روش‌های ذکر شده، روشی

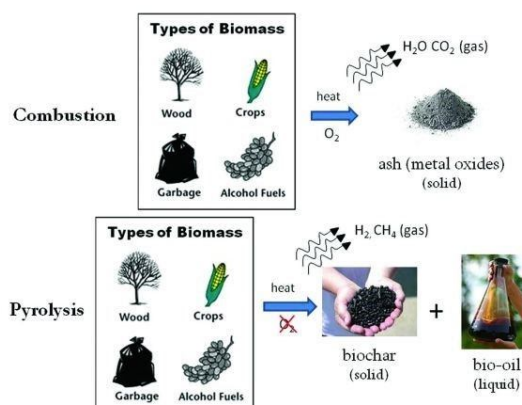
که کربن تولید شده از آن، اثرات بلند مدتی را از خود به جای گذاشته و پایداری قابل ملاحظه‌ای در برابر عوامل شیمیایی و بیولوژیکی داشته باشد، مناسب‌تر است. بیوچار این ویژگی‌ها را دارد و در اثر استفاده، علاوه بر اینکه مواد آلی خاک، افزایش و انتشار دی‌اکسید کربن از خاک کاهش می‌یابد، با بهبود ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک، میزان رشد و عملکرد محصول افزایش خواهد یافت [۱]

جدول ۱- روش‌های مختلف ترسیب کربن و افزایش کربن آلی خاک

ویژگی‌ها	روش‌های ترسیب کربن
روشی ساده اما بازگشت مجدد کربن به اتمسفر در اثر تجزیه گیاه	جذب و ذخیره‌سازی توسط گیاهان
نیاز به زمان طولانی دارد.	کشت بدون شخم و تناوب محصول
روشی ساده اما با اثراتی کوتاه مدت	پوشش محصولات زراعی با ریشه‌های عمیق
پایدار و دارای اثر طولانی‌مدت، نیاز به تحقیقات بیشتر	استفاده از بیوچار
هزینه بسیار بالا و تکنولوژی پیچیده	ترسیب زمین‌شناسی (Geologic sequestration)

2- تولید نانو بیوچار

نانو بیوچار یک ماده غنی از کربن است که در طی فرآیند تجزیه حرارتی (Pyrolysis) و در اثر کربونیزه شدن زیست‌توده (Biomass) به وجود می‌آید. تفاوت تجزیه حرارتی و احتراق (Combustion)، حضور یا عدم حضور اکسیژن است (شکل ۱ را ببینید)

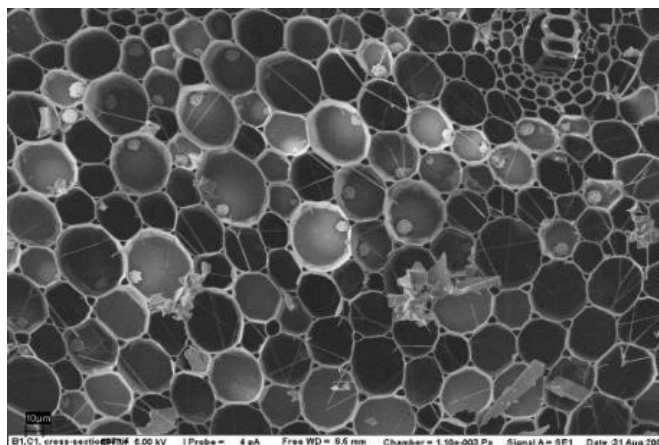


شکل ۱- تفاوت فرآیند احتراق و تجزیه حرارتی.

در فرآیند احتراق و در اثر اعمال دما و اکسیژن، زیست توده می تواند به گازها و دی اکسید کربن، خاکستر ترکیب شده با اکسیدهای فلزی، سیلیکا، و سایر عناصر غیرآلی فرار تبدیل شود. اگر اکسیژن از واکنش حذف شود، تبدیل ترموشیمیایی (Thermochemical) زیست توده انجام می شود و گاز دی اکسید کربن به وجود نمی آید. در این صورت، کربن به شکل یک ماده جامد ظاهر می شود که به آن بیوچار (Biochar) می گویند. از دیگر محصولات که در فرآیند تجزیه حرارتی تولید می شود، می توان به سوخت زیستی مایع (Liquid bio-oil) و گازهای قابل احتراق (Syngas) مانند هیدروژن، متان و سایر گازهای هیدروکربنی اشاره کرد. به طور کلی، تجزیه حرارتی به دو حالت سریع و آهسته انجام می شود و بستگی به میزان حرارت اعمال شده به زیست توده دارد. اگر میزان حرارت اعمال شده کمتر از ۱۰۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه باشد، تجزیه حرارتی به صورت آهسته انجام می شود و بیوچار و Syngas ها، محصولات نهایی واکنش خواهند بود. تجزیه حرارتی سریع معمولاً در حضور حرارت های بیش از ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه پیش می رود و در این حالت، سوخت های زیستی نیز تولید می شوند [۲].

3- ویژگی های ساختاری نانوبیوچار

بیوچار از هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه شکل می گیرد و در آن، ۶ اتم کربن به شکل حلقوی با یکدیگر پیوند می دهند. وجود چنین ساختار آروماتیکی موجب پایداری بیوچار در برابر تغییرات بیولوژیکی و شیمیایی است. بیوچار علاوه بر کربن، از عناصر دیگری مانند هیدروژن و اکسیژن نیز تشکیل می شود. بسته به نوع ماده اولیه مورد استفاده برای تولید بیوچار، مواد معدنی مختلفی نظیر نیتروژن، فسفر و گوگرد نیز می تواند در آن وجود داشته باشد. این ماده کربنی دارای گروه های عاملی فراوانی مانند هیدروکسیل، کتون، استر، آلدهید، آمینو، نیترو و کربوکسیل است. از سوی دیگر، بیوچارها دارای مقادیر قابل توجهی از اسیدهای آلی هیومیک و فولویک هستند. بسته به ترکیب و سطح ناهمگن بیوچارها، این مواد ممکن است ویژگی های آب دوستی یا آبگریزی از خود نشان دهند و خصوصیات بازی یا اسیدی داشته باشد. به همین دلیل، بیوچارها توانایی ترکیب با مواد آلی و غیرآلی را دارند. در تبدیل زیست توده گیاهی به نانوبیوچار، ساختار ذاتی و داخلی (Phytotomy) گیاه حفظ می شود و این امر بسیار حائز اهمیت است، زیرا سیستم آوندی گیاهان، نظم خاصی دارد و از دیواره های سلولی محکمی تشکیل شده است که بیوچار نهایی آن را به ارث می برد (شکل ۲ را ببینید).



شکل ۲- تصویر SEM از ساختار داخلی یک نانوبیوچار که از زیست توده گیاهی تولید شده است.

در نانوبیوچار اندازه تخلخل ها به سه دسته تقسیم بندی می شود: (۱) تخلخل های ماکرومتری (Macropores) با قطر بیش از ۵۰ نانومتر، (۲) تخلخل های مزومتری (Mesopores) با قطری بین ۲ تا ۵۰ نانومتر، و (۳) تخلخل های میکرومتری (Micropores) با قطری کمتر از ۲ نانومتر. در حالت کلی، تخلخل های ماکرومتری نقش انتقال آب و هوا به داخل بیوچار را دارند و می توانند به عنوان مکان هایی عمل کنند که میکروارگانیسم ها با قرار گرفتن در داخل آنها به خوبی به فعالیت های خود بپردازند و در برابر شرایط نامساعد خود را محافظت کنند. در تخلخل های مزومتری و میکرومتری، جذب و واجذب

(Adsorption/Desorption) یون‌ها و مولکول‌های آلی و معدنی انجام می‌شود. همین امر موجب می‌شود که ظرفیت بیوپچار در نگهداری عناصر غذایی در بسترهای خاکی افزایش یابد. میزان سطح ویژه نانوبیوپچار بسیار بیشتر از ذرات رس است (بیش از ۱۵۰۰ متر مربع بر گرم) ویژگی‌های نانوبیوپچار مانند ترکیب عنصری، درصد تخلخل، اندازه ذرات یا منافذ، و وجود هیدروکربن‌های تجزیه‌پذیر، تابع مستقیمی از پارامترهای فرآیند تجزیه حرارتی و نوع زیست‌توده هستند. ساختار تخلخل‌های نانوبیوپچار شدیداً به درجه حرارت اعمال شده بستگی دارد. دمای بالا و مدت زمانی که زیست‌توده تحت تأثیر آن قرار دارد، بسیار مهم است. این فاکتورها تعیین‌کننده مقدار نانوبیوپچار تولیدی از زیست‌توده هستند. اساساً در یک درجه حرارت معین، ترکیبات و اجزای فرار از زیست‌توده خارج می‌شوند و این امر موجب تشکیل منافذ میکرومتخلخل می‌شود. به طور کلی، مجموع سطح ویژه کل و منافذ میکرومتخلخل، با افزایش دما افزایش می‌یابد. حداکثر سطح ویژه در محدوده دمایی ۶۵۰ تا ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد. دلایل متعددی برای این امر ذکر شده است، اما مهم‌ترین آنها، وجود مایعی متشکل از ترکیبات هیدروکربنی، رزین، الکل‌ها و دیگر ترکیبات (Tars) است که در طی فرآیند تولید نانوبیوپچار، مانع از تشکیل منافذ میکرومتری می‌شود و با از بین رفتن این ماده در دمای متوسط ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد، منافذ میکرومتری بیشتری ایجاد می‌شود و سطح ویژه به‌طور مؤثرتری افزایش می‌یابد. در نانوبیوپچارهای پایه لیگنین، میزان خاکستر (Ash) مواد اولیه روی کربونیزه شدن تأثیر می‌گذارد. با کاهش این میزان خاکستر، نانوبیوپچار تولید شده خواص و ویژگی‌های بهتری از خود نشان می‌دهد. وجود ترکیبات لیپیدی، هیومیک اسید، و فولویک اسید منجر به کاهش تخلخل بیوپچار می‌شود. بسته به نوع زیست‌توده اولیه در برخی از نمونه‌ها، ساختار سلولی در اثر اعمال حرارت، ذوب شده و به یک حالت پلاستیکی تبدیل می‌شود. این پدیده می‌تواند مانع از تشکیل منافذ میکرومتری در بیوپچارها شود. البته نرخ افزایش درجه حرارت نیز بر ذوب شدن ساختار سلولی تأثیرگذار است. بررسی‌ها روی چوب درخت کاج نشان می‌دهند که اگر میزان افزایش درجه حرارت، ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه باشد، نانوبیوپچار با ساختار مناسب شکل می‌گیرد، اما اگر این افزایش دما به سرعت و با نرخ گرمایشی ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه انجام شود، ساختار سلولی ذوب می‌شود و منافذ میکرومتری قادر به شکل‌گیری نخواهند بود. یک سری فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی نیز موجب افزایش سطح ویژه نانوبیوپچار می‌شود که در اصطلاح، به آنها، «فعال‌سازی بیوپچار» می‌گویند. روش‌های فعال‌سازی فیزیکی شامل استفاده از گازهای اکسیدکننده مانند بخار معمولی، دی‌اکسید کربن یا اکسیژن است که بر نانوبیوپچار در دماهای بالای ۷۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد اعمال می‌شود. اساس روش فعال‌سازی شیمیایی نیز ترکیب زیست‌توده با اسیدها، بازها یا نمک‌ها قبل از کربونیزه شدن است. نانوبیوپچار که به صورت شیمیایی فعال می‌شود نسبت به فرآیندهای فیزیکی، در دماهای پایین‌تری کربونیزه می‌شود، اما میزان سطح ویژه ایجاد شده در اثر هر دوی این فرایندها تقریباً مشابه است [۲ و ۳]

4- اثر نانوبیوپچار بر میزان کربن آلی خاک

همان‌طور که اشاره شد، کربن آلی خاک (SOC) به مرور زمان تجزیه می‌شود و به صورت گاز دی‌اکسید کربن به اتمسفر انتشار می‌یابد. بر اساس نتایج به دست آمده، اضافه کردن نانوبیوپچار به خاک به میزان قابل‌توجهی کربن آلی خاک را افزایش می‌دهد. برای نمونه، با افزودن ۸ درصد نانوبیوپچار به خاک، میزان کربن آلی آن حدود ۴۱ درصد افزایش می‌یابد و پس از گذشت ۲۱۰ روز، از نانوبیوپچار افزوده شده به خاک کاسته نمی‌شود. بر اساس نتایج، این فرضیه به اثبات می‌رسد که نانوبیوپچار موجب افزایش پایداری کربن آلی خاک می‌شود و میزان مینرالیزاسیون (Mineralization) آن را کاهش می‌دهد. پایداری کربن آلی خاک می‌تواند از سه طریق زیر افزایش یابد: (۱) تثبیت فیزیکی کربن آلی در اثر تجمع و فلوکوله شدن (Aggregation)، (۲) ترکیب شدن و پیوستگی کربن آلی با ذرات رس و سیلت خاک (silt) یا نوعی خاک ریزدانه) و (۳) تثبیت بیوشیمیایی خاک از طریق تشکیل ترکیبات SOC مقاوم به تجزیه. در بین عوامل ذکر شده، جذب شدن کربن آلی خاک به درون بیوپچار، محتمل‌ترین حالت افزایش پایداری SOC است. در اکثر تحقیقات نیز با اضافه کردن بیوپچار به خاک، تجزیه SOC کاهش می‌یابد [۱]

5- اثر نانوبیوپچار بر انتشار دی‌اکسید کربن از خاک

در ابتدا و با افزودن بیوچار به خاک، میزان انتشار دی‌اکسید کربن افزایش می‌یابد. برای مثال، با افزودن ۸ درصد بیوچار به خاک، در مدت زمان ۲۰ روز اولیه، میزان انتشار گاز دی‌اکسید کربن در خاک حاوی بیوچار افزایش می‌یابد؛ اما پس از گذشت ۱۲۰ روز، خروج گاز بسیار کمتر می‌شود. به عبارت دیگر، با افزایش بیوچار خاک در مدت زمان‌های طولانی، میزان انتشار گاز دی‌اکسید کربن کاهش می‌یابد. به طور کلی، انتشار گاز دی‌اکسید کربن از خاک به شرایط خاک، جمعیت میکروبی خاک، و خصوصیات فیزیکی-شیمیایی بیوچار بستگی دارد. البته با افزودن بیوچار به خاک، بخش ناپایدار آن ممکن است موجب تحریک و افزایش رشد میکروارگانیسم‌ها شود. تخلخل‌های ماکرومتری بیوچار، ظرفیت نگهداری رطوبت خاک را افزایش می‌دهند و افزایش رطوبت به معنی کاهش تجزیه شدن SOC است. بنابراین بیوچار به طور غیرمستقیم و با افزایش رطوبت خاک موجب کاهش انتشار گاز دی‌اکسید کربن می‌شود [۱]

۶- نتیجه‌گیری

افزودن نانوبیوچار به خاک باعث افزایش پایداری کربن آلی خاک در برابر عوامل محیطی و کاهش مینرالیزاسیون آن می‌شود. همین امر موجب می‌شود تا میزان انتشار گاز دی‌اکسید کربن به میزان قابل توجهی کاهش یابد. افزایش کربن آلی نیز اثراتی مانند بهبود ساختمان خاک، افزایش ظرفیت نگهداری آب در خاک، افزایش فعالیت میکروارگانیسم‌ها، و فراهمی زیستی هرچه بیشتر و بهتر عناصر غذایی برای خاک را به همراه دارد. بنابراین هر چه میزان بیوچار خاک افزایش یابد، اثرات مثبت آن در محیط زیست نیز بیشتر و بیشتر خواهد شد.

منابع و مراجع

- [1]. Atkinson, C.J., Fitzgerald, J.D. and Hipps, N.A. (2010). Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. *Plant and Soil*, 337(1-2): 1-18.
- [2]. Hua, L., Lu, Z., Ma, H. and Jin, S. (2014). Effect of biochar on carbon dioxide release, organic carbon accumulation, and aggregation of soil. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33(3): 941-946.
- [3]. Peterson, S.C., Jackson, M.A. and Appell, M. (2013). Biochar: Sustainable and Versatile. *1143*: 193-205.

نانوزئولیت؛ ویژگی‌ها و کاربردها

نانوزئولیت یک آلومیناسیلیکات کریستاله طبیعی بوده و جزء کانی‌های غالب در سنگ‌های رسوبی می‌شود. این کانی، شاخص ارزشمندی در سنگ‌های رسوبی محسوب می‌شود. تاکنون حدود ۴۰ نوع زئولیت طبیعی توسط محققان بررسی شده است که از معروف‌ترین آنها می‌توان به *clinoptilolite*، *chabazite*، *erionite*، *heulandite*، *mordenite*، *stilbite*، *phillipsite* اشاره کرد. نانوزئولیت‌ها ساختارهای سه بعدی از تخلخل‌ها و منافذ داخلی هستند. این منافذ به وسیله کاتیون‌ها و مولکول‌های آب اشغال شده‌اند و وجود آنها برای ایجاد تعادل بار الکتریکی واحدهای تتراهدرا آلومینیوم و سیلیسیوم مورد نیاز است. افزایش سطح داخلی منافذ، تأثیر چشمگیری بر انجام واکنش‌های تبادل کاتیونی دارد. عدم تعادل بار زمانی به وجود می‌آید که آلومینیوم در ساختار نانوزئولیت وجود نداشته باشد. همین امر می‌تواند خصوصیات تبادل یون زئولیت را تعیین و موجب تحریک پتانسیل اسیدی مکان‌های یونی شود. نسبت Si/Al در ساختار زئولیت‌ها با میزان نسبی کاتیون رابطه عکس و با پایداری دمایی نسبت مستقیم دارد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانوزئولیت‌ها، در کنار فراوانی آنها در سنگ‌های رسوبی و مواد آتشفشانی، کاربرد این مواد را در بخش کشاورزی افزایش داده است. نانوزئولیت‌ها به دلیل تخلخل‌های بسیار ریز، ظرفیت کاتیونی بالا، و خاصیت تبادل یونی، به یک ماده ارزشمند در حوزه مهندسی کشاورزی و محیط زیست تبدیل شده است و امروزه به منظور افزایش بازده محصولات کشاورزی و بهبود کارایی مواد غذایی، و نیز به عنوان جاذبی برای حذف فلزات سنگین از آب و پساب، و حامل کودها، حشره‌کش‌ها، قارچ‌کش‌ها و علف‌کش‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند.

با افزایش جمعیت کره زمین، کاهش منابع طبیعی، و کاهش کیفیت و کمیت منابع مبتنی بر خاک، امنیت جهانی مواد غذایی به خطر افتاده است. مطالعات نشان می‌دهند که تجزیه و تخریب منابع خاکی، نتیجه تهي شدن ذخایر (عناصر مغذی) موجود در خاک، کاهش ذخیره کربن آلی، و ورود فلزات سنگین و سایر آلاینده‌ها به خاک است. حذف پیوسته مواد مغذی از خاک بدون تامین دوباره آن، حاصلخیزی خاک را کاهش می‌دهد؛ پدیده خطرناکی که با کارایی پایین اصلاح‌کننده‌ها (مخصوصاً کودهای شیمیایی و آب) تشدید می‌شود. به همین دلیل است که استفاده از نانوذرات برای مدیریت حاصلخیزی خاک در حوزه کشاورزی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. نانوذرات، آلومینوسیلیکات‌های کریستاله‌ای هستند که در سنگ‌های رسوبی و سنگ‌های آتشفشانی گزارش شده‌اند و در سنگ‌شناسی به‌عنوان شاخص با ارزشی برای محیط‌های رسوبی و ژنتیکی سنگ‌های اصلی مورد توجه قرار دارند. این مواد تکتوسیلیکات‌هایی (Tectosilicates) با یک ساختار سه بعدی باز بوده و از کاتیون‌هایی برای ایجاد تعادل بار الکتروستاتیک ساختار سیلیکا (SiO_2)، آلومین تتراهدرال، و آب تشکیل شده‌اند. اتصالات مختلف سیلیکا و آلومین چهاروجهی منجر به تشکیل یک ساختار سه بعدی با منافذ و فضاهای خالی در مقیاس مولکولی می‌شود؛ به طوری که این فضاهای خالی توسط کاتیون‌ها و مولکول‌های آب اشغال می‌شوند. ساختار شیمیایی نانوذرات می‌تواند با اعمال حرارت و یا تبادل یون و آب تغییر کند. از دیگر خواص فیزیکی و شیمیایی نانوذرات می‌توان به حجم بالای فضای خالی، توانایی غربالگری مولکولی (Molecular Sieving) عالی، و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا اشاره کرد. اگرچه رس‌ها و نانوذرات هر دو جزء مواد آلومینوسیلیکاتی به شمار می‌روند، اما ساختار آنها با یکدیگر متفاوت است. رس‌ها به‌راحتی به ذرات کوچک یا کلونیدهای خاک شکسته می‌شوند ولی نانوذرات ساختارهای سه بعدی سختی دارند که حتی می‌توانند در برابر حرکات مولکولی نیز مقاوم باشند. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانوذرات، در کنار فراوانی آنها در سنگ‌های رسوبی و مواد آتشفشانی، کاربرد این مواد را در بخش کشاورزی افزایش داده است.

2- تشکیل نانوذرات

نانوذرات از واکنش سنگ‌های آتشفشانی و لایه‌های خاکستر با آب‌های قلیایی زیرزمینی به وجود می‌آیند. این مواد در محیط‌های رسوبی در طول دوره‌هایی از هزار تا میلیون‌ها سال، در دریاچه‌های کم عمق بازی کریستاله می‌شوند. نانوذرات را می‌توان بر اساس مورفولوژی، ساختار کریستالی، ترکیب شیمیایی، قطر مؤثر تخلخل‌ها، و نحوه تشکیل آنها دسته‌بندی کرد. یکی از ویژگی‌های تعیین‌کننده نانوذرات، نسبت Si/Al است. این نسبت در اثر عدم تعادل بار ناشی از حضور آلومینیوم در ساختار نانوذرات تغییر می‌کند و پارامترهای تبادل یونی این مواد را تحت تاثیر قرار می‌دهد. نسبت Si/Al در ساختار نانوذرات با میزان نسبی کاتیون رابطه عکس و با پایداری دمایی نسبت مستقیم دارد. این مواد براساس نسبت سیلیکا به آلومین به چند دسته کلی زیر تقسیم می‌شوند:

• نانوذرات با نسبت پایین Si/Al (1-1.5)

• نانوذرات با نسبت متوسط Si/Al (2-5)

• نانوذرات با نسبت بالای Si/Al بالا (چندین هزار-10)

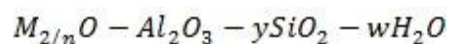
ذرات بر اساس قطر تخلخل‌ها به انواع مختلف تقسیم‌بندی می‌شوند: (الف) ذرات با حفرات ریز، (ب) ذرات با حفرات متوسط، (ج) ذرات با حفرات بزرگ، و (د) ذرات با حفرات بسیار ریز. جدول ۱ مهم‌ترین خواص فیزیکی و هندسی این ساختارها (شامل قطر حفرات) را به همراه چندین مثال تجاری را نشان می‌دهد. چند نوع طبقه‌بندی دیگر نیز برای ذرات ارائه شده است: (۱) طبقه‌بندی بر اساس شکل بلور (بلورهای رشته‌ای، ستونی و مختلط)، (۲) طبقه‌بندی براساس منشأ شکل‌گیری ذرات (انواع رسوبی و آتشفشانی)، و (۳) طبقه‌بندی براساس خواص اسیدی یا بازی. با اینکه اکثر گونه‌های طبیعی نانوذرات موجود در جهان از نوع آتشفشانی هستند، نانوذرات موجود در ایران اغلب از نوع رسوبی می‌باشند.

جدول ۱- ابعاد هندسی حفرات در انواع ذرات

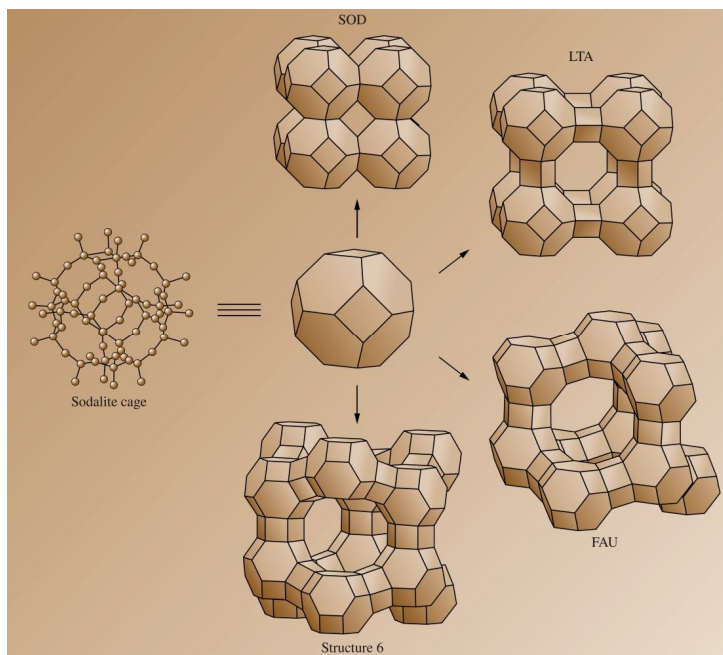
اندازه حفرات (برحسب آنگستروم)	تعریف	نمونه‌های تجاری	قطر حفرات (برحسب آنگستروم)
بزرگتر از ۵۰۰	ماکرومتخلخل	-	-
500-20	مزومتخلخل	MCM-41	100-15
کوچکتر از ۲۰	میکرومتخلخل		
	حفرات بسیار بزرگ	Cloverite	3.2*6
		VPI-5	12.1
		AlPO ₄ -8	8.7*7.9
	حفرات بزرگ	Faujasite	7.9
		AlPO ₄ -5	7.3
		ZSM-12	5.9*5.5
		ZSM-48	5.6*5.3
		ZSM-5	5.6*5.3
	حفرات کوچک	CaA	4.2
	SAPO-34	4.3	

3- ساختار نانوزئولیت‌ها

همانطور که پیشتر نیز گفته شد، زئولیت‌ها آلومینوسیلیکات کریستالی هستند که از عناصر گروه IA و IIA جدول تناوبی مانند سدیم، پتاسیم، منیزیم و کلسیم تشکیل شده‌اند. در حالت کلی، این مواد ترکیب شیمیایی زیر را دارند:



در عبارت فوق، n بار کاتیون، y ضریبی بین ۲ و بی‌نهایت، و w آب موجود در داخل حفره‌های زئولیت است. کلیه ساختارهای زئولیتی، از آرایش سه بعدی چهاروجهی‌های TO₄ در کنار یکدیگر تشکیل می‌شوند. در این سلول واحد، T می‌تواند Si⁴⁺ یا Al³⁺ باشد. این سلول‌ها می‌توانند با به اشتراک گذاشتن اتم‌های اکسیژن خود به یکدیگر بچسبند و شبکه‌هایی با ابعاد بی‌نهایت را به وجود آورند (شکل ۱). حضور اتم‌های سه ظرفیتی Al³⁺، جمعیتی از بارهای منفی را در ساختار زئولیت تولید می‌کند. این بارهای منفی می‌توانند با قرار گرفتن اتم‌های پنج ظرفیتی مانند P⁵⁺ در همسایگی خود یا با حضور گونه‌های کاتیونی در داخل حفره‌های ساختار خنثی شوند و خاصیت تبادل کاتیونی را در زئولیت به وجود آورند. از طرف دیگر، حفرات موجود در ساختار بلوری زئولیت‌ها علاوه بر کاتیون‌ها، حاوی آب یا مولکول‌های آلی (یا نمک‌ها) هستند. برای نمونه، حذف آب یا مواد آلی با گرم کردن این مواد موجب تشکیل یک ساختار متخلخل و منظم در ابعاد مولکولی می‌شود؛ ساختاری که مسئول ایجاد خاصیت جذب در زئولیت‌ها است. ساختار زئولیت‌ها، جزء سیستم‌های ایستاتیکی به شمار نمی‌روند. به عبارت دیگر، پارامترهای مختلفی وجود دارد که می‌توانند تقارن ساختار زئولیت را با تغییر زاویه پیوند و طول پیوندها تغییر دهد. از مهم‌ترین این پارامترها می‌توان به دما، فشار، مولکول‌های جذب شده، یا گونه‌های کاتیون موجود در ساختار بلوری اشاره کرد. ساختار زئولیت‌ها همواره متناسب با تغییر شرایط، به مطلوب‌ترین آرایش ممکن تغییر می‌یابد.



شکل ۱- انواع سلول‌های واحد تشکیل دهنده زئولیت‌ها.

اگرچه برخی ادعا می‌کنند که اولین سنتز زئولیت در اوایل قرن نوزدهم انجام شده، اما اولین سنتز زئولیت با خصوصیات قابل اعتماد توسط Barrer در اوایل دهه ۱۹۴۰ گزارش شده است. بعدها توسعه روش‌های سنتز منجر به تولید انواع مختلف ساختارهای سنتزی زئولیتی شد. برای نمونه، زئولیت نوع A به عنوان اولین ساختار زئولیتی و بدون استفاده از مواد معدنی طبیعی سنتز و مورد استفاده قرار گرفت. مطالعات سیستماتیک بعدی منجر به تهیه بسیاری از گونه‌های زئولیتی با ساختارهای بلوری مختلف، ترکیبات شیمیایی متنوع و صفحات کریستالی خاص شد. متداول‌ترین روش سنتز زئولیت، تهیه یک ژل ناهمگن است که از ترکیب یک منبع سیلیکایی و یک منبع آلومینایی در محیط آبی و تحت یک pH بازی به دست می‌آید. مواد افزودنی مختلفی نیز به ژل اضافه می‌شود. این مواد شامل کاتیون‌های قلیایی یا قلیایی خاکی (به فرم اکسیدها، هیدروکسیدها یا نمک‌های آنها افزوده می‌شود) یا آمونیاک (به فرم نمک‌های آمونیوم، آلکلامین‌ها و ترکیبات آلکیل‌آمونیم (alkylammonium) اضافه می‌شود) هستند. علاوه بر ترکیب شیمیایی مخلوط‌های واکنش، دو متغیر اصلی دیگر شکل‌گیری زئولیت را کنترل می‌کنند: دما و زمان. می‌توان اثر تغییر این پارامترها بر سنتز زئولیت را از طریق منحنی‌های تبلور (مقدار زئولیت تولید شده بر حسب زمان) مطالعه نمود. منحنی تبلور (crystallization curve) معمولاً با استفاده از الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های سنتزی در زمان‌های مختلف واکنش رسم می‌شود.

4- مشخصات کلی نانوزئولیت‌ها

اکثر مواد زئولیتی ظاهر سفید رنگی دارند. با این حال، بعضی از آنها که حاوی مقادیر جزئی یا کم آهن هستند، به صورت زرد کم رنگ یا قهوه‌ای مایل به قرمز دیده می‌شوند. به طور کلی، اگر زئولیت سیلیسیوم بیشتری داشته باشد، در مقابل اسید پایدارتر خواهد بود. از بارزترین خواص نانوزئولیت‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- درجه بالای آب‌دار شدن
- وجود فضاهای خالی بسیار زیاد
- حفظ پایداری ساختاری موقع از دست دادن آب در اکثر موارد
- داشتن خاصیت تبادل کاتیونی
- داشتن کانال‌های یکنواخت از نظر مولکولی و اندازه در شرایط دهیدراته

-داشتن خواص کاتالیستی، جذب، و تبادل یونی

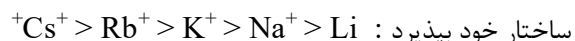
خاصیت تبادل کاتیونی، از مهمترین خصوصیات نانوزئولیت محسوب می‌شود. کاتیون‌های قابل تبادل یک نانوزئولیت کاتیون‌هایی هستند که با پیوند بسیار ضعیف، به چهارچوب چهار وجهی آن متصل شده‌اند اما به آسانی می‌توانند با شسته شدن زئولیت توسط یک محلول قوی حاوی یک کاتیون دیگر، از ساختار خارج شده و دستخوش انتقال شود. زئولیت‌ها به دلیل سطح ویژه بالا به عنوان جاذب نیز عمل می‌کنند. در عمل، رفتار تبادل یونی یک نانوزئولیت به عوامل دیگری نیز بستگی دارد که از مهم‌ترین آنها می‌توان به غیریکنواخت بودن ابعاد کانال‌ها، اندازه و شکل یون‌ها، تراکم بار الکتریکی در کانال‌ها و حفره‌ها، ظرفیت بار منفی، ترکیب شیمیایی و غلظت محلول مورد استفاده اشاره کرد .

5- خواص فیزیکی و شیمیایی نانوزئولیت‌ها

توانایی تبادل یونی (ion exchange)، جذب سطحی (sorption) و نفوذ (diffusion) از مهم‌ترین خواص مواد میکرومتخلخل به شمار می‌رود. از آنجایی که زئولیت‌ها حاوی کاتیون هستند و بارهای منفی ساختار را جبران می‌کنند، این کاتیون‌ها می‌توانند به صورت جزئی یا کامل با محلول پیرامون خود مبادله شوند. با توجه به اینکه حفرات و کانال‌های موجود در ساختارهای زئولیتی، در ابعاد مولکولی هستند، این مواد می‌توانند خاصیت غربالگری مولکولی از خود نشان دهند؛ بدین معنی که اجازه می‌دهند مولکول‌های خاصی که ابعاد آنها کوچکتر از حفرات هستند وارد ساختار شوند اما مولکول‌هایی که اندازه‌های بزرگتری دارند قادر به نفوذ نباشند. به محض اینکه مولکول‌ها یا یون‌ها به جداره داخلی حفرات جذب شوند، بایستی در امتداد کانال‌ها و حفره‌ها نفوذ کنند تا به یک محل مناسب جذب یا محل کاتالیزوری برسند. خاصیت انتخاب‌پذیری یون‌ها در ساختارهای زئولیتی فقط به اندازه کانال‌های موجود بستگی ندارد، بلکه می‌تواند از خاصیت آگریزی یا آبدوستی ماده نیز تاثیر بپذیرد. برای نمونه، ساختار زئولیت X با بار الکتریکی منفی (با نسبت Si/Al بین ۱ تا ۱.۵) کاتیون‌های کوچکتر را به ترتیب زیر ترجیح می‌دهد :



این در حالی است که زئولیت نوع Y با بار آنیونی کم ($Si / Al = 1.5-3$) ترجیح می‌دهد کاتیون‌های بزرگتر را با ترتیب زیر در ساختار خود بپذیرد :



6- خواص و کاربردهای اصلی زئولیت‌ها

همانطور که پیشتر نیز گفته شد، ساختار و ترکیب زئولیت‌ها خواستگاه ویژگی‌های بارز این مواد و توسعه کاربردهای صنعتی آنها به شمار می‌رود. کاربردهای تجاری زئولیت‌ها، از جنبه‌های مختلف شیمی زئولیت بهره می‌برند. برای نمونه: (۱) زئولیت‌ها به عنوان تبادل‌گرهای یونی، تحرک کاتیون‌های خارج از ساختار (nonframework cations) را به طور قابل ملاحظه‌ای تسهیل می‌کنند؛ (۲) زئولیت‌ها به عنوان جاذب و غربال مولکولی، میکروتخلخل‌هایی با ابعاد کنترل شده و سطوح هیدروفیلیک یا آبدوست فراهم می‌کنند؛ و (۳) زئولیت‌ها به عنوان کاتالیز می‌توانند مکان‌های بسیار فعالی را برای واکنش‌های شیمیایی انتخابی فراهم کنند و از این طریق راه را برای کنترل محصولات واکنش هموار نمایند .

1-6- خاصیت تبادل یونی

ساختار کلی زئولیت‌ها دارای بار منفی است و این بار منفی توسط کاتیون‌هایی که در داخل کانال‌ها و حفره‌های زئولیت قرار می‌گیرند، جبران یا خنثی می‌شود. این یون‌ها در همسایگی یون‌های اکسیژنی قرار دارند که دیواره حفره‌ها را تشکیل می‌دهند. بخشی از آب موجود در ساختار زئولیت نیز در مجاورت این یون‌های فلزی قرار دارند. ساختار باز زئولیت و نیروهای بین اتمی نسبتاً ضعیفی که بین چهارچوب کلی این ماده و یون‌های مخالف (counter ions) وجود دارند، تبادل سایر کاتیون‌ها با ساختار زئولیت را تسهیل می‌کند. بارزترین تفاوت بین تبادل‌گرهای یونی پایه زئولیت و رزین‌های تبادل یونی شدیداً اسیدی (مانند رزین‌های پایه اسید سولفونیک)، انتخاب‌پذیری کاتیونی بسیار بالای آنها است. به طور کلی، یک رزین تبادل یونی آلی اغلب تمایل شیمیایی بالاتری به یون‌های با بار الکتریکی زیاد از خود نشان می‌دهد تا یون‌هایی با بار الکتریکی کم؛ این حقیقت در مورد زئولیت‌ها کاملاً برعکس است. در مقایسه با زئولیت‌ها، رزین‌های تبادل یونی در جداسازی و جذب یون‌های فلزی براساس اندازه آنها نسبتاً ضعیف

هستند. در جدول ۲ برخی از خواص زئولیت‌ها و رزین‌های تبادل یونی مورد مقایسه قرار گرفته است. به نظر می‌رسد دلیل اینکه زئولیت‌ها با دقت بسیار بالایی می‌توانند یون‌های فلزی را براساس اندازه آنها جداسازی و جذب کنند به ابعاد بسیار دقیق کانال‌های موجود در ساختار آنها برمی‌گردد به طوری که اگر یونی بخواهد توسط زئولیت جذب شود باید بتواند از کانال عبور کند. تنوع گسترده در ساختارهای زئولیتی این امکان را فراهم آورده است که بتوان آنها را برای یک فرآیند جداسازی خاص مبتنی بر تبادل یونی دستکاری و بهینه کرد. بیشترین کاربرد تبادل گرهای یونی پایه زئولیت، استفاده به‌عنوان جاذب در مواد شوینده با غلظت پایین فسفات است. در این شرایط، از زئولیت A، برای جایگزینی جزئی سدیم‌تری‌پلی‌فسفات و مواد نرم‌کننده آب استفاده می‌شود. این جاذب‌ها در حوزه‌های کشاورزی و تصفیه برخی از فاضلاب‌ها نیز به کار می‌روند. از خصوصیات تبادل یونی زئولیت‌ها در فناوری‌های هسته‌ای برای حذف انتخابی ایزوتوپ‌های رادیواکتیو ^{90}Sr و ^{137}Cs از محلول‌های حاوی پسماندهای رادیواکتیو استفاده می‌شود. می‌توان از توانایی تبادل یونی زئولیت‌ها استفاده کرد و یون‌های فلزی خاصی را به ساختار این مواد اضافه نمود تا از آنها برای کاربردهای کاتالیزوری بهره برد.

جدول ۲- مقایسه‌ای بین خواص اصلی زئولیت‌ها و رزین‌های تبادل یونی آلی

ویژگی	رزین‌های تبادل یونی آلی	زئولیت‌ها
ظرفیت تبادل یونی	5 meq/g	1-6 meq/g
انتخاب‌پذیری	$\text{Me}^+ < \text{Me}^{++} < \text{Me}^{+++}$	$\text{Me}^+ < \text{Me}^{++} < \text{Me}^{+++}$
نرخ تبادل یون	بالا	عموماً بالا
pH	کل محدوده pH	$\text{pH} > 3$ (بسیاری از زئولیت‌ها در محیط‌های اسیدی حل می‌شوند)

2-6- خاصیت جذب

هنگامی که دو فاز غیرقابل امتزاج (جامد-گاز یا جامد-مایع) در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند، غلظت گاز یا مایع در فصل مشترک دو فاز معمولاً بیشتر از مقدار آن در حجم کلی فاز مایع است. به «رسوب مولکول‌ها از یک فاز گازی یا مایع بر روی یک سطح جامد»، «جذب» یا adsorption گفته می‌شود. این فرآیند می‌تواند نیروی جاذبه سطح جامد را به طور جزئی خنثی کرده، آن را در حالت تعادل به حداقل برساند، و کشش سطح جامد را کاهش دهد. در حالت کلی، دو نوع فرآیند جذب وجود دارد که تفاوت اصلی آنها، در ماهیت برهمکنش بین اتم‌های جاذب و جامد است: (۱) جذب فیزیکی؛ و (۲) جذب شیمیایی. ساختار کریستالی و میکرومتخلخل زئولیت‌ها برای استفاده به عنوان جاذب بسیار ایده‌آل است. از بین نزدیک به ۵۰ ساختار زئولیتی شناخته شده، تنها چند مورد توانسته‌اند راه خود را در فرآیندهای جذب تجاری پیدا کنند. سه نوع اصلی این زئولیت‌ها در جدول ۳ معرفی شده‌اند.

جدول ۳- معرفی مهم‌ترین زئولیت‌های تجاری مورد استفاده در فرآیندهای جذب

خانواده زئولیت	زئولیت نوع A			فوجاسیت (faujasite)		زئولیت پنتاسیل (pentasil)
	3A	4A	5A	Zeolite X	Zeolite Y	silicalite /ZSM-5
فرمولاسیون سلول واحد	$\frac{2}{3}(\text{K}_2\text{O})$ $\frac{1}{3}(\text{Na}_2\text{O})$ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2$ $\text{SiO}_2 \cdot 9/2$ H_2O	$\text{Na}_2\text{O} \cdot$ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2$ 2SiO_2 $\cdot 9/2\text{H}_2\text{O}$	$0.7\text{CaO} \cdot$ $0.30\text{Na}_2\text{O} \cdot$ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ $2.0\text{SiO}_2 \cdot$ $4.5\text{H}_2\text{O}$	$29(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2)$ $(\text{H}_2\text{O}) \cdot$ $240[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}]$		$\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}$ $\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ $(0 < n < 27)$
بعد سلول واحد (A°)	-	مکعبی: ۱۲,۳	-	مکعبی: ۱۲,۵	مکعبی: ۱۲,۳۵	20.1
نسبت Si به Al ساختار	-	0.9-1.0	-	1.0-1.5	1.5-3.0	10-∞
چگالی ساختار (g/cm ³)	-	1.27	-	1.31	1.25-1.29	1.76
چگالی کریستالی (g/cm ³)	1.69	1.52	1.48	1.54	1.42	1.76
حجم تخلخل‌های میکرو	-	0.47	-	0.51	0.48	0.33

در حالی که زئولیت‌های نوع A3، A4، و A5 برای جذب انتخابی مولکول‌های نسبتاً کوچک مناسب هستند، زئولیت‌های نوع X و Y برای جذب و جداسازی مولکول‌های نسبتاً بزرگ مفید هستند. در مقابل، زئولیت‌های نوع سیلیکاتیت و ZSM-5 برای ملکول‌هایی با اندازه‌های متوسط کاربرد دارند. لازم به ذکر است که اندازه ملکول تنها عامل در فرآیند جذب نیست؛ برای مثال، در زئولیت‌های نوع X و Y، اندازه حفره‌ها با یکدیگر یکسان است، اما نسبت Si/Al که چگالی کاتیون‌ها در داخل ساختار را کنترل می‌کند، خصوصیات جاذب را تغییر می‌دهد. عامل تعیین‌کننده در انتخاب‌پذیری (selectivity) زئولیت‌ها، اندازه منافذ ساختار است. دستکاری و تغییر دقیق اندازه تخلخل‌ها اغلب با تعویض یا جایگزینی یونی در منافذ آزاد امکان‌پذیر است.

2-6- خاصیت کاتالیزوری

در این بخش، به مثال‌هایی پرداخته می‌شود که در آنها از زئولیت به عنوان کاتالیزور در فرآیندهای مهم تجاری استفاده می‌شود. مهم‌ترین زئولیت‌هایی که برای این منظور به کار می‌رود زئولیت فوجاسیت نوع Linde X و Linde Y است که به صورت سنتزی تهیه می‌شوند. مهم‌ترین حوزه‌های کاربردی برای استفاده از این زئولیت‌ها عبارتند از: (الف) پالایش نفت، (ب) تولید سوخت‌های

پیشرفته، (ج) ساخت پتروشیمی، و (د) کاهش NOx شش ویژگی مهم زئولیت‌ها برای استفاده به عنوان کاتالیست‌های ناهمگن عبارتند از :

-ساختار بلوری مشخص

-سطح ویژه داخلی بالا (بزرگتر از ۶۰۰ متر مربع در گرم)

-داشتن منافذی با توزیع فضایی و حجمی یکنواخت

-پایداری حرارتی مناسب

-قابلیت جذب و جمع‌آوری هیدروکربن‌ها

-داشتن مکان‌های بسیار اسیدی هنگام تبادل یونی با پروتون‌ها

در حقیقت، اسیدیته زئولیت‌ها، ناشی از پروتون‌هایی است که برای حفظ خنثائیت الکتریکی در ساختار مورد نیاز هستند. اندازه منافذ زئولیت از چند طریق تعیین می‌شود: (۱) تعداد واحدهای تتراهدرال ساختار، (۲) اتم‌های اکسیژن مورد نیاز برای تشکیل منافذ، و (۳) ماهیت کاتیون‌هایی که در دهانه منافذ وجود دارند یا وجود ندارند .

نتیجه‌گیری

در این مقاله، زئولیت‌ها و ساختار کلی آنها معرفی شدند. گفته شد که می‌توان این مواد متخلخل را هم براساس اندازه حفرات و هم براساس ترکیب شیمیایی آنها به دسته‌های مختلف دسته بندی کرد. همین عوامل منجر به بروز خواص منصر به فردی می‌شود که با تغییر نسبت Si/Al در فرمولاسیون زئولیت‌ها و یا تعویض یونی یا اصلاح سطحی، قابلیت دستکاری و بهینه‌سازی را دارند. تاکید شد که از نقطه نظر کاربردی، زئولیت‌ها در سه حوزه کاربردی مورد استفاده قرار می‌گیرند: (۱) به عنوان جاذب برای جذب یون‌های فلزی؛ (۲) به عنوان کاتالیزور برای واکنش‌های ناهمگن؛ و (۳) به عنوان تبادل‌گر یونی برای جداسازی عناصر یا ملکول‌های خاص از محیط محلولی .

منابع و مراجع

- Cejka, Jiri, Herman Van Bekkum, Avelino Corma, and Ferdi Schueth. Introduction to zeolite molecular sieves. Elsevier, 2007.
- Otterstedt, Jan-Erik, and Dale A. Brandreth. Small particles technology. Springer Science & Business Media, 2013.
- Zaidi, Sadaf. "Zeolites as inorganic ion exchangers for environmental applications: an overview." In Ion Exchange Technology II, pp. 183-215. Springer, Dordrecht, 2012.
- Vajtai, Robert, ed. Springer handbook of nanomaterials. Springer Science & Business Media, 2013.
- Purnomo, Putu Hadi Setyarini, and Dwi Sulistyaningsih. "Zeolite-based biomaterials for biomedical application: A review." In AIP Conference Proceedings, vol. 1977, no. 1, p. 030013. AIP Publishing LLC, 2018.
- Kühl, Günter H. "Modification of zeolites." In Catalysis and Zeolites, pp. 81-197. Springer, Berlin, Heidelberg, 1999.
- Sangeetha, C., and P. Baskar. "Zeolite and its potential uses in agriculture: A critical review." Agricultural Reviews 37, no. 2 (2016): 101-108.
- Gläser, Roger, and Jens Weitkamp. "The application of zeolites in catalysis." In Basic Principles in Applied Catalysis, pp. 159-212. Springer, Berlin, Heidelberg, 2004.
- Pfenninger, A. "Manufacture and use of zeolites for adsorption processes." In Structures and Structure Determination, pp. 163-198. Springer, Berlin, Heidelberg, 1999.
- Ghasemi, Zahra, Iman Sourinejad, Hossein Kazemian, and Sohrab Rohani. "Application of zeolites in aquaculture industry: a review." Reviews in Aquaculture 10, no. 1 (2018): 75-95.

هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی در کشاورزی

استفاده از شیوه‌های نوین مدیریت زراعی در الگوی مصرف آب نظیر فناوری نانو، به منظور بهبود بهره‌برداری از منابع محدود آبی و افزایش راندمان آبیاری امری ضروری است. یکی از راهکارهای استفاده بهینه از منابع آب و حفظ آن، کاربرد هیدروژل‌ها و هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی در حوزه کشاورزی است. این دسته از مواد موجب افزایش ظرفیت نگهداری آب در خاک و افزایش نفوذپذیری آن، افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی، بهینه‌سازی مصرف آب، و کاهش هزینه‌های آبیاری می‌شوند. سنتز هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی منجر به تولید هیدروژل‌هایی با خصوصیات مکانیکی بهتر و افزایش استحکام ژل شده است. به همین دلیل، استفاده از پتانسیل‌های فناوری نانو می‌تواند کارایی هیدروژل‌های معمولی را در زمینه‌های مختلف از جمله کشاورزی افزایش دهد. دسترسی به منابع آب برای تولید محصولات کشاورزی بسیار حائز اهمیت است. در جهان امروز، بخش کشاورزی به عنوان بزرگ‌ترین مصرف‌کننده آب شناخته می‌شود اما تنها یک سوم آب مورد استفاده در کشاورزی به صورت بهینه مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرد. از این رو، با توجه به اهمیت کشاورزی در افزایش امنیت غذایی و تولید غذای سالم، بکارگیری شیوه‌های نوین آبیاری امری ضروری است. یکی از جدیدترین شیوه‌های آبیاری در مناطق خشک و نیمه‌خشک، کاربرد هیدروژل‌ها و هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی است که می‌توان با استفاده از آنها، اتلاف آب آبیاری را تا ۵۰ درصد کاهش داد.

2- هیدروژل (hydrogel)

هیدروژل‌ها شبکه‌های سه بعدی از زنجیره‌های پلیمری هستند که با اتصالات عرضی از طریق واکنش ساده یک یا چند نوع مونومر ایجاد می‌شوند و توانایی بالایی برای جذب و نگهداری آب دارند. قابلیت هیدروژل‌ها برای جذب آب، از گروه‌های عاملی آب‌دوست مانند COOH ، NH_2 ، OH ، COONa و SO_3H که به زنجیره پایه اتصال یافته‌اند سرچشمه می‌گیرد. این در حالی است که نامحلول بودن این مواد در آب، از اتصالات عرضی بین زنجیره‌های اصلی ناشی می‌شود [۱].

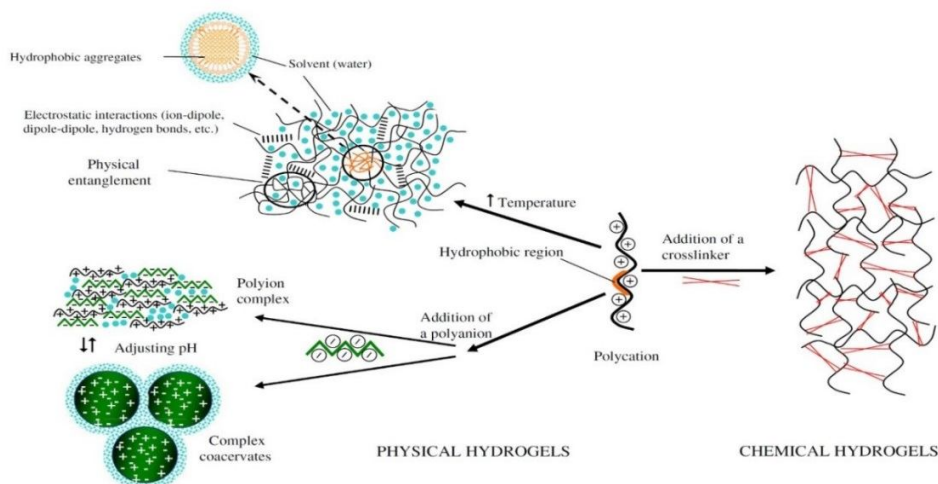
بر اساس تعادل ترمودینامیکی در هیدروژل‌ها، هنگامی که پتانسیل شیمیایی آب در محیط بیشتر از هیدروژل باشد، نفوذ آب از محیط به داخل این مواد انجام و جذب آب باعث تورم این پلیمرها تا چندین برابر حجم اولیه می‌شود. هنگامی که پتانسیل شیمیایی آب در هیدروژل بالاتر از محیط باشد، نفوذ آب از هیدروژل به سمت محیط اطراف بوده و عمل واجذب صورت می‌گیرد. این پدیده با انقباض هیدروژل همراه است. این خاصیت باعث شده است که از این مواد به منظور حفظ رطوبت خاک استفاده شود.

3- دسته‌بندی هیدروژل‌ها

هیدروژل‌ها می‌توانند منشأ طبیعی یا سنتزی داشته باشند. هیدروژل‌های طبیعی می‌توانند شامل گروه‌های پلی‌ساکارییدی (کیتوسان، آلژینات، هیالورونیک اسید و دکستران)، هیدروژل‌های پایه پروتئین (فیبرین، کلاژن و ژلاتین) و هیدروژل‌های پایه DNA باشند. هیدروژل طبیعی به دلیل زیست‌سازگاری بالا، قیمت تمام شده پایین، و تنوع گسترده آنها بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲]. به مرور زمان، هیدروژل‌های سنتزی به دلیل ظرفیت بالاتر جذب آب، عمر طولانی و طیف گسترده‌ای از منابع شیمیایی، جایگزین هیدروژل‌های طبیعی شدند. پلیمرهای طبیعی در کمتر از دو ساعت به طور کامل هیدراته می‌شوند، در حالی که هیدراته شدن کامل پلیمرهای سنتزی در حدود شش ساعت یا بیشتر به طول می‌انجامد.

هیدروژل‌ها بسته به نوع روش سنتز می‌توانند به سه دسته کلی زیر تقسیم‌بندی شوند: (۱) هیدروژل‌های هموپلیمری (Homopolymeric)، (۲) هیدروژل‌های کوپلیمری (Copolymeric)، و (۳) هیدروژل‌های مولتی‌پلیمری (multipolymer). در هیدروژل‌های هموپلیمری، شبکه پلیمری تنها از یک نوع مونومر تشکیل می‌شود. هیدروژل‌های کوپلیمری از دو یا چند نوع مونومر متفاوت ساخته می‌شوند و به طور تصادفی یا بلوکی یا متناوب در شبکه پلیمر آرایش می‌یابند. هیدروژل‌های مولتی‌پلیمر یا پلیمری درهم‌تنیده نیز دارای دو جزء پلیمری طبیعی یا سنتزی هستند [۳].

هیدروژل‌ها از نقطه نظر ساختار فیزیکی (Configuration) به سه دسته کلی زیر طبقه‌بندی می‌شوند: (۱) هیدروژل‌های آمورف (بی‌شکل)، (۲) هیدروژل‌های نیمه‌بلوری، و (۳) هیدروژل‌های بلوری. اتصالات عرضی (cross linking) بین مونومرها می‌تواند به صورت فیزیکی یا شیمیایی برقرار باشد. اتصالات فیزیکی بین پلیمرها می‌تواند با استفاده از برهمکنش‌های غیر کووالانسی مانند برهمکنش‌های هیدروفوبیکی، یونی، پیوند هیدروژنی یا ترکیبی از آنها باشد. اتصالات شیمیایی نیز از طریق پیوندهای کووالانسی بین زنجیره‌های پلیمری حاصل می‌شود. به همین دلیل، شبکه هیدروژلی ایجاد شده با اتصالات شیمیایی معمولاً در برابر فشارهای مکانیکی نسبت به شبکه‌های اتصال یافته به صورت فیزیکی مقاوم‌تر است [۳]. شکل ۱ شمایی از انواع هیدروژل‌ها با اتصالات عرضی شیمیایی و فیزیکی را نشان می‌دهد. هیدروژل‌ها بسته به متغیرهای روش پلیمریزاسیون (Polymerization) در فرآیند سنتز می‌توانند به صورت ماتریکس (matrix)، فیلم (film) یا ذرات کره‌ای (sphere) تولید شوند. از طرف دیگر، این مواد براساس وجود بار الکتریکی به چندین دسته کلی زیر طبقه‌بندی می‌شوند: (۱) هیدروژل‌های غیر یونی (خنثی)، (۲) هیدروژل‌های یونی (آنیونی یا کاتیونی)، (۳) هیدروژل‌های آمفوتریک (دارای هر دو گروه عاملی اسیدی و بازی)، و (۴) هیدروژل‌های زویتریونی (Zwitterionic) یا دارای هم گروه عاملی آنیونی و هم کاتیونی در واحدهای سازنده [۳].



شکل ۱- شمایی از مکانیسم‌های تشکیل هیدروژل براساس اتصالات عرضی مونومرهای سازنده پلیمر [۱].
 crosslinker: اتصال دهنده عرضی، polycation: پلی کاتیون، hydrophobic aggregate: تجمع هیدروفوبیکی، polyion complex: کمپلکس پلی یونی، electrostatic interaction: برهمکنش الکتروستاتیکی، ion-dipole: یونی-دو قطبی، dipole-dipole: دو قطبی-دو قطبی، adjusting pH: تنظیم pH.

4- کاربرد هیدروژل‌ها در کشاورزی

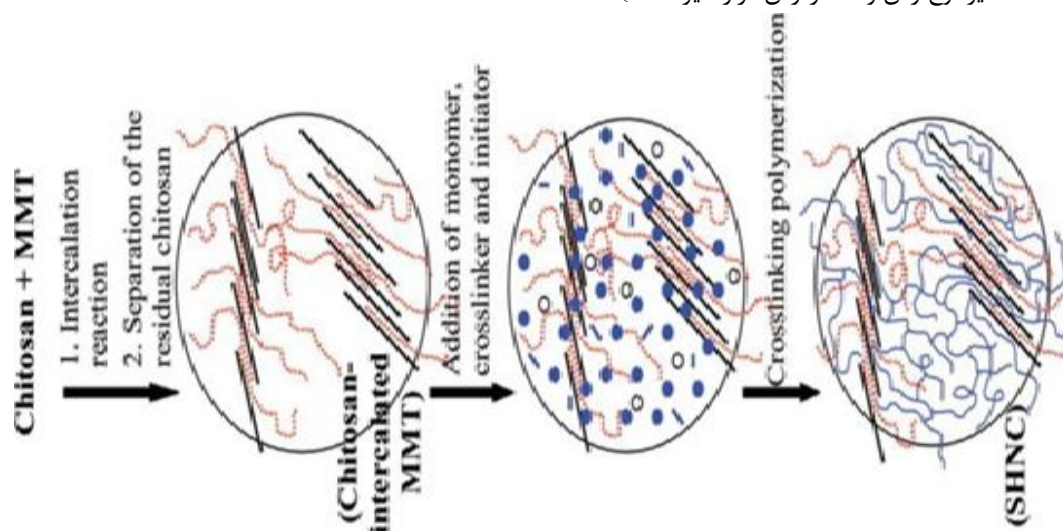
هدف اصلی از افزودن هیدروژل‌های پلیمری به خاک، افزایش ظرفیت نگهداری آب، کاهش سیکل‌های آبیاری، و مصرف بهینه کودهای شیمیایی است. از سوی دیگر، هیدروژل‌ها از نفوذ عمقی علف‌کش‌ها و آفت‌کش‌ها نیز تا حد زیادی جلوگیری می‌کنند. هیدروژل‌ها با بهبود وضعیت خاکدانه‌ها (soil aggregate)، نگهداری ساختمان خاک، کاهش وزن مخصوص ظاهری آن، افزایش و تقویت وضعیت تخلخل‌ها، فراهم کردن رطوبت سطح خاک، بالا بردن نفوذپذیری خاک، و افزایش دادن سرعت نفوذ آب در خاک موجب کاهش فرسایش بسترهای خاکی می‌شوند. از طرف دیگر، هیدروژل‌ها منجر به استقرار بهتر گیاهچه‌ها و افزایش درصد جوانه‌زنی آنها، افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی خاک، و بهبود وضعیت تغذیه‌ای آن می‌شوند و در حذف برخی آلاینده‌های موجود در خاک نیز مؤثر هستند [۴ و ۵].

5- هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی (Hydrogel Nanocomposite)

با وجود مزیت‌های متعدد هیدروژل‌ها در حوزه کشاورزی و سایر زمینه‌ها، کاربرد این مواد اغلب به دلیل استحکام مکانیکی پایین ژل محدود شده است. میزان بالای جذب آب و خاصیت کشسانی هیدروژل‌ها گاهی باعث ایجاد خواص مکانیکی نامطلوب و کاهش استحکام ژل می‌شود و کاربردهای آنها را محدود می‌کند. ورود ذراتی مانند رس در مقیاس نانومتری می‌تواند با بهبود خواص مکانیکی، کارایی این مواد را برای کاربردهای مختلف افزایش دهد. هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی دارای استحکام بالاتر و نسبت تورم بیشتر هستند. هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی، با افزودن نانوذرات مختلف به ماتریس هیدروژلی تولید می‌شوند. این نانوذرات می‌توانند با مخلوط شدن در ماتریس هیدروژل بعد از انجام عمل پلیمرزاسیون یا رسوب‌دهی در ماتریس هیدروژل بعد از انجام پلیمریزاسیون وارد محیط هیدروژل شوند. هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی دارای خواص مکانیکی، گرمایی، نوری، الکتریکی، واکنش‌پذیری و اصطکاکی بهتری هستند [۶] در سال‌های اخیر، تحقیقات گسترده‌ای در زمینه هیدروژل‌های کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی انجام شده است. انتخاب مواد مختلف برای سنتز هیدروژل‌ها با توجه به سه خصوصیت مهم این مواد نظیر ظرفیت جذب آب، نرخ جذب آب، و استحکام ژل متورم شده انجام می‌شود. این موضوع در ادامه به طور خلاصه مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد [۵]

6- ترکیبات معدنی

ترکیبات معدنی به‌ویژه ذرات رس اغلب به دلیل فراوانی بالا، قیمت پایین، و ماهیت هیدروفیلی، در سنتز نانوکامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. ذرات رس به دلیل داشتن حدود ۵۰ گروه عاملی می‌توانند به عنوان اتصالات عرضی (cross linkers) عمل کرده و خواص مکانیکی هیدروژل را افزایش دهند. میزان بهبود در استحکام مکانیکی هیدروژل، به ساختار رس مورد استفاده و قابلیت لایه‌ای شدن آن در بستر پلیمری بستگی دارد. مونت‌موریلونیت، بنتونیت و انواع رس‌های سیلیکاتی دیگر، از مهم‌ترین رس‌های مورد استفاده در ساخت هیدروژل‌ها هستند [۵]. نانوذرات سیلیکا می‌توانند استحکام مکانیکی هیدروژل‌ها را از طریق بازآرایی شبکه پلیمری به دلیل پیوند هیدروژنی ساختار زنجیره‌ای پلیمر با ذرات آب‌دوست افزایش دهند. برای نمونه، می‌توان هیدروژلی بر پایه پلی (N)ایزوپروپیل آکریل آمید- مونت‌موریلونیت و بدون استفاده از اتصال‌دهنده عرضی شیمیایی تهیه کرد. در این حالت، لایه‌های رس مونت‌موریلونیت می‌توانند نقش اتصالات عرضی چند عاملی را ایفا کنند [۶]. شکل ۲ شمایی از این هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی را نشان می‌دهد. ظرفیت تورم یک هیدروژل می‌تواند با تغییر در نوع و غلظت اتصال‌دهنده (cross linker)، مونومر، و دمای واکنش تغییر کند. ویژگی‌هایی مانند ظرفیت تورم، نرخ تورم، قابلیت تورم مجدد و حساسیت به شوری می‌توانند تحت تأثیر نوع رس و مقدار رس قرار گیرند [۶]



شکل ۲- شمایی از سنتز رس‌های تغییر شکل یافته با مواد آلی [۶: MMT]. [رس مونت موریلونیت، chitosan کیتوسان، SHNC هیدروژل نانوکامپوزیتی].

7- قابلیت تورم مجدد (Reswellability)

قابلیت تورم مجدد به‌ویژه در مورد هیدروژل‌های کشاورزی اهمیت زیادی دارد. برای اینکه هیدروژل‌ها بتوانند برای سالیان متمادی مورد استفاده قرار گیرند، این مواد می‌بایست بتوانند در طی دوره‌های متعدد تورم-واتورم (Swelling-deswelling)، آب را مکرراً جذب و آزاد کنند. نتایج مطالعات نشان می‌دهند که تورم مجدد هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی بیشتر از هیدروژل‌های کامپوزیتی فاقد ذرات رس است. رس میکا در مقایسه با رس‌های مختلف مانند ورمیکولیت، مونت‌موریلونیت و کائولینیت، دارای بالاترین قدرت تورم مجدد است [۶].

8- نرخ تورم (Swelling Rate)

نرخ تورم به پارامترهای مختلفی مانند اندازه ذرات، روش خشک شدن، و ساختار شبکه پلیمری بستگی دارد. نوع رس نیز می‌تواند به طور قابل توجهی سینتیک تورم را تحت تاثیر قرار دهد. برای نمونه، رس مونت موریلونیت دارای نرخ تورم بالاتری نسبت به رس‌های ورمیکولیت، میکا و کائولینیت است. مطالعات نشان داده‌اند که هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی، نرخ تورم بالاتری در مقایسه با سایر هیدروژل‌ها دارند. دلیل این موضوع می‌تواند ماهیت و چگالی اتصالات شبکه ناشی از وجود ذرات رس باشد [۶].

9- واکنش به شوری (Saline Sensitivity)

ظرفیت تورم هیدروژل‌های یونی به شدت به شوری محیط (یا قدرت یونی آن) بستگی دارد. از آنجایی که با افزایش قدرت یونی، فشار اسمزی کاهش می‌یابد، ظرفیت تورم هیدروژل‌ها به‌طور معناداری افت می‌کند تا حدی که ممکن است رسوب هیدروژل اتفاق بیافتد. این پدیده اغلب در غلظت‌های بالاتر یون در داخل خاک، به دلیل حضور کاتیون‌های چندظرفیتی تشدید می‌شود. این در حالی است که ظرفیت جذب آب در هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی پایه‌رس به دلیل ماهیت ذرات رسی مورد استفاده و جذب بالاتر نمک کاهش نمی‌یابد [۶].

10- رس‌های اصلاح شده با مواد آلی (Organo-modified Clays)

برای تولید نانوکامپوزیت‌های هیدروفوبیک پلیمر-رس، ابتدا ذرات رس را توسط مواد آلی اصلاح می‌کنند تا فاصله بین صفحات آنها افزایش یابد و ورود پلیمرهای سازنده هیدروژل به درون آنها امکان‌پذیر شود. برای نمونه می‌توان به هیدروژل‌های پایه مونت‌موریلونیت-کیتوسان اشاره کرد. برای سنتز این دسته از هیدروژل‌ها، از مواد کاتیونی با وزن مولکولی پایین (مانند نمک‌های قلیایی آمونیومی نظیر هگزادسیل آمونیوم کلراید، (۳-۱-کریل آمیدوپروپیل)تری متیل آمونیوم کلراید) و/یا مواد پلیمری دیگر (مانند کیتوزان و پلی (دی متیل دی آلی آمونیوم کلراید)) استفاده می‌شود [۶].

11- نانوذرات فلزی (Metal Nanoparticles)

تاکنون از نانوذرات فلزی مانند نقره به منظور تهیه هیدروژل‌ها استفاده شده است. این دسته از هیدروژل‌ها به دلیل تمایل بالای نانوذرات نقره به تجمع در ماتریس پلیمری، اغلب به صورت درجا سنتز می‌شوند.

12- آماده‌سازی هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی

از مهم‌ترین مونومرهای مورد استفاده در هوموپلیمرها و کوپلیمرها می‌توان به مونومرهای مانند اکریل آمید (AAm)، اکریلیک اسید (AA)، نمک‌های اکریلیکی، و ۲-اکریلیک آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) اشاره کرد. معمول‌ترین روش برای تهیه این دسته از هیدروژل‌ها، روش پلیمریزاسیون ذرات درون محلول مونومر (solution Polymerization) است. در روش پلیمریزاسیون درجای ذرات درون محلول مونومر، نانوذرات و مونومر مورد استفاده به‌طور همزمان از همان ابتدای سنتز وجود دارند اما در روش پلیمریزاسیون غیردرجا (Ex Situ)، ابتدا نانوذرات آماده شده و سپس در بستر پلیمری توزیع می‌شوند. پراکندگی ذرات در روش درجا یکنواخت‌تر از روش غیردرجا است. سنتز هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی از طریق روش‌های دیگر

چندان مرسوم نیست، اما در برخی از مطالعات، این مواد به روش پلیمریزاسیون سوسپانسیون معکوس (Inverse Suspension Polymerization) نیز تهیه شده‌اند [۶]

نتیجه‌گیری

با مدیریت صحیح منابع آبی-خاکی و استفاده از فناوری‌های پیشرفته مانند کاربرد هیدروژل‌ها، می‌توان از بارندگی‌های پراکنده و سایر منابع محدود آب در امر حفظ و ذخیره آب در بسترهای خاکی استفاده کرد. با وجود مزیت‌های بسیار گسترده هیدروژل‌ها در حوزه کشاورزی، کاربرد این مواد اغلب به دلیل استحکام مکانیکی پایین ژل و خواص پاسخ‌دهی ضعیف، محدود شده است. قرارگیری نانوذرات در ساختار ماتریس هیدروژل‌ها می‌تواند استحکام مکانیکی آنها را بهبود دهد. هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی ممکن است از پخش افزودنی‌های مختلفی مانند نانوذرات آلی و معدنی، نانوذرات فلزی، اکسید فلزات و ذرات رسی، در ماتریس هیدروژل تهیه شوند و برای بسیاری از کاربردهای زیستی از جمله کشاورزی مورد استفاده قرار گیرند. از مزیت‌های عمده هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی می‌توان به ظرفیت تورم مناسب، قابلیت تورم مجدد دوره‌ای، استحکام بالای ژل و قیمت مناسب آنها اشاره کرد.

منابع و مراجع

- [1]. Farris, S., K.M. Schaich, L. Liu, L. Piergiovanni, and K.L. Yam, "Development of polyion-complex hydrogels as an alternative approach for the production bio-based polymers for food packaging application: a review". Trends in food science and technology. 20: 316-332 (2009).
- [2]. Campos, E.V.R., J.L. de Oliveira, L.F. Fraceto, and B. Singh, "Polysaccharides as safer release systems for agrochemicals". Agronomy for Sustainable Development. 35(1): 47-66 (2015).
- [3]. Ahmed, E.M., "Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review". Journal of Advanced Research 6: 105-121 (2015).
- [4]. Kasgo' z, H., D. A, and A. Kasgo' z, "Enhanced swelling and adsorption properties of AAm-AMPSNa/clay hydrogel nanocomposites for heavy metal ion removal". Polymers for advanced technologies 19:213-220 (2008).
- [5]. Shahid, S.A., A.A. Qidwai, F. Anwar, I. Ullah, and U. Rashid, "Improvement in the Water Retention Characteristics of Sandy Loam Soil Using a Newly Synthesized Poly(acrylamide-co-acrylic Acid)/AlZnFe2O4 Superabsorbent Hydrogel Nanocomposite Material". Molecules. 17:9397-9412(2012).
- [6]. Kabiri, K., H. Omidian, M.J. Zohuriaan-Mehr, and S. Doroudiani, "Superabsorbent Hydrogel Composites and Nanocomposites: A Review". Polymer composite. 32: 277-289 (2011).

مقدمه‌ای بر نانوحامل‌های دارویی

در سال‌های اخیر، تولید نانوذرات به عنوان حامل‌هایی برای دارورسانی مورد توجه قرار گرفته است. حامل‌های نانویی (nanocarriers) با تغییر خصوصیات رهایش دارو، عملکرد دارو را بهبود داده و عوارض جانبی آن را کاهش می‌دهند. در ساخت این نوع از نانوذرات، از مواد مختلفی مانند پلیمرها، ذرات فلزی، و لیپیدها استفاده می‌شود که بسته به روش تولید، مورفولوژی متفاوتی دارند. سیستم‌های دارورسانی مبتنی بر حامل‌های نانویی، اکنون به بازار دارویی جهان وارد شده و استفاده از آنها در دارورسانی روز به روز در حال افزایش است. چشم‌انداز آتی تحقیقات در این زمینه، «توسعه نانوذرات دارویی با عملکرد چندگانه (مانند ذرات با قابلیت دارورسانی هدفمند و تصویربرداری همزمان)» است

– مقدمه

دارودرمانی (Pharmacotherapy) به معنای درمان یا پیشگیری از بیماری‌ها با استفاده از مواد زیستی و شیمیایی است. این روش در کنار سایر روش‌ها مانند جراحی، درمان‌های فیزیکی، استفاده از اشعه‌ها و روان‌درمانی، یکی از اصلی‌ترین روش‌های

پزشکی به شمار می‌رود که در کنار بهبود شرایط بهداشت و رژیم‌های غذایی مناسب، توانسته است بر سلامت، طول عمر و کیفیت زندگی انسان‌ها تاثیر مثبتی داشته باشد.

پیشرفت‌های گسترده در علم ژنتیک و زیست‌شناسی مولکولی نیز به یاری علم دارورسانی آمده و افق‌های جدیدی را پیش روی این حوزه مهم درمانی گشوده است. استفاده از روش‌های جدید شیمیایی و سنتزی، امکان تولید داروهایی با ساختارهای جدید را در مدت زمان کوتاه‌تر فراهم آورده است. با این وجود، در مطالعات دارویی این نکته حائز اهمیت است که ماده فعال دارویی، برای اثربخشی بهتر، باید در فرمولاسیون خود، با مواد دیگری همراه یا ترکیب شود؛ به بیان دیگر، این فرمولاسیون سیستم دارورسانی است که موجب انتقال صحیح ماده فعال دارویی به بدن و اثربخشی بهتر آن می‌شود، به طوری که ترکیبات دارویی به تنهایی توانایی ایفای نقش ندارند. به همین دلیل است که سیستم‌های انتقال دارو در اشکال مختلف در حال گسترش هستند تا بتوانند موجب بهبود دارورسانی به محل هدف و کاهش عوارض دارویی آن شوند [۱-۳].

۲- سیستم‌های انتقال دارو

سیستم دارورسانی (drug delivery system یا DDS) در حقیقت، فرمولاسیون یا ابزاری است که قادر است یک ترکیب دارویی خاص را به بدن وارد نموده و اثر و ایمنی دارو را با کنترل سرعت، زمان و مکان آزادسازی آن تضمین نماید. سیستم‌های دارورسان، نقشی مهمی در اثرات فارماکولوژیکی داروها ایفا می‌کنند زیرا می‌توانند بر نحوه آزادسازی دارو، سرعت آن، توزیع دارو در بدن، و حتی بروز عوارض جانبی اثرگذار باشند. سیستم دارورسانی موثر تضمین می‌کند که داروی فعال بتواند در محل و زمان مناسب آزاد شود و طی زمانی که در آن محیط حضور دارد اثرات خود را به نمایش بگذارد [۱].

برای آشنایی بهتر خوانندگان با موضوع دارورسانی هدفمند، بهتر است به توصیف برخی از مفاهیم مهم در دارورسانی پرداخته شود. اثرات فارماکولوژیکی: اثر فارماکولوژیکی به معنای تاثیراتی است که بدن بر دارو و دارو بر بدن می‌گذارد. این تاثیرات هم شامل آثار درمانی و هم عوارض جانبی و ناخواسته دارو است. فرمولاسیون دارویی: به طور عمومی، فرمولاسیون دارویی، به ترکیبی از مواد موثره دارو و مواد جانبی همراه با آن گفته می‌شود که می‌تواند در انتقال دارو به محل اثر و سرعت اثرگذاری آن موثر باشد. مواد جانبی شامل انواع مختلفی از ترکیبات مانند ساکاروز و مانیتول (به عنوان پرکننده) هستند که می‌توانند به همراه ماده اصلی دارو، در ساخت قرص مورد استفاده قرار گیرند. این مواد درون بدن می‌توانند بر آزادسازی ترکیبات دارویی از فرمولاسیون موثر باشند. برای نمونه، ماده جانبی می‌تواند باعث شود دارویی به جای آنکه در معده با pH اسیدی آزاد شود، در روده با pH قلیایی رها گردد. منظور از آزادسازی دارو، خارج شدن ماده موثره آن از فرمولاسیون مربوطه و انحلال آن در محیط اطراف است. داروها زمانی می‌توانند موثر باشند که در بدن به فرم محلول در مایعات بیولوژیکی پایه‌آب درآیند، زیرا محیط داخلی بدن انسان به صورت محلول است و هرآنچه وارد بدن می‌شود نیز باید محلول باشد. در نتیجه، زمانی می‌توان میزان آزادسازی دارو را محاسبه کرد که دارو به صورت محلول در بدن درآید. بسته به نوع فرمولاسیون دارو و نوع مصرف آن (خوراکی، تزریقی، و غیره)، میزان دارویی موثر در بدن به فرم محلول متفاوت است. در علوم دارویی، از تزریق وریدی به عنوان روشی یاد می‌شود که در آن، دوز دارو به طور کامل در دسترس بدن قرار می‌گیرد و هیچ جزیی از دارو به صورت دست نخورده و غیر موثر از بدن خارج نمی‌شود. در مقابل، سایر روش‌های تجویزی ممکن است دارو را به طور کامل آزاد نکنند و نسبت به روش تجویز وریدی، درصد کمتری را آزاد و به صورت محلول در آورند. در علوم دارویی، اصطلاحی به نام «فراهمی زیستی» (Bioavailability) وجود دارد که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\text{فراهمی زیستی} = \frac{\text{میزان داروی آزاد شده در روش غیر تزریقی وریدی}}{\text{میزان داروی آزاد شده در روش تزریقی وریدی}}$$

۳- دسته‌بندی سیستم‌های دارورسانی

سیستم‌های دارورسانی را می‌توان بر اساس ویژگی‌های مختلف آنها دسته‌بندی کرد:

۳-۱- دستهبندی بر اساس روش تجویز

یکی از شاخص‌هایی که برای دستهبندی سیستم‌های تحویل دارو مورد استفاده قرار می‌گیرد، «مسیر تجویز دارو» است. در حالت کلی، دارو می‌تواند از مسیرهای مختلف آناتومیکی وارد بدن شود. انتخاب راه تجویز بستگی به نوع بیماری، اثر مورد نیاز و خود دارو دارد. دارو می‌تواند مستقیماً به سمت ارگان مورد نظر برود و یا ابتدا به صورت سیستمی تجویز شود و سپس به سمت بافت هدف حرکت کند. در ادامه، مهم‌ترین راه‌های تحویل دارو به بدن موجودات زنده مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرند.

۳-۱-۱- سیستم گوارشی

• خوراکی: این روش رایج‌ترین و آسان‌ترین راه مصرف دارو است و اشکال مختلف داروها مانند قرص، کپسول، محلول و پودر خوراکی را در بر می‌گیرد. بیماران می‌توانند بدون درد و یا کمک افراد دیگر، این فرم دارویی را مصرف نمایند. در این نوع از مصرف، سیستم دارویی وقتی به معده می‌رسد متلاشی می‌شود، کم‌کم داروی خود را آزاد می‌کند، و حین عبور از مسیرهای گوارشی به مرور جذب بدن می‌شود. امروزه با دستکاری فرمولاسیون برخی از داروهای خوراکی، در آنها تغییرات هدفمندی را به وجود می‌آورند. برای نمونه، قرص به جای اینکه در معده آزاد شود، در روده و یا نواحی انتهایی گوارشی باز شده و داروی موثر خود را آزاد می‌کند.

• رکتال: منظور از رکتال، قرارگیری دارو در محل رکتوم (راست‌روده) و آزادسازی دارو در آن ناحیه است. این فرم از داروها غالباً به شکل شیاف و یا تنقیه استفاده می‌شوند. این داروها در رکتوم آزاد شده و از عروق آن ناحیه جذب می‌شوند. مصرف دارو به فرم رکتال چند مزیت مهم دارد:

- برای داروهایی که باید در روده بزرگ اثر کنند مناسب است.
- هرگاه مقادیر بالایی از دارو مورد نیاز باشد، می‌تواند به کار رود.
- برای مصرف داروهایی که به سرعت با اسید معده و یا آنزیم‌های صفراوی تخریب می‌شوند، مناسب است.
- در موارد اورژانسی مانند تشنج در اطفال که امکان رگ‌گیری و تزریق درون سیاهرگی وجود ندارد، قابل استفاده است [۲].

۳-۱-۲- تزریقی

منظور از روش تزریقی، ورود دارو به بدن از هر مسیری به غیر از دستگاه گوارش است. اگرچه این تکنیک، تنهاجی‌ترین روش درمانی محسوب می‌شود، اما مزایای مهم زیر را به همراه دارد:

- سرعت اثرگذاری دارو افزایش می‌یابد.
- فراهمی زیستی کامل محقق می‌شود (فراهمی زیستی در اینجا به معنای نسبت «میزان داروی وارد شده به گردش خون سیستمیک» به «کل داروی وارد شده به بدن» است).
- از تداخل دارو با محتویات و آنزیم‌های دستگاه گوارش جلوگیری می‌شود.
- برای بیماران غیرهوشیار و ناتوان قابل استفاده است.

این داروها اغلب به شکل محلول یا سوسپانسیون هستند و می‌توانند به اشکال مختلفی به بدن موجود زنده تزریق شوند: تزریق درون سیاهرگی، زیرپوستی، داخل عضله، درون صفاقی، درون نخاعی و غیره. روش تزریق اغلب برای دسترسی بهتر دارو به بافت مورد نظر در بدن، مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲]. این روش در چندین حالت اهمیت کاربردی بیشتری پیدا می‌کند: (۱) زمانی که اثرگذاری سریع دارو مد نظر باشد؛ (۲) در شرایطی که دیگر روش‌های مصرف پاسخگو نباشند؛ و (۳) خود دارو در سایر اشکال، پایداری لازم را نداشته باشد.

۳-۱-۳- مخاطی

در روش انتقال مخاطی، داروها می‌بایست از لایه مخاطی بدن عبور کنند. لایه مخاطی، تمام راه‌های داخلی بدن را می‌پوشاند و در محیط بینی، دهان، ریه، واژن و حتی رکتال حضور گسترده دارد. پرکاربردترین روش مخاطی، روش دهانی و زیربانی (مانند داروی

نیتروگلیسرین) است. در این مورد، دارو با قرار گرفتن در محیط دهانی، آزاد شده و در نهایت توسط عروق موجود در حفره دهان جذب و در سرتاسر بدن توزیع می‌شود. مصرف دارو از راه بینی، هم به صورت موضعی و هم به شکل سیستمیک انجام می‌شود. در حالی که استفاده موضعی از طریق بینی، برای درمان بیماری‌هایی نظیر احتقان بینی، سینوزیت، التهاب بینی و بیماری‌های مزمن تنفسی مورد استفاده قرار می‌گیرد، انتقال سیستمیک عمدتاً برای داروهایی به کار می‌رود که از راه خوراکی غیرموثر هستند و نیاز به مصرف طولانی‌مدت دارو وجود دارد. هورمون کلسی‌تونین نمونه تجاری از این نوع داروها است که برای جلوگیری از پوکی استخوان از راه بینی مصرف می‌شود [۲].



شکل ۱- داروی کلسی‌تونین برای درمان پوکی استخوان که از راه بینی مصرف می‌شود [۲].

۳-۱-۴- ریوی

بهترین روش دارورسانی برای درمان بیماری‌های ریوی، انتقال مستقیم دارو به خود ریه و به طور دقیق‌تر، آلوئول‌های ریوی است. انتقال هوا به آلوئول‌های ریوی با کمک راه‌های هوایی فوقانی انجام می‌شود که از نای آغاز شده و با منشعب شدن به نایژه، نایژک و نایژک‌های انتهایی تنفسی، در نهایت به آلوئول‌ها می‌رسد و سطحی حدود 100m^2 را در یک فرد بالغ برای تبادل مواد فراهم می‌آورد. آلوئول‌ها یک لایه نازک سلولی دارند که جذب مواد به داخل جریان خون را امکان‌پذیر می‌سازند. برای مصرف دارو از طریق ریه نیاز به تجهیزات خاص دارورسانی است زیرا دارو تا رسیدن به ریه ممکن است رسوب کند و یا در مخاط قبل از ریه مانند نای و نایژه گرفتار شود. برای این کار لازم است تجهیزات ریوی خاصی مانند دستگاه‌های استنشاق ریوی مورد استفاده قرار گیرند.

۳-۱-۵- پوستی

در روش پوستی، داروها می‌توانند به فرم پماد، کرم، لوسیون، ژل، و پیچ پوستی در آیند و اغلب بر روی موضع مصرف اعمال شوند تا از طریق عروق موضعی جذب شوند. این داروها می‌توانند در جریان خون عمومی بدن قرار گیرند و به کل بدن منتقل شوند (مانند

جذب نیتروگلیسیرین از پوست و اثر آن بر درد ناشی از آنژین صدری، یا به طور موضعی، همان ناحیه را تحت تاثیر قرار دهند. از مزیت‌های انتقال دارو از راه پوست می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۲]:

- عبور نکردن دارو از مسیر کبد و آنزیم‌های گوارشی که می‌توانند اثر دارو را تحت تاثیر قرار دهند.
- آزادسازی طولانی‌مدت دارو
- کاهش عوارض جانبی دارو
- همراهی بیشتر بیماران
- بدون درد بودن و سهولت مصرف
- سهولت خاتمه دادن به مصرف داروها با پاک کردن آنها از موضع اعمال شده
- قابلیت جایگزینی با روش خوراکی برای افرادی که توانایی مصرف دارو را ندارند (مانند افراد بیهوش)

۲-۳- دسته‌بندی بر اساس مکانیسم آزادسازی دارو

حوزه دارودرمانی رایج، به استفاده از داروهایی می‌پردازد که جذب و فراهمی زیستی آنها به فاکتورهای متعددی مانند میزان حلالیت، وزن مولکولی، نوع و تعداد پیوندها، و پایداری شیمیایی بستگی دارد. این فاکتورها می‌توانند بر پاسخ‌های درمانی تاثیر بسزایی داشته باشند.

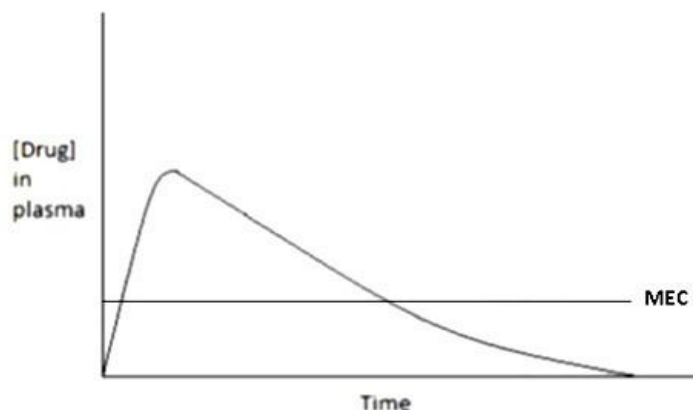
با تقریب خوبی می‌توان گفت که ترکیبات فعال دارویی (active pharmaceutical ingredients (APIs)) هرگز به تنهایی تجویز نمی‌شوند و اغلب به آنها افزودنی‌هایی موسوم به اکسپینانت (excipient) اضافه می‌شود. اکسپینانت‌ها عملکرد دارویی را تغییر داده و می‌توانند آن را اختصاصی کنند؛ بدین معنا که پایداری، نحوه پخش شدن، اندازه و حجم نهایی فرمولاسیون، تغییر میزان انحلال، و تغییر طعم، بو و رنگ، با کمک اکسپینانت‌ها کنترل و دستکاری می‌شود تا موجب افزایش فراهمی زیستی و پذیرش دارو توسط بیمار شود.

در ابتدا تصور می‌شد که این ترکیبات بر فرمولاسیون تاثیر ندارند، اما مطالعات نشان دادند که آنها می‌توانند بر سرعت و مقدار جذب دارو و نیز فراهمی زیستی موثر باشند. بر اساس نوع اکسپینانت‌های مورد استفاده در فرمولاسیون، آزادسازی داروها دستخوش تغییراتی می‌شود که در ادامه به آنها پرداخته خواهد شد. می‌توان مکانیسم آزادسازی را به دو دسته کلی زیر تقسیم‌بندی کرد:

- آزادسازی سریع که جزئی از روش‌های آزادسازی رایج است.
- آزادسازی تغییر یافته که جزء سیستم‌های نوین دارورسانی محسوب می‌شود.

۱-۲-۳- آزادسازی سریع (immediate release)

در این نوع از آزادسازی، دارو فوراً بعد از مصرف آزاد می‌شود. این نوع آزادسازی برای شروع اثر سریع دارو مناسب است. اغلب روش‌های رایج دارورسانی هدفمند (conventional drug delivery) که در سال‌های اخیر مورد استفاده قرار گرفته‌اند از این نوع هستند. در این سیستم‌ها، پس از تجویز دارو به بیمار، غلظت پلاسمایی دارو افزایش می‌یابد و سپس به یک باره افت کرده و به سطحی غیر موثر می‌رسد، تا زمانی که دوباره مصرف شود (شکل ۲) و مجدداً همین افزایش و کاهش اتفاق بیافتد.



شکل ۲- نمودار غلظت داروی آزاد شده برحسب زمان در یک سیستم آزادسازی سریع. عبارت MEC (minimum effective concentration) به معنای حداقل غلظت موثر دارو است [۳].

یکی از عیوب مهم این سیستم دارورسانی این است که دارو صرفاً تا زمانی که در غلظت‌های بالاتر از MEC قرار دارد موثر خواهد بود و هرگاه میزان آن به زیر این کمیت رسید، دیگر اثرگذار نیست. از آنجایی که برخی از بیماران، داروهای تجویز شده را در ساعات معین مصرف نمی‌کنند، نمی‌توان انتظار داشت که دارو همیشه موثر باشد. همچنین در سیستم‌های رایج دارورسانی، سرعت و مقدار جذب دارو تحت تاثیر عواملی مانند خواص فیزیکی و شیمیایی دارو، حضور و نوع اکسپیانت‌ها، حضور یا عدم حضور مواد غذایی در معده، میزان pH دستگاه گوارش و حرکت آن، و بسیاری عوامل دیگر قرار دارد. این سیستم‌ها، محدودیت دیگری در زمینه شیمی‌درمانی سرطان دارند. با توجه به اینکه در سیستم‌های رایج دارورسانی، داروها اغلب به طور غیر اختصاصی عمل می‌کنند، داروی شیمی‌درمانی هم به سلول‌های سالم و هم به سلول‌های سرطانی دسترسی می‌یابد و موجب بروز عوارض شیمی‌درمانی می‌شود [۳].

با توجه به مشکلات ذکر شده، برای بهبود آزادسازی داروها با استفاده از سیستم‌های دارورسانی، رویکرد تحقیقاتی به سمت سیستم‌های نوین تغییر جهت داده است. به طور کلی، در سیستم‌های رایج، هدف از درمان، ردیابی مشکلات در سطح بافت‌ها است مانند یافتن مشکلات متابولیسمی، عوامل سرطانی، یا عوامل عفونی، که منجر به بروز علائم مشخص در بیمار می‌شود. اما در بحث دارورسانی نوین، هدف، ردیابی تغییرات و مشکلات در سطوح مولکولی و سلولی و آغاز درمان آنها قبل از بروز علائم بیماری‌ها است. این سیستم‌ها موجب حفاظت از دارو در برابر تخریب، طولانی کردن اثر فعالیت زیستی، افزایش فراهمی زیستی دارو، و محافظت بیمار از اثرات سمی و عوارض جانبی دارو با افزایش تجمع دارو در محل اثر و نه سایر بخش‌های بدن می‌شوند. با توجه به توضیحات فوق، سیستم‌های نوینی توسعه یافته‌اند که می‌توانند ویژگی‌های ذکر شده را پوشش دهند. در ادامه مقاله حاضر، به معرفی انواع سیستم‌های نوین دارورسانی پرداخته خواهد شد.

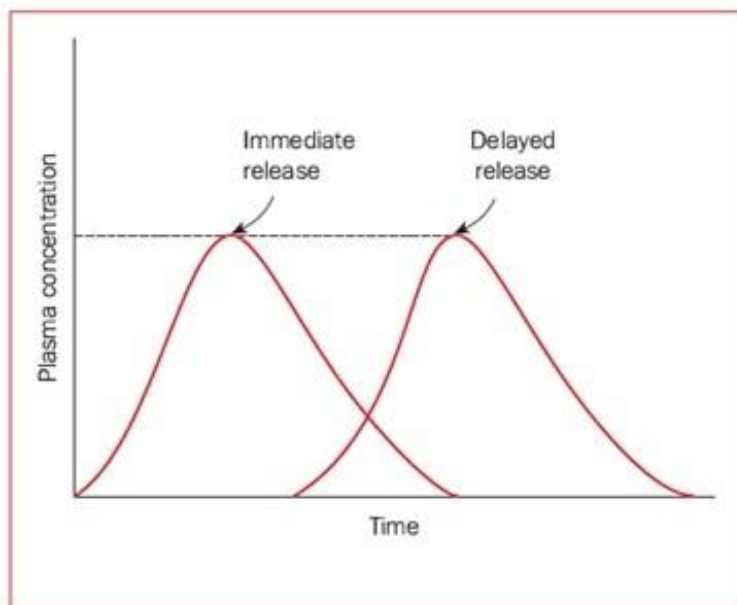
۲-۲-۳- سیستم‌های دارورسانی با مکانیزم آزادسازی تغییر یافته (modified release)

سیستم‌هایی که می‌توانند به صورت تغییر یافته داروها را آزاد کنند، در طی سالیان متمادی و در منابع علمی مختلف، با نام‌های گوناگون معرفی شده‌اند. این سیستم‌ها، مواد دارویی را در یک مدت زمان طولانی‌تر و متفاوت با سیستم‌های سریع آزادکننده دارو رها می‌کنند و مزایای بسیاری دارند. از مهم‌ترین این سیستم‌ها می‌توان به فرمولاسیون‌های زیر اشاره کرد:

۱-۲-۳- آزادسازی تاخیری (delayed release)

آزادسازی تاخیری بدین معنا است که سیستم‌های دارورسانی، داروهای خود را در زمانی دیرتر از حد معمول و یا در مکان خاصی مانند کولون (اشکال مخصوص کولون) یا روده باریک آزاد نمایند؛ به عبارت دیگر، این نوع از سیستم‌های دارورسانی، توانایی کنترل

مکان و زمان آزادسازی دارو را دارند (شکل ۳). برای نمونه، با تغییر pH و افزایش آن در ناحیه روده، سیستم تأخیری حساس به pH، فعال شده و داروی خود را آزاد می‌کند. با پیشرفت این سیستم‌ها، درمان بیماری‌هایی مانند بیماری کرون که مستلزم تحویل دارو به انتهای روده است، بهتر انجام می‌شود.



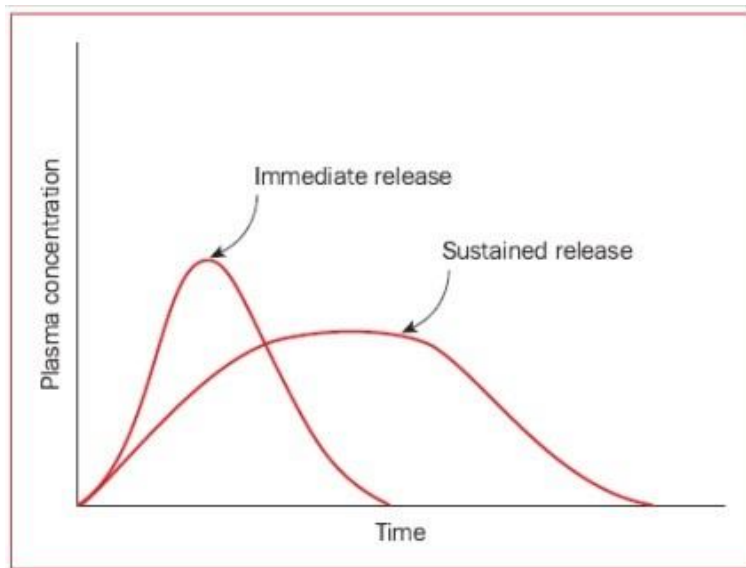
شکل ۳- آزادسازی دارو به فرم تأخیری

۲-۲-۲-۳- سیستم‌های extended release

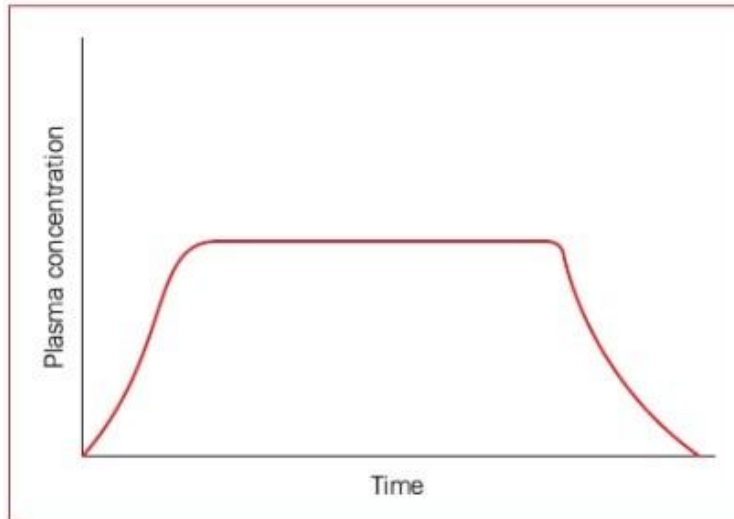
این سیستم‌ها که سیستم‌های طولانی اثر (long acting) نیز نامیده می‌شوند، اجازه می‌دهند دارو در مدت زمان طولانی‌تری آزاد شود. از مهم‌ترین ویژگی‌های سیستم‌های طولانی اثر می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- مدت زمان تأثیر دارو را افزایش می‌دهند.
- دفعات مورد نیاز مصرف دارو را کاهش می‌دهند.
- تغییرات پلاسمایی غلظت دارو را به حداقل می‌رسانند.
- عوارض جانبی دارو را کاهش می‌دهند.

این نوع از سیستم‌های دارورسانی، برای درمان بیماری‌های مزمن که در آنها، بیمار می‌بایست دارو را به مدت طولانی مصرف کند، مناسب هستند. این سیستم‌ها در عمل می‌توانند با اشکال دارویی مختلف (خوراکی، پوستی، تزریقی، مخاطی و غیره) مورد استفاده قرار گیرند. می‌توان مکانیزم آزادسازی طولانی اثر (extended release) را به دو دسته کلی زیر تقسیم‌بندی کرد: (الف) مکانیزم آزادسازی پایدار (sustained release)، و (ب) مکانیزم آزادسازی کنترل شده (controlled release). در سیستم‌های مبتنی بر آزادسازی پایدار، دارو به مدت طولانی‌تری نسبت به سیستم‌های رایج سریع آزادشونده در بدن آزاد می‌شود (شکل ۴). در نتیجه، دارو مدت زمان بیشتری در بدن باقی می‌ماند و برای داروهایی که می‌بایست به صورت طولانی مدت مصرف شوند، کاملاً مناسب است.

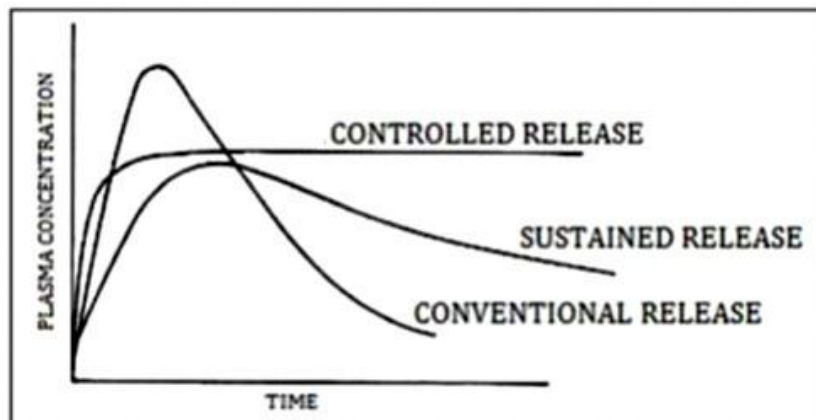


شکل ۴- نحوه آزادسازی دارو با استفاده از مکانیزم آزادسازی پایدار و سیستم‌های رایج آزادسازی سریع. مشابه سیستم‌های مبتنی بر آزادسازی پایدار، در سیستم‌های مبتنی بر آزادسازی کنترل شده، داروها می‌توانند در مدت زمان طولانی آزاد شوند، اما دارو در غلظت بیشینه و درمانی خود، مدت زمان طولانی‌تر و به صورت ثابت‌تر و با نوسان کمتری نسبت به سیستم‌های مبتنی بر آزادسازی پایدار باقی می‌ماند (شکل ۵). این امر موجب می‌شود که در مصرف داروهایی مانند داروهای فشار خون که به طور مزمّن استفاده می‌شوند، غلظت دارو ثابت‌تر بماند و از نظر درمانی شرایط بهینه‌تری فراهم شود.



شکل ۵- آزادسازی داروها مبتنی بر مکانیزم آزادسازی کنترل شده.

شکل ۶ میزان آزادسازی دارو را برای سیستم‌های دارورسانی رایج، سیستم‌های مبتنی بر آزادسازی پایدار و آزادسازی کنترل شده با گذشت زمان را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود آزادسازی تغییر یافته توانسته است غلظت دارو را در زمان بیشتری ثابت نگه دارد.



شکل ۶- مقایسه میزان آزادسازی دارو برای سیستم‌های دارورسانی رایج، و سیستم‌های مبتنی بر آزادسازی پایدار و کنترل شده.

۳-۳- نمونه تجاری سیستم‌های دارورسانی هدفمند

در این بخش به معرفی برخی از مهم‌ترین نمونه‌های تجاری سیستم‌های دارورسانی هدفمند می‌پردازیم.

سیستم Ocuser

سیستم دارورسانی Ocuser، یک سیستم چشمی برای رساندن داروی پیلوکارپین به چشم جهت درمان آب سیاه است که دارو را تا مدت ۷ روز آزاد کرده و مشکل تکرار کردن دوز را برای بیمار رفع می‌نماید (شکل ۷).



شکل ۷- سیستم Ocuser، یک سیستم چشمی برای درمان آب سیاه [۲]

سیستم دارورسانی Transderm-nitro/nitro dur

سیستم دارورسانی Transderm-nitro/nitro dur یک سیستم انتقال پوستی است که داروی نیتروگلیسیرین را برای درمان آنژین به صورت کنترل شده آزاد می‌کند (شکل ۸) [۲،۳].



شکل ۸- سیستم دارورسانی [3]. Transderm-nitro/nitro dur

بحث و نتیجه گیری

حضور داروی فعال به تنهایی نمی تواند تضمین کننده دارورسانی موثر در بدن بیمار باشد. بدین منظور لازم است که یک سیستم انتقال داروی موثر و کارآمد، داروی فعال را به موضع مورد نظر انتقال دهد به طوری که دارو در زمان و محل خاصی شروع به اثربخشی نماید. سیستم های قدیمی دارورسانی کمتر می توانستند این اهداف را برآورده نمایند. در نتیجه، استفاده از سیستم های نوین با ویژگی های بهینه دارورسانی روز به روز در حال گسترش هستند.

منابع و مراجع

Jain, K. K. "Drug Delivery Systems" USA: Humana Press, (2008).

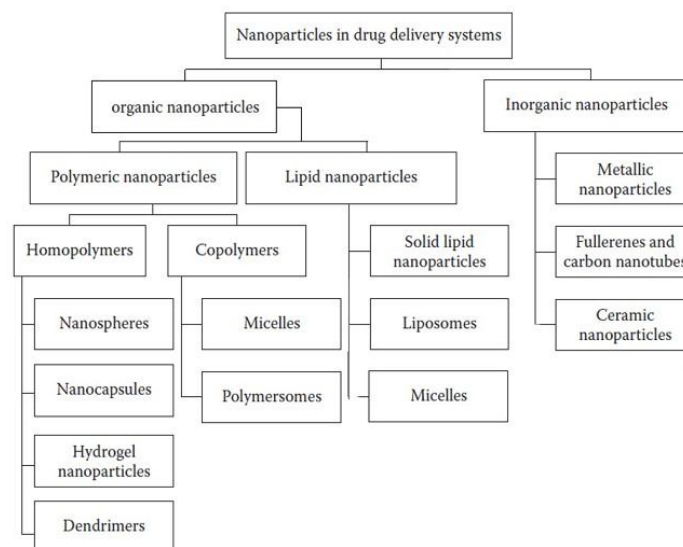
Saltzman, W. M. "Drug Delivery Engineering Principles for Drug Therapy" USA: OXFORD Press, (2001).

Perrie, Y., Rades, T. "FASTtrack: Pharmaceuticals-Drug Delivery and Targeting" USA: Pharmaceutical Press, (2010)

سیستم های انتقال دارو (drug delivery systems, DDS) برای بهبود خواص دارویی و درمانی برخی از داروها توسعه یافته اند و غالباً به صورت یک مخزن، دارو را درون خود جای می دهند. این سیستم ها دارو را به مقدار معین و در محل خاص، آزاد نموده و رهایش و توزیع آن را در بدن کنترل می کنند. نانوذرات به طور گسترده در دارورسانی مورد استفاده قرار می گیرند. در سال های اخیر، توجه زیادی به سنتز نانو ساختارها و استفاده از آنها به عنوان حامل برای دارورسانی شده است، چرا که این ساختارها چندین مزیت اصلی دارند: (الف) کنترل و کاهش نرخ رهایش دارو، (ب) حفاظت از مولکول های دارو، (ج) داشتن سایز کوچک تر از سلول، (د) قابلیت عبور از موانع زیستی جهت تحویل دارو به محل هدف، (ه) افزایش ماندگاری دارو در جریان خون، (ک) دارورسانی هدفمند، و (م) زیست سازگاری. این ویژگی ها موجب افزایش بازده درمانی داروها می شوند. در نیم قرن اخیر، پیشرفت های زیادی در علوم پلیمر، شیمی، زیست شناسی، مکانیک، و فیزیک حاصل شده است که از این رهگذر، انواع گسترده ای از نانوحامل ها با خصوصیات منحصر به فرد و کارایی مختلف، برای کاربردهای زیست پزشکی معرفی شده اند [۱].

۲- تقسیم بندی نانوحامل های دارویی

به طور کلی، می توان حامل های دارویی را به دو دسته کلی «حامل های آلی» یا **organic** و «حامل های غیر آلی» یا **inorganic** طبقه بندی کرد. هر کدام از این دسته ها به زیرشاخه های کوچک تری تقسیم بندی می شوند (شکل ۱ را ببینید) [۲ و ۳].



شکل ۱- فلوجارت انواع نانوحامل های مورد استفاده در صنعت دارورسانی هدفمند [۲ و ۳].

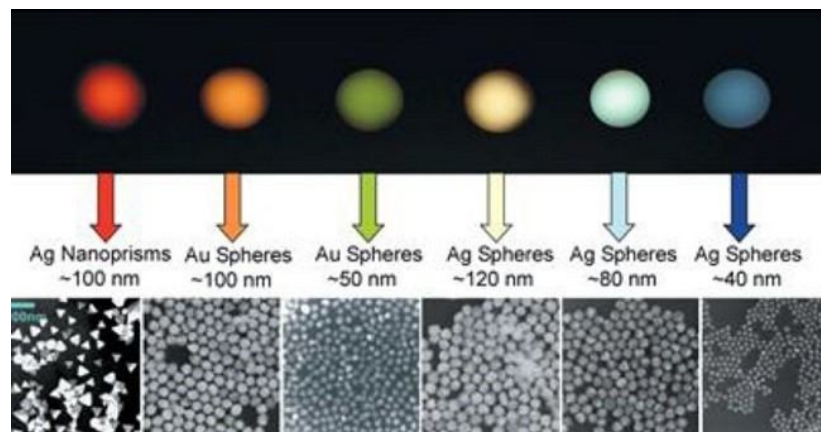
۲-۱- نانوحامل‌های غیر آلی

نانوذرات سرامیکی

نانوذرات سرامیکی غالباً از مواد غیر آلی مانند سیلیکا و آلومینا تهیه می‌شوند. البته این ذرات به این دو ماده محدود نمی‌شوند و اکسیدهای فلزی دیگر (مانند اکسید آهن، اکسید نقره، و سولفیدهای فلزی) نیز در ساخت آنها در ابعاد و اشکال گوناگون مورد استفاده قرار می‌گیرند. این ذرات می‌توانند متخلخل باشند و مخازنی را برای بارگذاری داروها (loading) و جلوگیری از تخریب آنها فراهم کنند. سیلیکا و سیلیکای متخلخل، پرکاربردترین این دسته از ترکیبات هستند و نمونه مشهور تجاری آن با نام MCM-41 در بازار به فروش می‌رسد. با توجه به سنتز آسان و امکان تغییرات سطحی بسیار بر روی این ذرات، مواد سرامیکی حامل‌های جذابی برای دارورسانی به شمار می‌روند [۳].

نانوذرات فلزی

نانوذرات فلزی در دارورسانی، تشخیص بیماری‌ها و تهیه حسگرهای زیستی کاربرد زیادی دارد. تاکنون طیف گسترده‌ای از ذرات فلزی تولید و مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند، اما طلا و نقره پرکاربردترین آنها هستند. می‌توان این ذرات را در اندازه‌ها و اشکال مختلف و با توزیع اندازه ذره‌ای باریک (narrow particle size distribution) تولید کرد. یکی از ویژگی‌های منحصر به فرد این ذرات، تغییر رفتار نوری آنها با تغییر اندازه ذرات است. به بیان دیگر، نانوذرات با اندازه‌های مختلف، رنگ‌های متفاوتی را در طول موج‌های مرئی از خود نشان می‌دهند (شکل ۲ را ببینید). از این ویژگی می‌توان در تشخیص بیماری‌ها و دارورسانی بهره برد و تشخیص و توزیع داروها را تسهیل کرد. اصلاح سطحی این ذرات بسیار آسان است و لیگاندهای مختلف مانند قندها، پپتیدها، پروتئین‌ها و DNA، قابلیت اتصال به این ذرات را دارند [۳].



شکل ۲- نانوذرات طلا و نقره با اندازه و اشکال مختلف موجب ایجاد رنگ‌های متفاوت می‌شوند [۳].

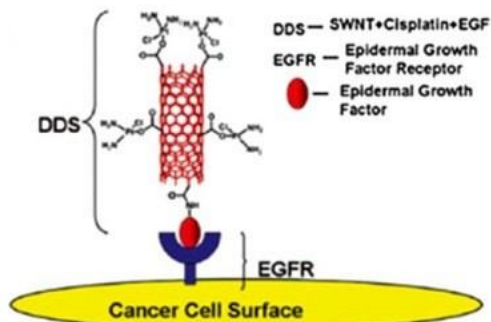
نانوذرات مغناطیسی

نانوذرات سوپرپارامغناطیس اکسید آهن یکی دیگر از مواد غیر آلی هستند که کاربرد گسترده‌ای در دارورسانی دارند و اغلب با روش‌های شیمیایی (مانند روش هم‌رسوبی) و زیستی (با کمک باکتری) سنتز می‌شوند. از مزایای مهم این ترکیبات می‌توان به اصلاح آسان سطح ذرات و اتصال مستقیم لیگاند به آن اشاره کرد. این ذرات به دلیل خاصیت سوپرپارامغناطیسی می‌توانند در «دارورسانی هدفمند با کمک میدان مغناطیسی» یا magnetically induced drug delivery مورد استفاده قرار گیرند. به بیان ساده‌تر، می‌توان نانوذرات مغناطیسی را پس از بارگذاری با دارو، به وسیله اعمال میدان مغناطیسی خارجی، به نقطه خاصی از بدن هدایت کرد و دارو را به محل مورد نظر تحویل داد. نانوذرات سوپرپارامغناطیس مگهمیت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) و مگنتیت (Fe_3O_4)

عمده‌ترین نانوذرات مغناطیسی مورد استفاده در دارورسانی هستند. این ذرات معمولاً برای افزایش زیست‌سازگاری، با پلیمرهایی مانند دکستران یا کیتوزان عامل‌دار می‌شوند [۳].

• نانوذرات کربنی

نانولوله‌های کربنی و فولرن‌ها دو دسته مهم از ترکیبات کربنی هستند که اخیراً در دارورسانی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. اندازه، شکل، و خصوصیات سطحی موجب شده تا این مواد قابلیت استفاده در دارورسانی را داشته باشند. نانولوله‌های کربنی تک‌جداره و فولرن‌های ۶۰ کربنه (شکل ۳ را ببینید) قطری در حدود ۱ نانومتر دارند که نصف قطر یک ماریپیج DNA است. این ذرات به دلیل اندازه کوچک خود به آسانی می‌توانند از عرض غشاهای بیولوژیکی عبور کنند و خود را به درون سلول برسانند. این ساختارها با دارا بودن سطح بالا، امکان مهندسی سطح را به راحتی فراهم می‌کنند. سطح این ذرات غالباً به منظور افزایش زیست‌سازگاری و قابلیت حمل مواد مختلف دارویی، با گروه‌ها و ترکیبات گوناگون عامل‌دار می‌شود. می‌توان از این ذرات، به عنوان حامل برای حمل مولکول‌های زیستی مانند پروتئین، DNA و انواع داروها استفاده کرد. ترکیبات دارویی بر سطح یا درون این ساختارها بارگذاری می‌شوند. هدفمندسازی و انتقال همزمان دو یا چند ترکیب، از دیگر ویژگی‌های بارز این ذرات در دارورسانی هدفمند است [۳].



شکل ۳- (چپ) ساختار فولرن ۶۰ کربنه (C60)؛ (راست) شمایی از یک سیستم دارورسانی هدفمند بر پایه نانولوله کربنی تک‌دیواره [۳].

۲-۲- نانوحامل‌های آلی

• لیپوزوم

لیپوزوم برای اولین بار در سال ۱۹۶۱ توسط بنگام (Bangham) شناسایی شد. این وزیکول‌های دولایه، از یک بخش مایعی محبوس شده در یک غشای لیپیدی دولایه (غالباً از جنس فسفولیپیدهای طبیعی و یا سنتزی) تشکیل می‌شوند. ماهیت دوگانه‌دوستی (آمفی‌فیلیک)، زیست‌سازگاری، و سهولت انجام تغییرات سطحی، از جمله ویژگی‌های مهمی هستند که این ساختارها را به گزینه‌ای مناسب برای دارورسانی هدفمند تبدیل کرده‌اند. اولین فرمولاسیون لیپوزومی معرفی شده به بازار دارویی دنیا، یک لیپوزوم پگیله شده حاوی دوکسوروبیسین به نام Doxil® است (شکل ۴ را ببینید). پگیله کردن یا PEGylation به معنی پوشاندن سطح نانوذرات با پلیمر پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) است. حضور پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) در سطح این لیپوزوم موجب افزایش نیمه عمر گردش داروی دوکسوروبیسین می‌شود [۱ و ۳].



شکل ۴- فرمولاسیون داروی داکسیل که در مقایسه با فرمولاسیون‌های رایج دوکسوروبیسین سمیت قلبی، تهوع و عوارض جانبی کمتری دارد [۱۳].

نانوذرات لیپیدی جامد

نانوذرات لیپیدی جامد (solid lipid nanoparticles یا SLN) نمونه دیگری از نانوذرات لیپیدی هستند که از یک ماتریس لیپیدی جامد متشکل از تری‌گلیسیریدها، لیپیدها، اسیدهای چرب، استروئیدها و موم‌ها تشکیل شده‌اند و اندازه‌ای کمتر از ۱ میکرومتر دارند. به منظور افزایش پایداری این ذرات لازم است در فرمولاسیون آنها، ترکیبات اصلاح‌کننده سطحی (surfactants) استفاده شود. از این نانوذرات می‌توان به منظور بارگذاری و حمل داروهایی با حلالیت بسیار کم در محیط آبی استفاده کرد و آنها را در مدت زمان مشخص آزاد، و با کمک روش‌های مختلف مانند روش‌های خوراکی و تزریقی به موضع مورد نظر رساند [۴].

نانوذرات پلیمری

شاید نانوذرات پلیمری رایج‌ترین مواد در داروسازی به شمار می‌روند. پلیمر به‌کار رفته در رهاسازی کنترل شده دارو می‌بایست زیست‌سازگار و غیرسمی بوده و ناخالصی‌های قابل نشت نداشته باشد. این ذرات از نظر فیزیکی نیز باید ساختار مناسبی داشته و نیمه عمر مورد نظر را دارا باشد. پلیمرهای به‌کار رفته در ساخت نانوذرات پلیمری می‌توانند سنتزی و یا طبیعی باشند. این ذرات غالباً از انواع پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر انتخاب می‌شوند. مزیت استفاده از نانوذرات پلیمری، پایداری بالای آنها و امکان تولید در مقیاس بالا است. سیستم‌های وزیکولی (نانوکپسول‌ها) و سیستم‌های ماتریسی (نانوسفر یا Nanospheres) جزء نانوذرات پلیمری محسوب می‌شوند. در نانوکپسول‌ها، دارو در داخل حفره‌ای پلیمری محبوس می‌شود اما در نانوسفرها، دارو در ماتریس پلیمری پراکنده می‌شود [۳۴]. در حقیقت، نانوسفرهای پلیمری، ساختارهای کروی یکنواخت و کوچکتر از اندازه یک میکرون هستند که از پلیمرهای غیرقابل تجزیه (non-biodegradable) یا تجزیه‌پذیر (biodegradable) ساخته می‌شوند. جزء پلیمری، در یک فاز آلی پراکنده می‌شود و سپس اتصال عرضی برقرار می‌کند تا ساختارهای کروی تشکیل شوند. می‌توان مولکول‌های دارو را در داخل یک نانوسفر توخالی به دام انداخت یا در ماتریس یک نانوسفر جامد گنجانند. Abraxane® اولین نانوداروی پلیمری است که در سال ۲۰۰۵ توسط شرکت آمریکایی American Pharmaceutical Partners and American Bioscience به بازار دارویی دنیا معرفی شد. این دارو حاوی نانوذرات داروی پکلی‌تاکسول متصل شده به آلبومین است. این فرمولاسیون عاری از ترکیبی به نام chromophore-EL است که در فرمولاسیون‌های قبلی داروی پکلی‌تاکسول، به منظور افزایش حلالیت مورد استفاده قرار می‌گرفت. ترکیب کروموفور باعث ایجاد حساسیت‌های شدید در برخی از بیماران می‌شود. با این موفقیت اثبات شد که فناوری نانو می‌تواند محصولاتی را معرفی نماید که برخی از مشکلات علم فرمولاسیون را حل می‌کنند.

مایسل‌های پلیمری

مایسل‌های پلیمری، ماکرومولکول‌های خودآرایی هستند که از بلاک کوپلیمرها (block copolymers) و با پیوندهای غیرکووالانسی تشکیل می‌شوند. مایسل‌های بلاک کوپلیمری، ساختار هسته-پوسته (core-shell) دارند. ویژگی‌های خاص مایسل‌ها مانند غلظت بحرانی تشکیل مایسل (critical micellization concentration یا CMC)، عدد تجمعی (aggregation number)، اندازه، و شکل ساختار نهایی آنها، به ساختار و طول زنجیره‌های پلیمری در بلاک کوپلیمر بستگی دارد. مایسل‌های پلیمری معمولاً CMC پایینی دارند که این امر بر توانایی آنها در افزایش حلالیت داروهای بارگذاری شده در آنها و افزایش پایداری مایسل موثر است [۴].

مایسل‌ها با توجه به ظرفیت بالای بارگذاری دارو، پایداری در شرایط فیزیولوژیکی، سرعت انحلال کمتر، تجمع بیشتر دارو در محل اثر، و توانایی تغییرات سطحی، در دارورسانی هدفمند، کاربردهای گسترده‌ای دارند. برای نمونه، مایسل پلیمری NK911 (حاوی داروی دوکسوروبیسین) و مایسل NK105 (حاوی داروی پکلی تاکسول)، در فازهای نهایی مطالعات بالینی برای ورود به بازار دارویی دنیا قرار دارند.

• دندریمرها

دندریمرها ماکرومولکول‌های سنتزی و شاخه‌داری هستند که ساختاری شبیه درخت با اندازه و شکل مشخص دارند. تابع توزیع اندازه ذرات در این ساختارها، بسیار باریک (monodispersed) بوده و می‌توان سطح آنها را با واکنش‌های شیمیایی یا فیزیکی به راحتی تغییر داد و مولکول‌های دارو را چه به صورت پراکنده‌سازی در سطح ساختار و چه کپسوله کردن در داخل آن، با دندریمر همراه نمود. دندریمرهای موجود در دارورسانی غالباً از پلیمرهایی مانند پلی‌آمید آمین، پلی (گلوتامیک اسید)، پلی اتیلن آمین، پلی پروپیلن آمین، و پلی اتیلن گلیکول تهیه می‌شوند. در دهه ۷۰ میلادی، ووگل و تومالیا اولین افرادی بودند که به سنتز دندریمرها پرداختند و با قرار دادن مونومرها در امتداد یکدیگر، به ساختارهای درختان دست یافتند. Vivagel® اولین سیستم مبتنی بر نانوذرات دندریمری است که وارد بازار دارویی شده است (شکل ۵) [۴].



شکل ۵- تصویری از محصول Vivagel® که یک ضد ویروس موضعی برای جلوگیری از انتقال ویروس ایدز و هرپس (herpes) است. با توجه به ساختار دندریمری، این محصول مانع از اتصال ویروس به بدن میزبان می‌شود [۴].

• پلیمرزومها

پلیمرزومها (Polymersome) از کوپلیمرهای دوگانه دوست ساخته می‌شوند که در آب، ساختارهای دولایه و سه‌لایه تشکیل می‌دهند. این ساختارها در مقایسه با لیپوزومها (دارای ساختار وزیکول مانند از جنس فسفولیپید)، نفوذ کمتری به سلول دارند. هرچه بخش آبگریز کوپلیمر بلندتر باشد، این خاصیت بیشتر خود را نشان می‌دهد. این مزیت می‌تواند در کاهش سرعت آزادسازی دارو موثر باشد. این ساختارها پایداری مکانیکی و زیستی بیشتری در مقایسه با لیپوزومها دارند زیرا تداخلات وزیکول و ماکروفاژ در این دسته از ساختارها کمتر بوده و محافظت بیشتری از دارو به عمل می‌آید. با وجود تمام مزایای ذکر شده، هنوز از این ساختار، فرمولاسیونی در بازار دارویی وجود ندارد.

• نانوذرات هیدروژل

نانوذرات هیدروژل، ساختارهای سه‌بعدی پلیمری هستند که برای کپسوله کردن و انتقال داروها مورد استفاده قرار می‌گیرند. این ساختارها در آب یا محیط، متورم شده و حجم زیادی از این مایعات را به درون خود هدایت می‌کنند. هیدروژل‌های پاسخگو به محرک (Stimulus-responsive hydrogels) نیز وجود دارند که تغییرات محیطی مانند تغییر دما و pH، سبب آزادسازی دارو از آنها می‌شود. این سیستم‌ها برای انتقال DNA و پروتئین، ترمیم زخم، ساخت حسگرهای زیستی، و مهندسی بافت مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳].

۳- آینده تحقیقات

در حال حاضر، بیشتر توجه پژوهشگران بر روی نانوذرات هیبرید آلی-غیرآلی متمرکز شده است تا بتوانند ویژگی‌های بهتری از نانوذرات را شناسایی و معرفی کنند. برای نمونه، با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد نانوذرات سوپراپارامغناطیس در دارورسانی، تغییرات سطحی این ذرات و هیبرید کردن آنها با یکی از سیستم‌های نامبرده مانند پلیمرها می‌تواند از اکسید شدن نانوذرات جلوگیری نماید. از طرف دیگر، خود پلیمر با تغییر ساختار می‌تواند به افزایش هدفمندی در دارورسانی کمک کند. علاوه بر ساخت ذرات هیبریدی، ایجاد ساختارهایی با عملکرد چندگانه (multifunctional) نیز از اهداف پیش رو در حوزه‌های پژوهشی به شمار می‌رود. برای نمونه، اگر بتوان بر روی یک نانوذره سوپراپارامغناطیسی، پلیمر منحصر به فردی را هیبرید کرد و سپس بر روی آن، آنتی بادی و یا گیرنده خاصی را نشانده، می‌توان به طور موفقیت‌آمیزی حساسیت و اختصاصی بودن (selectivity) سیستم را بهبود داد و از عوارض دارو به شدت کاست. همچنین توزیع این ذرات در بدن با روش تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (MRI) قابل ردیابی خواهد بود.

۴- انواع دارورسانی توسط نانوحامل‌ها

تا این بخش، به معرفی نانوحامل‌های دارویی پرداخته شد. تمام تلاش‌های انجام شده در ساخت حامل‌های مختلف با این هدف انجام می‌شود که دارو به صورت هدفمند و اختصاصی به محل اثر خود برسد. در این بخش، به نحوه دارورسانی توسط نانوذرات پرداخته خواهد شد. به طور کلی، نانوذرات به دو روش فعال (active targeting) و غیرفعال (passive targeting) عمل دارورسانی را انجام می‌دهند. در روش غیرفعال، سیستم به کمک شرایط فیزیکی-آناتومیکی به محل هدف می‌رسد. نانوذراتی با اندازه کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر به راحتی از مویرگ‌های سیستم رتیکولواندوتلیال عبور می‌کنند و به ماکروفاژهای کبدی و طحال می‌رسند و توسط آنها بلعیده می‌شوند. با اطلاع از این ویژگی می‌توان برای درمان بیماری‌های کبد و طحال اقدام نمود؛ به این صورت که ابتدا دارو وارد ماکروفاژ شده و با تجمع درون آن، اثربخشی خود را اعمال می‌کند و سپس این ماکروفاژها می‌توانند به عنوان سیستم دفاعی بدن، در جهت درمان بیماری‌های کبد و طحال به کار گرفته شوند.

نمونه دیگر از این شرایط، نفوذپذیری عروقی مرتبط با سیستم ناقص لنفی و عروقی در تومورهای سرطانی است. به این معنی که داروها بعد از خروج از سیستم گردش خون و ورود به نواحی آلوده شده با تومور، به علت نقص در سیستم لنفی، کمتر از موضع خارج شده و در نتیجه در آنجا تجمع یافته و مدت بیشتری می‌توانند اثر درمانی خود را اعمال کنند. از لیپوزوم و ذرات پلیمری و مایسلی به خوبی در این روش به منظور دارورسانی بافتی استفاده می‌شود. به علاوه، شرایط محیطی بافت‌های سرطانی نیز با سایر

بافت‌ها متفاوت است. در بافت سرطانی، غالباً دما کمی بیشتر از بافت‌های اطراف (معمولاً بیشتر از ۴۰ درجه) و pH نیز کمی پایین‌تر (حدود ۴/۵) است. با استفاده از این ویژگی نیز می‌توان به منظور افزایش بازده، دارورسانی غیر فعال حساس به pH و دما انجام داد [۴-۱]. در روش دارورسانی فعال در مقایسه با دارورسانی غیرفعال، امکان انتقال اختصاصی‌تر داروها به بافت و سلول وجود دارد. با کاتژوگه کردن (conjugate یا مزدوج کردن) حامل با ترکیبات هدف‌گیر (لیگاند‌های هدف‌گیر) نظیر آنتی‌بادی‌ها می‌توان به این هدف نائل آمد. این تغییرات بر روی اکثر نانوحامل‌ها قابل انجام است و این موضوع طی سال‌های اخیر به شدت مورد توجه و مطالعه قرار گرفته است.

بحث و نتیجه‌گیری

با توسعه فناوری نانو و ورود آن به سایر علوم و اثرپذیری آن از علوم دیگر، سنتز انواع نانوذرات با ساختارهای مختلف و مواد تشکیل‌دهنده متفاوت امکان‌پذیر شده است. هر کدام از این مواد، نقاط قوت و ضعف خاص خود را دارند و توانسته‌اند گامی موثر در بهبود عملکرد ذرات برجای بگذارند. دارورسانی هدفمند از جمله پرکاربردترین زمینه‌هایی است که نانوذرات توانسته‌اند در قالب سیستم‌های مختلف مانند حامل‌های پلیمری، لیپیدی، فلزی، سرامیکی و غیره سهمی بزرگ در بهبود دارورسانی برای انواع بیماری‌ها به ویژه بیماری‌های صعب‌العلاج نظیر سرطان داشته باشند.

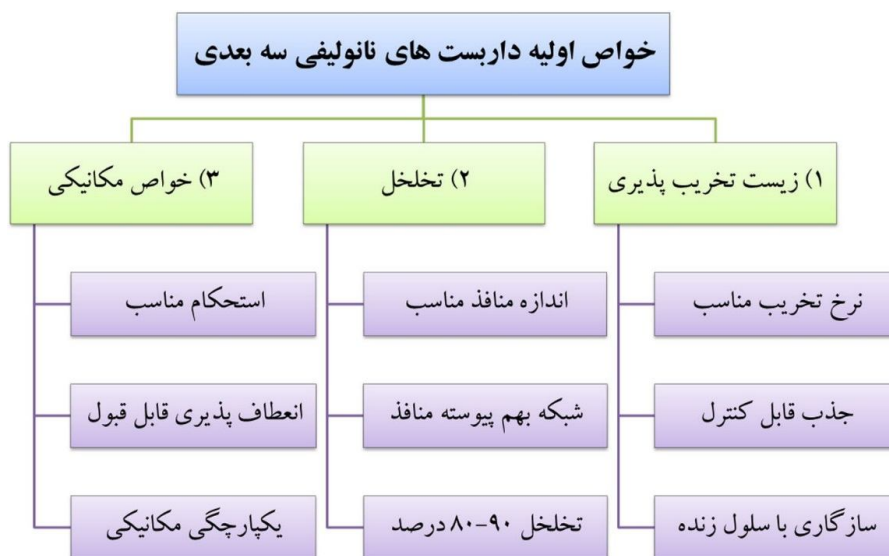
منابع و مراجع

- Benita, S. "Microencapsulation Methods and Industrial Applications", USA: CRC Press, (2006).
Villiers, M. M., Aramwit, P., Kwon, G. S. "Nanotechnology in Drug Delivery", USA: AAPS Press, (2009).
Arias, J. L. "Nanotechnology and Drug Delivery, Volume One: Nanoplatfoms in Drug Delivery", USA: CRC Press, (2014).
Mishra, k. "Nanomedicine for Drug Delivery and Therapeutics", USA: Wiley, (2013).
Hill, Ryan T., and Ashutosh Chilkoti. "Surface patterning." In Biomaterials Science, pp. 276-301. Academic Press, 2013.

در دو دهه اخیر، دانش زیست‌پزشکی از رشد چشمگیری برخوردار بوده است. شاید دلیل این رشد را بتوان در سیر تاریخی تکامل علم پزشکی جستجو کرد. در عصر حاضر، پیوند اعضا از یک فرد به فرد دیگر، فراوان‌ترین نوع جراحی ترمیمی محسوب می‌شود. اما این روش در کنار موفقیت‌های گسترده در حوزه‌های درمانی می‌تواند منجر به مشکلاتی مانند پس زدن پیوند توسط فرد پذیرنده عضو، عفونت در سطح تماس با بافت گیرنده، و ایجاد ناهنجاری‌های بیولوژیکی ناشی از پیوند شود. لذا مهندسی بافت به عنوان راه حلی مناسب برای رفع این مشکلات و مسائل ناشی از پیوند بافت توسعه یافته است. در این روش، بافت زنده و فعال مورد نظر، با استفاده از سلول‌های زنده ساخته می‌شود. این داربست‌ها می‌توانند طبیعی، سنتزی و یا ترکیبی از هر دو باشند. سلول‌های مورد استفاده می‌توانند پس از پیوند داربست به بخش آسیب دیده، به طور مستقیم به داخل آنها مهاجرت کنند یا قبل از پیوند و در محیط آزمایشگاهی در درون داربست قرار گیرند و پیوند انجام شود. در مهندسی بافت، پس از حذف بافت آسیب دیده، سلول‌های مورد نیاز برای ترمیم، در داخل یک ساختار از پیش ساخته شده و مناسب برای رشد و نمو سلول‌ها، در محل مورد نظر قرار داده می‌شوند. در بافت‌های نرم بدن، داربست تخریب و بافت جدید جایگزین آن می‌شود، اما در بافت‌های سخت می‌توان از موادی استفاده کرد که تخریب‌پذیر نباشند [۱]. علم زیست‌پزشکی در حال حاضر نیاز به استفاده از داربست‌های سه بعدی نانوساختار دارد. از این‌رو، نانوالیاف حاصل از فرآیند الکتروریسی به دلیل ساختار سه بعدی، اندازه کوچکتر از میکرون، سطح ویژه بالا، ساختار متخلخل، انعطاف‌پذیری و خواص مکانیکی مطلوب توانسته‌اند به عنوان یک ماده منحصربه‌فرد در کاربردهای زیست‌پزشکی مطرح شوند. در ادامه، به معرفی برخی از مهم‌ترین مواد مورد استفاده برای ساخت نانوالیاف پرداخته خواهد شد.

۲- داربست‌های نانولیفی

اکثر بافت‌های بدن موجودات زنده را ساختارهای نانولیفی از جنس پروتئین‌ها تشکیل می‌دهند. برای مثال استخوان، عاج، دندان، غضروف و پوست از جمله این بافت‌ها هستند. یکی از مسائل مهم در زیست‌پزشکی، ایجاد چارچوب سه بعدی مناسب و سازگار برای رشد سلول‌ها به منظور ترمیم و جایگزینی بافت‌ها است. در سال‌های اخیر، توجه زیادی به ساخت چنین الگوهای به‌وسيله نانوالیاف الکتروروسی شده از جنس پلیمرهای زیست‌سازگار (biopolymers) شده است. چنین چارچوب‌هایی در زیست‌پزشکی به عنوان داربست نانولیفی شناخته می‌شوند. داربست‌های نانولیفی باید علاوه بر فراهم‌سازی یک محیط سه بعدی برای اتصال و تکثیر سلول‌ها، زمینه رشد و تبدیل آنها به یک بافت پیچیده را فراهم کنند. داربست‌های نانولیفی باید دارای یک سری خواص اولیه باشند که در شکل ۱ فهرست شده‌اند. در واقع، یک داربست نانولیفی باید قابلیت سازگاری با سلول‌های زنده را داشته باشد تا سلول‌ها بتوانند جذب آن شده و تکثیر شوند. داربست‌های نانولیفی باید از تخلخل مناسبی برخوردار باشند تا سلول‌ها بتوانند فعالیت‌های زیستی مناسبی از خود نشان دهند. داربست‌های نانولیفی جانشین مناسبی برای ماتریس‌های خارج سلولی طبیعی در بدن هستند [۲]. معمولاً پس از ساخت بستر مناسب و ایجاد سطوح فعال برای اتصال، رشد و تکثیر سلول‌ها، تعدادی سلول بر روی بستر قرار داده می‌شود. این بستر پس از انجام آزمایشات زیست‌سازگاری، در مجاورت بافت آسیب دیده در داخل بدن کشت داده می‌شود. در نهایت، بافت آسیب دیده پس از رشد و تکثیر سلول‌ها و ایجاد ماتریس خارج سلولی در محل و ایجاد پیوند با بافت‌های مجاور بستر، با گذشت زمان ترمیم می‌شود. مطالعات انجام شده بر روی رشد سلول‌ها در بسترهای لیفی نشان می‌دهند که لایه نانولیفی علاوه بر فراهم‌سازی شرایط فیزیکی مناسب برای تکثیر سلولی، موجب بهبود و ارتقای بافت‌های کناری در بدن می‌شود و دلیل آن، مشخصات توپولوژیکی خود بستر است. لایه نانولیفی با داشتن نسبت سطح به حجم و درصد تخلخل بسیار بالا، رشد سلول‌ها را تسریع می‌کند و موجب بهبود و تقویت رشد بافت می‌شود [۳].



شکل ۱- خواص بنیادین داربست‌های نانولیفی.

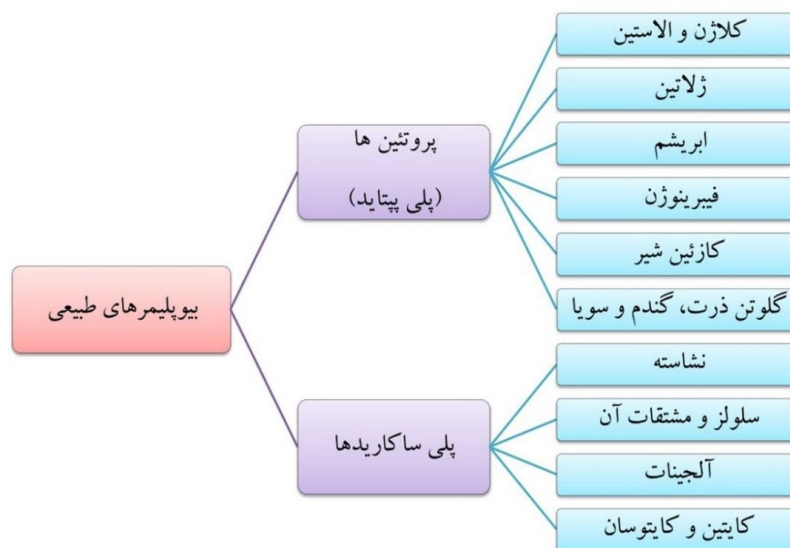
۳- مواد مورد استفاده در ساخت داربست‌های نانولیفی

مواد زیست‌سازگاری که برای تهیه داربست‌های نانولیفی مورد استفاده قرار می‌گیرند، به ۴ دسته کلی زیر تقسیم می‌شوند: (الف) بیوپلیمرهای طبیعی، (ب) بیوپلیمرهای مصنوعی، (ج) سرامیک‌ها، و (د) هیدروژل‌ها. در ادامه به معرفی هر کدام از این مواد پرداخته می‌شود.

۳-۱- بیوپلیمرهای طبیعی

بیوپلیمرهای طبیعی (natural biopolymers) به دو دسته کلی پلی ساکاریدها (حاوی مقادیر بسیار بالای گروه‌های هیدروکسیل) و پروتئین‌ها (با گروه‌های آمیدی) تقسیم می‌شوند. شکل ۲ دسته‌بندی کاملی از بیوپلیمرهای طبیعی را نشان می‌دهد. تاکنون بسیاری از بیوپلیمرهای طبیعی مانند ژلاتین، آلجینات، سلولز و نشاسته، به صورت موفقیت‌آمیز الکتروریسی شده‌اند.

بیوپلیمرهای طبیعی توانایی بالایی در تحمل بارهای مکانیکی (load bearing) دارند و به دلیل اهمیت عملکردشان در انتقال نیرو و حفظ تعادل حیاتی در یک اورگانیزم، از اهمیت بسیاری برخوردار هستند. این دسته از پلیمرها زیست‌سازگاری را افزایش می‌دهند و بسیار شبیه به ماکرومولکول‌های موجود در بدن انسان هستند. عیب اصلی این مواد، خواص مکانیکی نامطلوب آنها است. با این وجود، تنها برخی از بیوپلیمرهای طبیعی شامل کلاژن، الاستین، فیبرینوژن، ابریشم، کیتین و کیتوسان، قابلیت استفاده به عنوان داربست‌های نانولیفی با خواص مکانیکی مطلوب را دارند. محدودیت‌های موجود در تهیه و خواص مکانیکی نامناسب بیوپلیمرهای طبیعی، پژوهشگران را به سمت استفاده از بیوپلیمرهای مصنوعی هدایت کرده است [۵۴].



شکل ۲. انواع بیوپلیمر طبیعی.

۲-۳- بیوپلیمرهای مصنوعی

ساختار شیمیایی منظم و یکنواخت پلیمرهای مصنوعی، یکی از مزایای این مواد در ساخت داربست‌های نانولیفی به شمار می‌رود. از آنجایی که اغلب پلیمرهای مصنوعی زیست‌تخریب‌پذیر نیستند، استفاده از پلیمرهای مصنوعی در داربست‌های نانولیفی با محدودیت‌هایی مواجه است. پلیمرهای مصنوعی مورد استفاده در داربست‌های نانولیفی باید دارای سه شرط اصلی زیر باشند: (۱) غیرسمی، (۲) خواص مکانیکی بالا، و (۳) تخریب‌پذیری قابل کنترل. در بین بیوپلیمرهای مصنوعی فقط بیوپلی استرها این ویژگی‌ها را دارند. هنگامی که از پلیمرهای مصنوعی در داربست‌های نانولیفی استفاده می‌شود، دمای تبدیل شیشه‌ای شدن (T_g) و دمای ذوب (T_m) پلیمر بسیار حائز اهمیت است. اگر دمای تبدیل شیشه‌ای شدن پلیمر نزدیک دمای بدن ($37^\circ C$) باشد، پلیمر تخریب می‌شود. در صورتی که دمای تبدیل شیشه‌ای شدن پلیمر بسیار بالاتر از این دما باشد، پلیمر تخریب نمی‌شود. از دیدگاه عملیاتی، اگر دمای ذوب پلیمر نزدیک دمای بدن باشد، به دلیل نداشتن ثبات و یکپارچگی مکانیکی قابل استفاده نیست. بنابراین داربست‌های زیست‌تخریب‌پذیر الکتروریسی شده عمدتاً بر پایه پلیمرهای پلی کاپرولاکتون (PCL)، پلی لاکتید (PLA)، پلی (گلایکولیک اسید) (PGA) یا کوپلیمرهای تهیه شده از آنها هستند [۵۵].

۳-۳- بیوسرامیک‌ها

بیوسرامیک‌ها مواد غیرآلی حاوی کربن و سیلیکون هستند و عموماً به شکل اکسیدهای سرامیکی وجود دارند. این مواد به دلیل زیست‌سازگاری بالا و شباهت به ترکیبات غیرآلی طبیعی در ساختار استخوان و دندان به طور گسترده استفاده می‌شوند. سرامیک‌ها ذاتاً شکننده‌اند و کاربرد آنها در داربست نانولیفی برای تحمل بارگذاری‌های مکانیکی (Loading) محدود است، زیرا آنها تحت بارهای فشاری نسبت به بارگذاری‌های کششی رفتار مکانیکی بهتری دارند [۷].

۳-۴- هیدروژل‌ها

هیدروژل‌ها، پلیمرهای آبدوست با اتصالات عرضی هستند که زیست‌سازگاری بسیار خوبی از خود نشان می‌دهند. احتمال تشکیل لخته و تخریب بافت در این مواد بسیار پایین بوده و مشخصات فیزیکی آنها شبیه به بافت‌های نرم است. هیدروژل‌ها دارای نفوذپذیری بسیار بالای اکسیژن، مواد مغذی و دیگر متابولیت‌های قابل حل در آب هستند [۷].

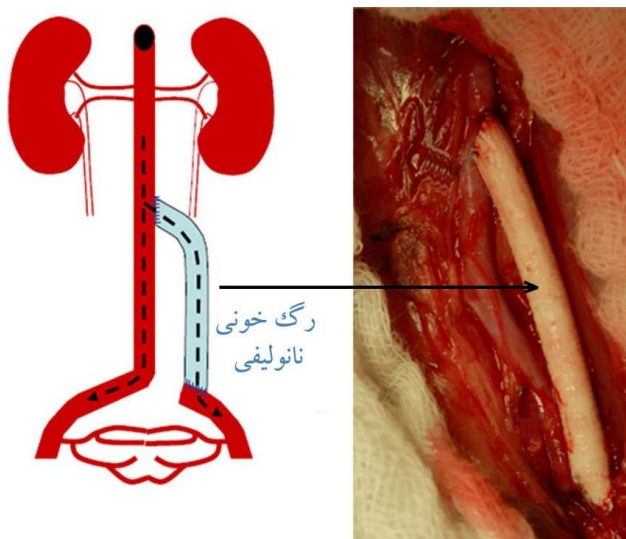
۴- انواع داربست‌های نانولیفی

همان‌طور که اشاره شد، کلیه بافت‌های بدن انسان از نظر بیولوژیکی شامل ساختارهایی از نانوالیاف هستند و بر اساس مطالعات انجام شده، داربست‌های نانولیفی با توجه به خواص فیزیکی و توپولوژیکی منحصر به فرد خود می‌توانند شرایط لازم برای تکثیر سلولی، بهبود و تقویت رشد بافت و ترمیم بافت‌های آسیب دیده بدن انسان را فراهم کنند. در این بخش، به معرفی حوزه‌های کاربردی نانوالیاف پلیمری الکتروروسی شده با هدف ترمیم بافت‌های بدن پرداخته خواهد شد.

۴-۱- رگ‌های خونی نانولیفی

رگ‌های خونی (Blood Vessels) نقش بسیار مهمی در انتقال جریان خون از قلب به داخل بافت‌های بدن دارند. در حال حاضر، به دلیل اینکه اندام‌های مصنوعی یا بافت‌هایی به ظرافت رگ‌های مصنوعی وجود ندارند، پزشکان مجبورند از بدن بیمار، رگی را برداشته و به محل مورد نیاز پیوند بزنند. علاوه بر اینکه این عمل بسیار وقت‌گیر و پیچیده است، تعداد رگ‌های مناسب در بدن برای برقراری پیوند نیز بسیار محدود است. لذا تلاش‌های گسترده‌ای برای توسعه بافت‌هایی با خواص منحصر به فرد رگ در حال انجام است. رگ‌های خونی ساختار لوله‌ای شکل دارند و ترکیبی از الیاف پروتئینی آرایش‌یافته و سلول‌های یکپارچه شامل سلول‌های ظریف ماهیچه (Smooth Muscle Cells) و سلول‌های اندوتلیال (Endothelial Cells) و سه لایه روزنه‌دار مجزا از جنس الیاف کلاژن و الاستین هستند. آرایش شعاعی فیبریل‌های ماتریس فوق سلولی به موازات سلول‌های جهت‌دار ماهیچه‌ای، استحکام لازم و قابل قبولی را به وجود می‌آورند. رگ‌های خونی به لحاظ اندازه فیزیکی، خواص مکانیکی و بیوشیمیایی بر اساس محل و وظیفه خاصی که دارند، با یکدیگر متفاوت هستند [۸]. تهیه بافت رگ مصنوعی و جایگزین کردن آن با بخش‌های آسیب‌دیده کار بسیار دشواری است؛ زیرا ممکن است سیستم ایمنی بدن، آن را به عنوان یک جسم خارجی پس بزند. در برخی از موارد نیز ممکن است لخته شدن موجب اختلال پیوند عروقی شود. لخته شدن معمولاً حاصل تکثیر سلول‌های ظریف ماهیچه است و می‌تواند مجاری خون را مسدود کرده و در جریان خون اختلال به وجود آورد. خاستگاه لخته شدن، شکل‌گیری لخته‌های متشکل از سلول‌های قرمز خون، لئوکیت‌ها و فیبرین است که می‌تواند موجب آسیب دیدن دیواره رگ‌های خونی شود. تاکنون تحقیقات گسترده‌ای بر روی جایگزین کردن رگ‌های خونی نازک (با قطر کمتر از ۶ میلی‌متر) و کشت سلول‌های اندوتلیال روی لایه‌های نانوالیاف الکتروروسی شده انجام شده است. ساختمان رگ‌های مصنوعی می‌تواند از بافت‌های کلاژنی یا بافت‌های زیست‌تخریب‌پذیر ساخته شود. بافت‌های تهیه شده از کلاژن طبیعی، خواص مکانیکی ضعیفی دارند. اکثر ماتریس‌های خارج سلولی طبیعی و ساختار کلی بافت‌های بدن، به ترتیب از نانوالیاف کلاژن با آرایش اتفاقی، و الیاف پلی‌کاپرولاکتون زیست‌تخریب‌پذیر تهیه می‌شوند. نانوالیاف پوشش داده شده با کلاژن، قابلیت اتصال‌پذیری سلول‌های اندوتلیال را افزایش می‌دهند. از سوی دیگر، استحکام کششی بافت‌های ساخته شده از نانوالیاف، با خواص مکانیکی سرخرگ‌های بدن انسان برابری می‌کند. در حال حاضر، داربست نانولیفی کلاژن/پلی‌کاپرولاکتون با خواص مکانیکی نزدیک به رگ‌های خونی و بدون ایجاد سمیت سلولی، از مرحله آزمون‌های جانوری

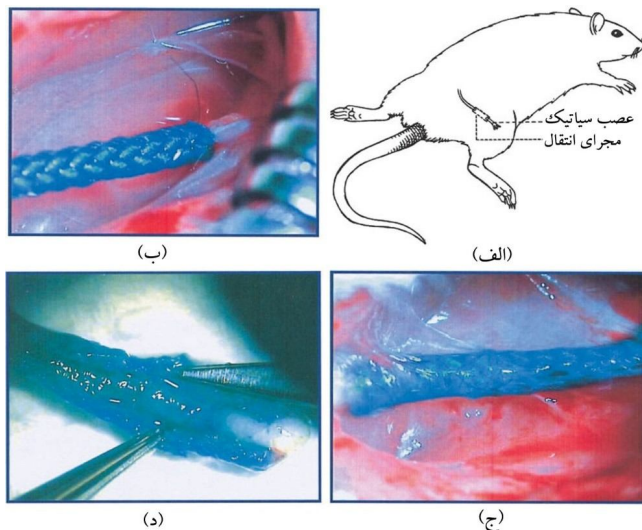
گذشته است و توانایی استفاده در آزمون‌های انسانی را دارد. در شکل ۳ رگ خونی نانولیفی کلاژن/پلی کاپرولاکتون پیوندی به بدن خرگوش نشان داده شده است.



شکل ۳- رگ خونی نانولیفی کلاژن/ پلی کاپرولاکتون کار گذاشته شده در بدن خرگوش [۹].

۲-۴- داربست نانولیفی برای ترمیم بافت‌های عصبی

ترمیم بافت عصبی به دلیل تأثیرگذاری مستقیم در رفتار انسان بسیار حائز اهمیت است. صدمه دیدن سیستم عصبی منجر به کاهش کنترل و ناتوانی شدید بدن می‌شود. در صورتی که ماتریس خارج سلولی به صورت مناسب سنتز شود، در فرآیند بازسازی و ترمیم اعصاب تأثیر بسزایی خواهد داشت. ماتریس‌های خارج سلولی سیستم عصبی از کلاژن‌های نوع I، II، III، IV و گلیکوپروتئین‌های نانوکلاژنی و گلیکوز و گلوکز آمینو گلیکوزان‌ها تشکیل می‌شوند. بنابراین یک روش مناسب برای تهیه و تولید بافت پلیمری لیفی جهت کاربرد در مهندسی بافت‌های عصبی، استفاده از نانوالیاف زیست سازگار است [۱۰]. برای نمونه، از نانوالیاف زیست تخریب پذیر پلی (لاکتید-CO-گلیکولیک اسید) می‌توان در عصب سیاتیک استفاده کرد. شکل ۴ تصاویر این داربست نانولیفی پیوند زده شده را نشان می‌دهد که پس از برقراری پیوند بین کانال هدایت کننده عصبی نانولیفی با عصب سیاتیک موش، اثری از جراحات باقی نمانده است. از سوی دیگر، امروزه از داربست‌های نانولیفی پلی کاپرولاکتون جهت دار و مخلوط پلی کاپرولاکتون و کلاژن، برای جایگزینی بافت‌های عصبی استفاده می‌شود. داربست‌های نانولیفی پلی کاپرولاکتون/کلاژن در مقایسه با پلی کاپرولاکتون خالص، مهاجرت سلولی و فرآیند تشکیل سلول‌های عصبی را بهبود می‌دهد.



شکل ۴- (الف) شمایی از کانال هدایت عصبی در بدن موش، (ب) تصویر کانال عصب سیاتیک در هنگام پیوند، (ج) و (د) تصاویر کانال عصب سیاتیک یک هفته پس از پیوند [۱۱].

۳-۴- داربست نانولیفی در ترمیم بافت استخوان

استخوان طبیعی یک ماده کامپوزیتی است که از فاز آلی کلاژن و گلیکوپروتئین‌ها به عنوان بستر و فاز غیرآلی هیدروکسی آپاتیت با فرمول شیمیایی $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ به عنوان پرکننده تشکیل شده است. به بیان دقیق‌تر، کلاژن بیش از ۹۰٪ بستر استخوان را در بر گرفته است و بیش از ۹۵٪ این کلاژن، از جنس فیبریل‌های کلاژن نوع I به صورت نانوالیاف با قطر ۵۰ نانومتر هستند. در واقع، استخوان نوعی غشای یکپارچه است که می‌تواند به عنوان مکانی مناسب برای ذخیره‌سازی کلسیم و فسفات بکار رود. هدف از پژوهش‌های انجام شده بر روی مواد زیستی مناسب جهت جایگزینی با استخوان، تهیه لایه‌های طبیعی یا سنتزی است که جایگزین غشاهای زنده بیمار می‌شوند. در مواد زیستی چسبندگی عامل بسیار مهمی است زیرا برای فعالیت‌های سلولی مانند رشد و تکثیر ضروری است. موادی که برای ترمیم استخوان به کار می‌روند معمولاً ترکیبی از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر با سرامیک‌های زیستی (bioceramics) هستند. تاکنون پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر مانند ابریشم، پلی کاپرولاکتون (PCL)، پلی لاکتیک اسید (PLA)، پلی گلایکولید (PGA) و پلی (لاکتیک-co-گلایکولیک اسید (PLGA) که در نخ‌های بخیه قابل جذب، پیچ‌ها و صفحات نگهدارنده استخوان کاربرد دارند، به عنوان جایگزینی برای بافت استخوان مورد استفاده قرار گرفته‌اند. سرامیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر در جراحی‌های ارتوپدی به عنوان پرکننده در درمان شکستگی استخوان و در جراحی دندان برای پوشش قطعات فلزی جهت بهبود کاشت دندان به کار می‌روند. سرامیک‌های زیستی به دلیل استحکام بالای خود می‌توانند استحکام جزء پلیمری را همزمان با بهبود رشد سلول‌های استخوان‌ساز تقویت کنند. «نانوالیاف پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر کامپوزیتی شده با سرامیک زیستی» (bioceramic-reinforced biodegradable polymeric nanofibers) مانند پلی کاپرولاکتون/نانوذرات هیدروکسی آپاتیت، مناسب‌ترین ماده کامپوزیتی برای جایگزینی استخوان پیوندی به شمار می‌روند [۱۲].

۴-۴- داربست نانولیفی برای ترمیم بافت غضروف

غضروف (cartilage) یک بافت متراکم همبند است که تا حدی انعطاف‌پذیر بوده و خاصیت برگشت‌پذیری دارد. غضروف دارای ماتریس پروتئینی درون‌سلولی تقویت شده و شبکه‌های سه‌بعدی از جنس فیبریل‌های کلاژن و الاستین است. تخریب بافت غضروف باعث اختلالات زیادی در انسان می‌شود. با بهره‌گیری از الکتروریسی می‌توان ماتریس‌ها و بافت‌های منحصر به فردی برای غشاهای غضروفی تولید کرد. داربست‌های نانولیفی برای ترمیم بافت غضروف باید چسبندگی سلولی، تکثیر، تمایز، مهاجرت، تخلخل، مقاومت کششی، فشاری و برشی بالایی داشته باشند. از این‌رو، برای بازسازی غضروف، فقط از داربست‌های نانولیفی

متخلخل از جنس موادی مانند کیتوسان، مخلوط کیتوسان/پلی اتیلن اکسید، پلی گلایکولید (PGA)، پلی کاپرولاکتون (PCL)، پلی لاکتیک اسید (PLA)، کلاژن نوع II، اسید هالورونیک و آلجینات استفاده می‌شود [۱۲].

۵- کاربردهای آرایشی بهداشتی نانوالیاف

ذرات یا مایعات موجود در ماسک‌های محافظتی پوست از قبیل پمادهای موضعی متداول ممکن است حین مصرف وارد نقاط حساسی از بدن مانند چشم و بینی شوند. بسیاری از این مواد به صورت اسپری مورد استفاده قرار می‌گیرند. برای رفع این چالش می‌توان از مواد لیفی استفاده کرد. برای این منظور، از نانوالیاف پلیمری الکتروریسی شده حاوی هیدروژل‌ها به‌عنوان ماسک محافظ پوست برای درمان، ترمیم و پاکسازی پوست استفاده می‌شود. چنین ماسک‌هایی به دلیل منافذ بسیار ریز و سطح ویژه بسیار بالا، سرعت انتقال مواد به پوست و میزان مصرف آن را کنترل می‌کنند. همچنین به دلیل انعطاف‌پذیری لایه نانوالیاف، این ماسک‌ها می‌توانند به راحتی بر روی بخش‌های مختلف پوست قرار گیرند [۱].

نتیجه‌گیری

در سال‌های اخیر، تحقیقات بر روی کاربردهای نانوالیاف حاصل از فرآیند الکتروریسی، به دلیل ساختار خاص و منحصر به فرد این مواد روز به روز در حال افزایش است. کاربرد نانوالیاف در زیست‌پزشکی نیز به دلیل سطح ویژه بالا، امکان تولید ساختار سه بعدی و زیست‌سازگار، تخلخل بالا و خواص مکانیکی مطلوب مورد توجه قرار گرفته است. از این‌رو، مقاله حاضر برخی از کاربردهای نانوالیاف در حوزه زیست‌پزشکی را معرفی و برخی از نمونه‌های کاربردی آنها برای جایگزینی با بافت استخوان، غضروف، بافت‌های عصبی و عروق خونی را مورد بحث و بررسی قرار داد

منابع و مراجع

- Huang, Z.M., Zhang, Y.Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S. "A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites", *Composites Science and Technology*, Vol. 63, pp. 2223-2253, (2003)
- Pham, Q.P., Sharma, U., Mikos, A.G. "Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review", *Tissue Engineering*, Vol. 12, pp. 1197-1211, (2006)
- Jian, F., Tao, N.H., Tong, L., Gai, W.X. "Applications of Electrospun Nanofibers", *Chinese Science Bulletin*, Vol. 53, pp. 2265-2286, (2008)
- Schiffman, J.D., Schauer, C.L. "A Review: Electrospinning of Biopolymer Nanofibers and their Applications", *Polymer Reviews*, Vol. 48, pp. 317-352, (2008)
- Andrady, A.L. "Science and Technology of Polymer Nanofibers", 1st Edition, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, (2008)
- Vroman, I., Tighzert, L. "Biodegradable Polymers", *Materials*, Vol. 2, pp. 307-344, (2009)
- Dhandayuthapani, B., Yoshida, Y., Maekawa, T., Kumar, D.S. "Polymeric Scaffolds in Tissue Engineering Application: A Review", *International Journal of Polymer Science*, Vol. 2011, pp. 1-20, (2011)
- Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W.E., Lim, T.C., Ma, Z. "An Introduction to Electrospinning and Nanofibres", 1st Edition, Singapore: World Scientific Publishing Co, (2005)
- Tillman, B.W., Yazdani, S.K., Lee, S.J., Geary, R.L., Atala, A., Yoo, J.J. "The in vivo Stability of Electrospun Polycaprolactone-Collagen Scaffolds in Vascular Reconstruction", *Biomaterials*, Vol. 30, pp. 583-588, (2009)
- Venugopal, J., Ramakrishna, S. "Applications of Polymer Nanofibers in Biomedicine and Biotechnology", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 125, pp. 147-157, (2005)

Bini, T.B., Gao, S., Xu, X., Wang, S., Ramakrishna, S., Leong, K.W. "Peripheral Nerve Regeneration by Microbraided Poly (L-lactide-co-glycolide) Biodegradable Polymer Fibers", Journal of Biomedical Materials Research, Vol. 68, pp. 286-295, (2004)
Nisbet, D.R., Forsythe, J.S., Shen, A., Finkelstein, D.I., Korne, M.K. "A Review of the Cellular Response on Electrospun Nanofibers for Tissue Engineering", Journal of Biomaterials Applications, Vol. 12, pp. 1-23, (2008)

کاربرد فناوری نانو در تکمیل خودتمیزشونده منسوجات

تولید سطوح خودتمیزشونده با دو روش ابرآبگریزی و تجزیه فوتوکاتالیستی آلودگی‌ها امکان‌پذیر است. اساس خودتمیزشوندگی فوتوکاتالیستی، تجزیه شیمیایی مواد آلاینده با استفاده از واکنش اکسایش/کاهش نوری در اثر تابش پرتوی فرودی است. دی‌اکسید تیتانیوم یا تیتانیا از پرمصرف‌ترین مواد در این حوزه به شمار می‌رود. اثر فوتوکاتالیستی می‌تواند منجر به تخریب ترکیبات آلی موجود در دیواره سلولی باکتری‌ها و مولکول‌های ترکیبات ایجادکننده بو شود. بنابراین در اثر تکمیل (Finishing) با فوتوکاتالیست‌ها، علاوه بر خاصیت خودتمیزشوندگی، ویژگی‌هایی مانند خواص ضد میکروبی و ضد بو نیز در سطوح ایجاد می‌شود. چنانچه سطوح تکمیل شده با دی‌اکسید تیتانیوم در معرض تابش نور قرار گیرند، از زردشدگی در اثر نور و تجزیه سطح نیز جلوگیری به عمل می‌آید.

-مقدمه

به مجموعه عملیات و مراحل انجام شده بر روی پارچه به منظور افزایش کیفیت و مرغوبیت آن، «تکمیل منسوجات» یا textile finishing گفته می‌شود. در تولید فرآورده‌های نساجی، تکمیل به تمام مراحل اطلاق می‌شود که نخ، پارچه و منسوجات طی می‌کنند تا ظاهری بهتر و کارایی بالاتری داشته باشند. عملیات تکمیل، بعد از تولید کالای نساجی اعمال می‌شود. تکمیل سطوح با هدف ایجاد خاصیت خودتمیزشوندگی، با دو رویکرد زیر قابل اجراء است: در رویکرد اول، منسوج برای ایجاد خاصیت خودتمیزشوندگی، ابرآبگریز می‌شود. در رویکرد دوم، از نانوذراتی مانند دی‌اکسید تیتانیوم (در فاز آناز) به صورت یک پوشش نانومتری بر روی منسوجات استفاده می‌شود. این نانوذرات در حضور آب، اکسیژن و پرتو نور خورشید موجب از بین رفتن لکه‌های ایجاد شده بر روی منسوج می‌شوند.

2- خودتمیزشوندگی و تجزیه عوامل آلودگی

اگرچه تا سال‌ها قبل ایجاد خاصیت خودتمیزشوندگی با ابرآبگریز کردن سطوح انجام می‌شد، اما تحقیقات بیشتر نشان داد که می‌توان با استفاده از تجزیه نوری ترکیبات آلی از جمله مواد آلاینده و میکروارگانیسم‌ها توسط مواد نیمه‌هادی و تبدیل آنها به دی‌اکسید کربن و آب، سطوحی با خاصیت خودتمیزشوندگی مناسب ایجاد کرد [1]. در این حالت، نیازی به ابرآبگریز کردن سطح نیست. برای نمونه، در تحقیقاتی که توسط گروهی از محققین ژاپنی انجام شد، فیلم نازکی از نانوذرات تیتانیوم، در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و بر اثر این فرایند، سطحی ابرآب‌دوست به وجود آمد. این پوشش با وجود اینکه در معرض آب و روغن کاملاً تر می‌شد، اما همچنان از خاصیت خودتمیزشوندگی مطلوبی برخوردار بود. دی‌اکسید تیتانیوم یا تیتانیا از پرمصرف‌ترین مواد در حوزه تکمیل منسوجات خودتمیزشونده به شمار می‌رود. علاوه بر این ماده، خواص نانوذرات دیگر مانند وانادات بیسموت و بنزوفنون توسط محققان در حال بررسی است. مهم‌ترین چالش در انجام این نوع تکمیل، انرژی سطحی پایین منسوجات است که چسبندگی بین پوشش نانومتری به زمینه منسوج را با مشکل مواجه می‌کند. برای رفع این چالش، استفاده از روش‌هایی نظیر سل - ژل دماپایین و نسل جدیدی از اتصال‌دهنده‌های پلیمری (polymeric binders) پیشنهاد می‌شود. به دلیل خواص متعدد پوشش‌دهی با TiO_2 ، استفاده از این فناوری مورد توجه محققین علوم مختلف قرار گرفته است. در شکل ۱ شمایی از فعالیت فوتوکاتالیستی ذرات TiO_2 نشان داده شده است.



شکل ۱- فعالیت فوتوکاتالیستی ذرات TiO₂ در حضور نور خورشید.

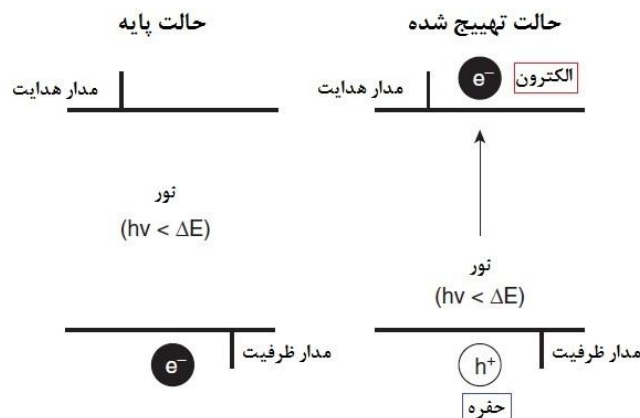
1-2- اصول فوتوکاتالیستی TiO₂

فوتوکاتالیست ماده‌ای حساس به نور است که در حضور پرتوی نوری به شدت اکسید می‌شود. می‌توان خاصیت خودتمیزشوندگی را با پوشش‌دهی سطح با اکسید فوتوکاتالیستی یک فلز واسطه به وجود آورد. دی اکسید تیتانیوم علاوه بر خواص فوتوکاتالیستی قابل قبول، به دلایل مختلف از جمله قیمت نسبتاً ارزان، پایداری شیمیایی، غیرسمی بودن و زیست‌سازگاری مناسب، یکی از بهترین مواد برای ایجاد این خاصیت به شمار می‌رود. دی اکسید تیتانیوم به دو طریق زیر منجر به خاصیت خودتمیزشوندگی در مواد می‌شود:

• اکسیداسیون فوتوکاتالیستی

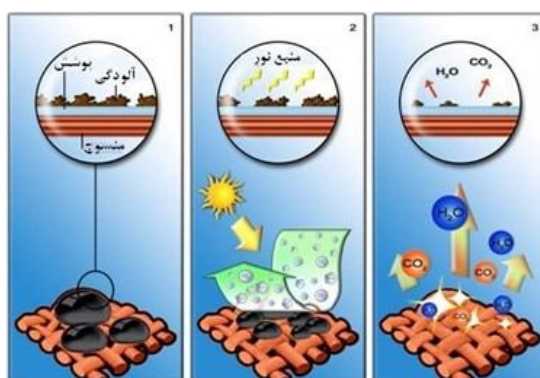
• خاصیت ابرآب‌دوستی

اساس خاصیت فوتوکاتالیستی این نیمه‌هادی، نیاز به انرژی متوسط برای انتقال یک الکترون از مدار ظرفیت به مدار هدایت است. الکترون‌های ماده فوتوکاتالیست در حالت تهییج نشده و پایه، در مدار ظرفیت (VB) قرار دارند. هنگامی که سطح در معرض تابش نور قرار می‌گیرد، الکترون‌ها انرژی جذب کرده و به مدار هدایت (CB) منتقل می‌شوند (شکل ۲ را ببینید). پتانسیل مورد نیاز برای ایجاد زوج‌های الکترون/حفره در این ماده ۳،۵۲+ ولت است که امکان اکسید شدن مولکول‌های آب و یون‌های هیدروکسید جذب شده را فراهم می‌کند و می‌تواند منجر به تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل با قابلیت اکسایش بالا (OH[•]) شود. پتانسیل انتقال الکترون از لایه هدایت ۲،۵۲- ولت است که به میزان لازم برای واکنش با مولکول‌های اکسیژن جذب شده برای ایجاد یون‌های رادیکالی سوپراکسید با واکنش‌پذیری بالا (O²⁻) کافی نیست. رادیکال‌های ایجاد شده در طی واکنش‌های مذکور قادر به انجام واکنش‌های فوتوالکتروشیمیایی برای تجزیه ترکیبات آلی مانند مواد آلاینده، لکه‌ها، میکروب‌ها و سایر ترکیبات به دی‌اکسیدکربن و آب هستند [۲]



شکل ۲- طرحواره‌ای از پدیده فوتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم.

دلیل دیگر برای خاصیت خودتمیزشوندگی دی‌اکسید تیتانیوم که در سال ۱۹۹۵ به صورت تصادفی کشف شد، خاصیت ابرآب‌دوستی این ماده است. در صورتی که این ماده با درصد مشخصی از دی‌اکسید سیلیسیم ترکیب شود، منجر به ایجاد خاصیت ابرآب‌دوستی در معرض تابش نور می‌شود. در این حالت، الکترون‌ها سبب احیا شدن کاتیون Ti(IV) به Ti(III) می‌شوند و حفره‌ها آنیون‌های O^{2-} را اکسید می‌کنند. در اثر این پدیده، برخی از اتم‌های اکسیژن از سطح خارج شده و مکان‌های عاری از اکسیژن در سطح ذرات ایجاد می‌شود. از آنجایی که مولکول‌های آب می‌توانند در این مکان‌های خالی قرار گیرند، سطح ذرات آب‌دوست می‌شود [۳]. در نتیجه این امر، آب سطح را با یک فیلم پیوسته پوشش داده و سبب شسته شدن مواد آلاینده و تمیز شدن سطح می‌شود. این تأثیر تا چندین روز بعد از پرتودهی باقی می‌ماند و به تدریج با فرار گرفتن در تاریکی به حالت نخست باز می‌گردد. در شکل ۳، نحوه عملکرد سطوح خودتمیزشونده فوتوکاتالیستی نشان داده شده است. مهم‌ترین مزیت TiO_2 بروز و هم‌افزایی اثرات فوتوکاتالیستی و ابرآب‌دوستی در سطح تکمیل شده با این ماده به طور هم‌زمان است. خاصیت خودتمیزشوندگی ناشی از ابرآب‌دوستی اغلب در آئینه خودتمیزشونده و ضد مه خودرو کاربرد دارد اما تاکنون در زمینه منسوجات مورد استفاده قرار نگرفته است. شکل ۴ کاربرد ذرات TiO_2 در شیشه و آئینه اتومبیل را نشان می‌دهد.



شکل ۳- نحوه عملکرد منسوجات خودتمیزشونده فوتوکاتالیستی.



شکل ۴- کاربرد TiO_2 در شیشه (الف) و آئینه (ب) خودتمیزشونده و ضد مه خودرو.

1-1-2- عوامل مؤثر بر خواص فوتوکاتالیستی TiO_2

عوامل متعددی بر فعالیت فوتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم تأثیرگذار هستند که برخی از مهم‌ترین آنها در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. این عوامل عبارتند از اندازه ذرات، شکل بلورها، سطح ویژه، نوع و درصد تخلخل‌ها، و ساختار کلی ذرات (ساختار لایه‌ای یا هسته- پوسته یا کامپوزیتی).



شکل ۵- عوامل مؤثر بر خواص فوتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم.

بلور دی اکسید تیتانیوم در سه فاز آناتاز، روتایل و بروکیت وجود دارد. در این بین، فاز بروکیت کمتر به عنوان یک فوتوکاتالیست شناخته می‌شود و فاز آناتاز از بیشترین خواص فوتوکاتالیستی برخوردار است. محققان ترکیب آناتاز و روتایل را دارای بیشترین خواص فوتوکاتالیستی دانسته‌اند. خواص فوتوکاتالیستی TiO_2 آناتاز شدیداً به موفولوژی ذرات بستگی دارد. چنانچه این ذرات در ابعاد نانومتری مورد استفاده قرار گیرند، خواص فوتوکاتالیستی به دلیل پخش شدن الکترون/حفره‌ها قبل از باز ترکیب (electron-hole recombination) و افزایش سطح ویژه در واحد جرم و حجم افزایش می‌یابند. تحقیقات نشان داده‌اند که ذرات دی اکسید تیتانیوم در فاز آناتاز با سایز ۱۰ نانومتری، به دلیل بهترین موازنه بین بار سطحی و اندازه ذرات، از بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی برخوردار است [۴].

2-1-2- کاربردهای پوشش‌دهی با TiO_2

تکمیل منسوجات با نانوذرات TiO_2 علاوه بر ایجاد خواص خودتمیزشوندگی، با تجزیه مولکول‌های آلی ایجادکننده بو و تجزیه میکروارگانیسم‌ها سبب ایجاد ویژگی‌هایی مانند خواص ضدبو و ضد میکروبی خواهد شد. محافظت در برابر پرتو فرابنفش از جمله خواص ایجاد شده در منسوج پوشش داده شده با دی اکسید تیتانیوم است [۵].

2-2-2- تکمیل خودتمیزشونده منسوجات با استفاده از TiO_2

از پارچه‌های خودتمیزشونده در موارد متعددی از جمله لباس کار و یونیفرم‌های نظامی، میلمان خانگی و شهری، فرش، پرده، چادر مسافرتی، منسوجات کشاورزی، فیلترها و غیره استفاده می‌شود. نمونه‌ای از این پارچه‌ها در شکل ۶ نشان داده شده است. برای بهبود پایداری و چسبندگی بین ماده زمینه و پوشش فوتوکاتالیست، از روش‌های فیزیکی مانند تابش پلاسما یا پرتو فرابنفش تحت خلأ برای عامل‌دار کردن سطح استفاده می‌شود. اما در روش‌های شیمیایی، از عوامل اتصال‌دهنده عرضی (cross linkers) دارای بنیان پلی‌کربوکسیلیک اسید استفاده می‌شود [۶]



شکل ۶- نمونه‌ای از یک لباس خودتمیزشونده با نانوذرات اکسید تیتانیوم.

2-2-2-1 تکمیل منسوج پنبه‌ای

منسوجات پنبه‌ای اتصال ضعیفی با ذرات TiO_2 دارند. روش‌های مختلفی برای تکمیل منسوجات پنبه‌ای با استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم توسعه یافته است که از مهم‌ترین آنها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۴-۷، ۱۱]

* **روش سل - ژل**: روش سل - ژل برای منسوجات و پلیمرهایی با مقاومت حرارتی پایین مناسب است. در این روش، اغلب ذرات TiO_2 و SiO_2 به طور همزمان مورد استفاده قرار می‌گیرند تا از اثر هم‌افزایی آنها در ایجاد خاصیت خودتمیزشوندگی بهره برده شود.

* **روش آماده‌سازی سطح با پرتو دهی**: در این روش، از پلاسما یا پرتوی فرابنفش به منظور ایجاد گروه‌های عاملی منفی (شامل کربوکسیلیک، پرکربوکسیلیک، اپوکسید و پراکسید) روی سطح منسوجات استفاده می‌شود. هدف از این کار، رسوب‌دهی یون‌های مثبت Ti^{4+} موجود در ذرات TiO_2 بر سطح منسوجات با بار سطحی منفی و ایجاد پیوند یونی قوی بین ذرات مثبت و منسوج منفی است.

* **روش اختلاط TiO_2 با فلزات**: در این روش، ذرات TiO_2 با فلزاتی مانند نقره و طلا پوشش داده می‌شوند. از مهم‌ترین مزیت‌های این اختلاط می‌توان به افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم، ایجاد خاصیت خودتمیزشوندگی در نور مرئی به دلیل تقویت جذب پرتوی فرابنفش، و بهبود تثبیت ذرات TiO_2 در حین شستشوی منسوجات اشاره کرد.

* **ایجاد اتصالات عرضی شیمیایی**: در این روش، از پلی‌کربوکسیلیک‌اسیدها برای ایجاد اتصالات عرضی شیمیایی بین پنبه و ذرات TiO_2 استفاده می‌شود اما محدودیت‌هایی نیز وجود دارد که از مهم‌ترین آنها می‌توان به ایجاد لایه شفاف و غیریکنواخت بر روی منسوج پنبه‌ای با خاصیت خودتمیزشوندگی در نور مرئی و احتمال ایجاد زردی در پارچه در صورت انجام عمل پخت در دماهای بالاتر از ۲۱۰ درجه سانتی‌گراد اشاره کرد.

2-2-2-2 تکمیل منسوج پشمی

استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم در تکمیل منسوجات پشمی علاوه بر ایجاد خاصیت خودتمیزشوندگی سبب بهبود خواصی مانند آبدوستی، ضد میکروبی و ضد زردشدگی در اثر تابش نور می‌شود. استفاده از پرتوهای فرابنفش و پوشش‌دهی یکنواخت پشم با نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیوم/دی‌اکسید سیلیسیم از جمله روش‌های افزایش آبدوستی و ایجاد خاصیت خودتمیزشوندگی در این الیاف است. حضور بلورهای دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان جاذب پرتوی فرابنفش نیز می‌تواند میزان زردشدگی الیاف پشم در اثر تابش نور را کاهش دهد. از سوی دیگر، استفاده از ترکیب نانوذرات سیلیکا و نقره، آبدوستی و خاصیت ضد میکروبی الیاف پشم را افزایش می‌دهد. از آنجایی که مقاومت حرارتی و شیمیایی الیاف پروتئینی پایین است، برخی عملیات ویژه برای تکمیل این الیاف با دی‌اکسید تیتانیوم مورد نیاز است. برای چسبندگی بهتر TiO_2 از روش‌های آماده‌سازی شیمیایی الیاف پشم استفاده می‌شود. برای نمونه می‌توان به اسیلایسیون (Acylation) سطح پشم با استفاده از سوکسینیک انیدرید (Succinic anhydride) اشاره کرد. اکسیداسون سطح پشم با پرمنگنات پتاسیم و استفاده از بوتان تتراکربوکسیلیک اسید (BTCA) به عنوان ماده اتصال‌دهنده می‌تواند پایداری نانوذرات و میزان جذب آنها توسط الیاف پشم را افزایش دهد [۱۲، ۱۳]

3-2-2- تکمیل منسوجات پلی‌استری

استفاده از پلاسمای آرگون یا اکسیژن با فرکانس رادیویی (RF) از جمله روش‌های عامل‌دار کردن سطح پلی‌استر پیش از تکمیل با نانوذرات TiO_2 کلوئیدی است. منسوجات تکمیل شده با این روش، از خاصیت ضدباکتری در برابر باکتری *E. Coli*، ضد پرتو فرابنفش بودن و تجزیه لکه برخوردار هستند. نتایج مشابهی در خصوص تاثیر آماده‌سازی منسوجات با روش پلاσμα برای پارچه‌های پشم/نایلون و پلی‌استر گزارش شده است. سوسپانسیون و کلوئید TiO_2 در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد روی منسوجات یاد شده ریخته می‌شود. در این روش، TiO_2 کلوئیدی به عنوان لایه ابتدایی با لایه دیگری از TiO_2 با اندازه ذرات بزرگ‌تر پوشانده می‌شود. این امر بهترین اثر رنگ‌بری را فراهم می‌کند. رسوب‌گذاری ذرات TiO_2 کلوئیدی روی منسوجات، مناطق مناسب برای قرارگیری بلورهای بزرگ‌تر لایه دوم را فراهم می‌سازد. این روش، تکمیل نانوذرات را تثبیت و خواص مورد انتظار پس از رنگ‌بری فوتوشیمیایی لکه‌ها بر روی منسوجات را حفظ می‌کند [۱۴]

4-2-2- مقایسه خاصیت خودتمیزشوندگی منسوجات با روش‌های ابرآبگریزی و ذرات TiO_2

اثر خودتمیزشوندگی فوتوکاتالیستی با TiO_2 ، نسبت به خودتمیزشوندگی با روش ابرآب‌گریزی، چند مزیت عمده دارد:

- سهولت استفاده از TiO_2 نسبت به ابرآب‌گریز کردن سطوح
- دوام و استحکام بیشتر سطوح تکمیل شده با TiO_2
- تکمیل چند منظوره با استفاده از TiO_2 خودتمیزشوندگی، ضدباکتری، ضدبو و جاذب پرتو فرابنفش)
- ثبات شستشویی، سایشی و محیطی مناسب‌تر منسوجات تکمیل شده با TiO_2

نتیجه‌گیری

توسعه سطوح خودتمیزشونده، زمینه‌ای فعال در تحقیقات به شمار می‌رود. مفهوم خودتمیزشوندگی با مفاهیمی مانند خاصیت ترشوندگی سطوح، شیمی و فیزیک سطح، نانوفناوری و مکانیک ارتباط مستقیم دارد. هرچند روش‌های متعددی برای تولید منسوجات خودتمیزشونده و ایجاد زبری نانومتری در سطوح ارائه شده است، اما لزوم ارائه روش‌های ساده‌تر که نیازمند مراحل عملیاتی کمتر و دمای پایین‌تر باشند، همچنان وجود دارد. اغلب برای افزایش چسبندگی ذرات TiO_2 به بافت منسوجات، از روش‌های فیزیکی و شیمیایی متعددی استفاده می‌شود. از مهم‌ترین این روش‌ها می‌توان به عامل‌دار کردن سطح با مواد شیمیایی یا پرتوی فرابنفش یا پلاσμα، و ایجاد اتصالات عرضی شیمیایی روی منسوج اشاره کرد.

منابع و مراجع

1. Fujishima A , Rao TN and Tryk DA (2000), ‘ Titanium dioxide photocatalysis ’, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. , 1 (1), 1 – 21

2. Veronovski N , Rudolf A , Smole SM , Kreže T and Geršak J (2009), ‘ Self-cleaning and handle properties of TiO₂ -modified textiles ’, *Fibers and Polymers* , 10 (4), 551 – 556 .
3. Tung WS and Daoud WA (2011), ‘ Self-cleaning fibers via nanotechnology: A virtual reality ’, *J. Mater. Chem.* , 21 , 7858 – 7869 .
4. Yuranova T , Mosteo R , Bandara J , Laub D and Kiwi J (2006), ‘ Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO₂/TiO₂ coating ’, *J. Mol. Catal. A: Chem.* , 244 , 160 – 167 .
5. Radetić M (2013), ‘ Functionalization of textile materials with TiO₂ nanoparticles ’, *J. Photochem. and Photobiol. C: Photochemistry Reviews* , 16 , 62 – 76 .
6. Qi K , Wang X and Xin JH (2011), ‘ Photocatalytic self-cleaning textiles based on nanocrystalline titanium dioxide ’, *Text. Res. J.* , 81 (1), 101 – 110 .
7. Anderson C and Bard AJ (1995), ‘ An improved photocatalyst of TiO₂/SiO₂ prepared by a sol-gel synthesis ’, *J. Phys. Chem.* , 99 (24), 9882 – 9885 .
8. Fei B , Zhang Y and Xin JH (2007), ‘ Titania nano crystals mixtures for cloth finishing ’, *Solid State Phenom.* , 121-123 , 1217 – 1220 .
9. Bozzi A , Yuranova T , Guasaquillo I , Laub D and Kiwi J (2005), ‘ Self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ at low temperatures under daylight irradiation ’, *J. Photochem. Photobiol. A* , 174 , 156 – 164 .
10. Hebeish AA , Abdelhady MM and Youssef AM (2013), ‘ TiO₂ nanowire and TiO₂ nanowire doped Ag-PVP nanocomposite for antimicrobial and self-cleaning cotton textile ’, *Carbohydr. Polym.* , 91 , 549 – 559 .
11. Mirjalili M and Karimi L (2011), ‘ Photocatalytic degradation of synthesized colorant stains on cotton fabric coated with nano TiO₂ ’, *JFBI* , 3 (4), 208 – 215 .
12. Montazer M and Seifollahzadeh S (2011), ‘ Pretreatment of wool/polyester blended fabrics to enhance titanium dioxide nanoparticle adsorption and self-cleaning properties ’, *Color. Technol.* , 127 (5), 322 – 327 .
13. Daoud WA , Leung SK , Tung WS , Xin JH , Cheuk KKL and Qi K (2008), ‘ Self cleaning keratins ’, *J. Chem. Mater.* , 20 , 1242 – 1244 .
14. Mihailovic D , Saponjic Z , Molina R , Puac N , Jovancic P , Nedeljkovic J and Radetic M (2010), ‘ Improved properties of oxygen and argon RF plasma-activated polyester fabrics loaded with TiO₂ nanoparticles ’, *Appl. Mater. Interf.* , 2 (6), 1700 – 1706 .

تکمیل منسوجات با استفاده از نانومواد برای ایجاد خاصیت ضدبو

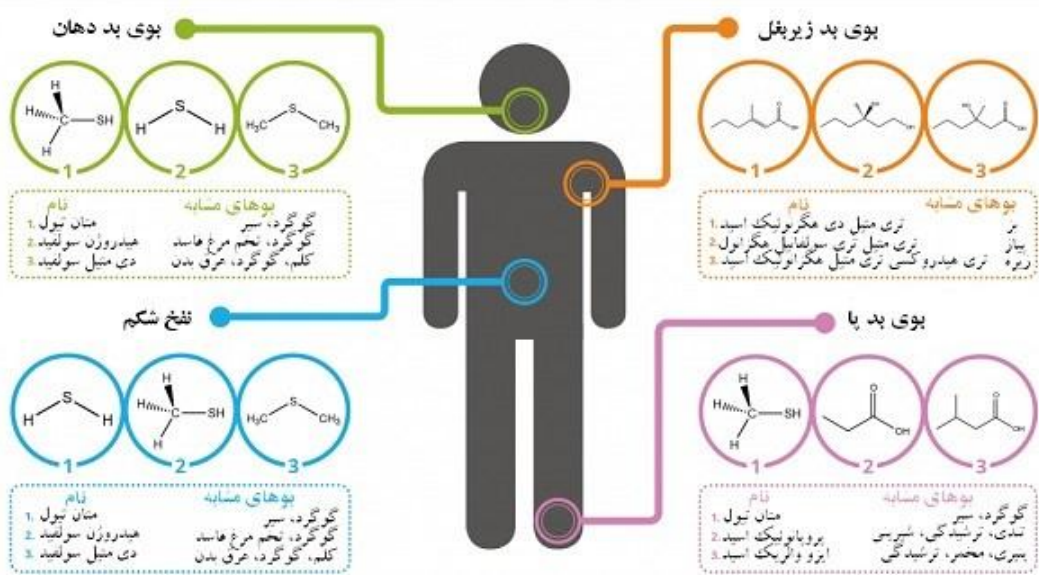
تولید منسوجات ضد بو یکی از بخش‌های صنعت نساجی است که از رشد قابل توجهی برخوردار است. این امر از تمایل مصرف‌کنندگان به حفظ بهداشت، طراوت و حس پاکیزگی نشأت می‌گیرد. این مساله به ویژه در بخش‌های خاصی از صنعت نساجی مانند پوشاک ورزشی، لباس زیر، جوراب و کفش اهمیت بیشتری پیدا کرده است. در بین روش‌های متعدد، استفاده از فرآیندهای تکمیل منسوجات و به‌کارگیری نانومواد، راهکار مناسبی برای حصول این هدف به نظر می‌رسد. در مقاله پیش‌رو، دو رویکرد اصلی «جلوگیری» و «جذب» مواد ایجادکننده بو با استفاده از مواد نانومقیاس مورد بحث و بررسی قرار خواهند گرفت در زندگی روزمره انواع مختلفی از بوهای نامطبوع مانند بوی ناشی از سوخت‌وساز بدن، و بوی ناشی از آلاینده‌ها و سیگار وجود دارد. این بوهای نامطبوع از نظر شیمیایی به سه گروه اصلی تقسیم‌بندی می‌شوند:

اسیدهای چرب مانند بوی بدن و عرق بدن

ترکیبات نیتروژنی مانند ادرار و بوی ماهی

ترکیبات گوگرددار مانند مدفوع

ترکیبات شیمیایی ایجادکننده بوی نامطبوع بدن انسان به طور خلاصه در شکل ۱ نشان داده شده است [۱].



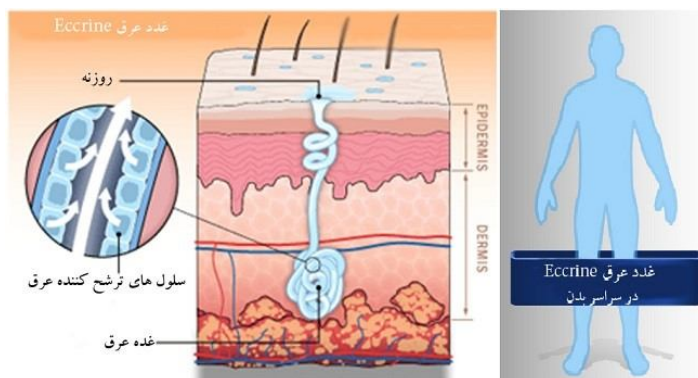
شکل ۱- ترکیبات ایجاد کننده بوی بد نامطبوع بدن انسان.

امروزه فناوری خوشبوسازی روز به روز در حال توسعه است. در بین روش‌های مختلف، معمولاً روش فیزیکی (جذب بو از طریق کربن فعال)، روش شیمیایی (تبدیل بو به رایحه‌های معمول)، و معطر سازی (استفاده از ترکیبات معطر)، برای از بین بردن بوهای نامطبوع مورد استفاده قرار می‌گیرند. با افزایش شمار افرادی که به بوهای نامطبوع حساسیت دارند، لزوم استفاده از فناوری خوشبوسازی در صنعت نساجی بیش از پیش احساس می‌شود.

2- تعریق و ایجاد بوی نامطبوع

شکل ۲ بخش‌هایی از بدن انسان را نشان می‌دهد که بیشترین میزان تعریق را تجربه می‌کنند. در بدن انسان حدود ۲٫۶ میلیون غده عرق وجود دارد که ۲۰٪ از این غدد در ناحیه پا قرار دارند. غدد عرق بدن به دو گروه اصلی تقسیم می‌شوند:

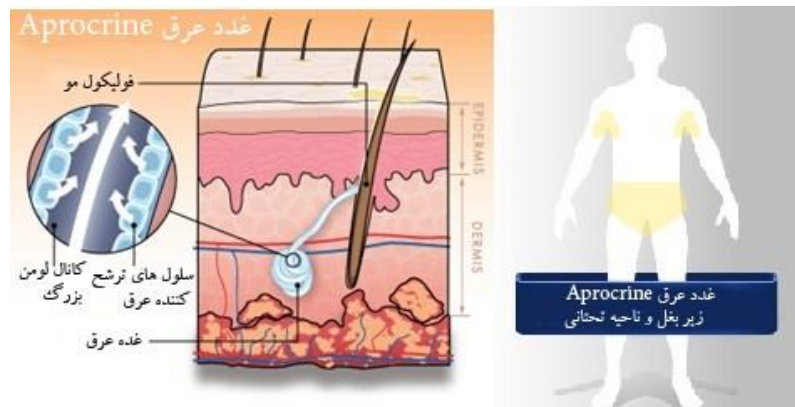
• **غدد عرق Eccrine:** این نوع از غدد تقریباً در سراسر بدن با تراکم مختلف توزیع شده‌اند. ترشحات آبی خارج شده از این غدد همراه با ۱-۲٪ مواد قابل انحلال در آب (نظیر لاکتات سدیم و پتاسیم، اوره، آمونیاک، آمینو اسید سرین، اورنیتین، سیترولین، اسید اسپاریک، فلزات سنگین، ترکیبات آلی و آنزیم‌های پروتئولیتیک) سبب خنک شدن و تنظیم دمای بدن می‌شود.



شکل ۲- نواحی حضور غدد عرق Eccrine در بدن انسان.

• **غدد عرق Apocrine:** این دسته از غدد در نواحی زیربغل، نشیمنگاه و پا قرار دارند. آنها نقش قابل توجهی در سرمایش

بدن ندارند ولی به دلیل ترشح آب، نمک، پروتئین‌ها و اسیدهای چرب، عامل اصلی ایجاد بو در بدن انسان به شمار می‌روند. این غدد پیش از سن بلوغ غیرفعال هستند و تغییرات هورمونی در دوران بلوغ سبب افزایش سایز و آغاز فعالیت این غدد می‌شوند. ترکیبات خروجی از این غدد، مواد مغذی برای باکتری‌های موجود بر روی پوست هستند. در واقع، باکتری‌های موجود بر روی پوست، مو و پوشاک، پروتئین‌های حاصل از ترشحات غدد Apocrine را تجزیه کرده و آنها را به اسیدهای چرب تبدیل می‌کنند. اسیدهای چرب حاصل با ساختار مولکولی کوچکتر، قابلیت تبخیر داشته و قابل استشمام هستند. میزان تعریق در بدن یک انسان بالغ حداکثر حدود ۱ لیتر در ساعت است که در شرایط اقلیمی گرم بیابانی می‌تواند به حدود ۲ تا ۳ لیتر در ساعت افزایش یابد [۲، ۳]



شکل ۳- نواحی حضور غدد عرق Apocrine در بدن انسان.

۳- روش‌های کنترل بوی نامطبوع در منسوجات

از آنجایی که فرآیند تعریق با کنترل دمای بدن، نقش مهم و اجتناب‌ناپذیری در سلامت و ایجاد احساس راحتی در انسان ایفا می‌کند، کنترل معایب ناشی از این فعالیت طبیعی بدن باید از روش‌های دیگری غیر از سرکوب تعریق انجام شود. در شکل ۴ دو رویکرد مختلف به منظور کنترل بوی نامطبوع منسوجات ناشی از تعریق نشان داده شده است [۴، ۵].



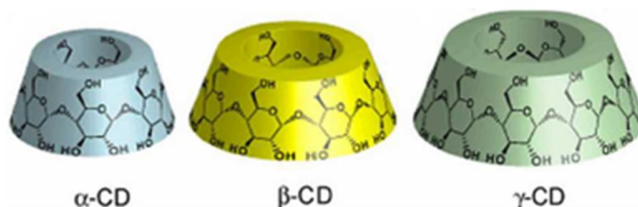
شکل ۴- روش‌های کنترل بوی نامطبوع در منسوجات.

جلوگیری از ایجاد بوی نامطبوع در منسوجات با استفاده از مواد ضدباکتری امکان پذیر است. این مبحث در بخش منسوجات ضد میکروبی مورد بحث و بررسی قرار خواهد گرفت. به طور کلی، می توان نانومواد جاذب بوی نامطبوع در منسوجات را به چندین دسته کلی تقسیم بندی کرد:

- سیکلودکسترین ها
- نانوذرات کربن فعال
- نانوذرات خاکستر بامبو
- پلیمرهای قاصدکی

3-1- سیکلودکسترین ها

سیکلودکسترین ها (CD) اولیگوساکاریدهای درشت حلقه و معمولاً دارای ۶، ۷ یا ۸ واحد گلوکوزیدی (Glycosidic unit) هستند و به ترتیب با عناوین α ، β و γ سیکلودکسترین نامیده می شوند [۶]



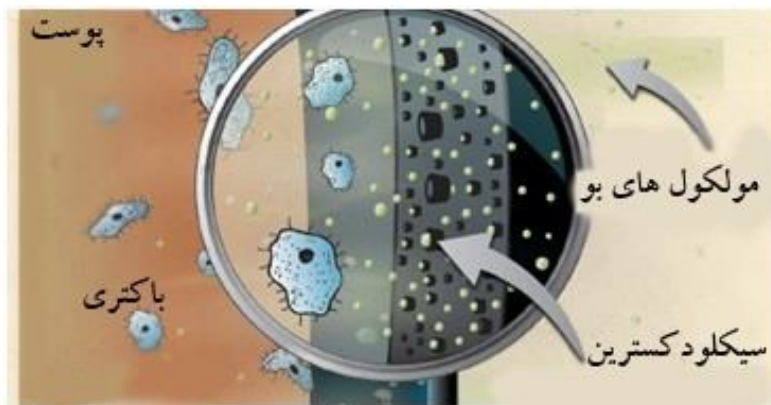
مولکول های کوچکی که عنوان «مهمان» به آنها اطلاق می شود، قادر به ورود در حفره داخلی سیکلودکسترین ها و تشکیل کمپلکس های دربرگیرنده (Inclusion complexes) با «میزبان» خود هستند. به دلیل پیوند C14 در واحدهای گلوکوپیرانوز، تمام گروه های هیدروکسیل نوع دوم در یکی از طرفین حلقه و گروه های هیدروکسیل نوع اول در سمت دیگر حلقه قرار می گیرند. حلقه یک استوانه یا یک مخروط ناقص دوجداره است. آنالیز پرتو ایکس سیکلودکسترین ها نشان می دهد که گروه های هیدروکسیل نوع دوم (C2) و (C3) در لبه پهن تر حلقه و گروه های هیدروکسیل نوع اول (C6) در سمت دیگر و سایر هیدروژن های مربوط به C3 و C5 و اکسیژن های اتری، درون ساختار مخروطی سیکلودکسترین قرار گرفته اند. همین امر سبب آب دوست شدن قسمت بیرونی و ایجاد حفره غیرقطبی در وسط مولکول شده است.

می توان سیکلودکسترین ها را در مرحله تولید الیاف و یا تکمیل منسوجات مورد استفاده قرار داد. جذب بوی نامطبوع موجود در منسوجات، یکی از اهداف استفاده از این مواد است. شکل ۵ مکانیزم عملکرد سیکلودکسترین ها را به عنوان جاذب بو نشان می دهد.



شکل ۵- مکانیزم عملکرد سیکلودکسترین به عنوان جاذب بو.

یکی از خصوصیات طبیعی سیکلودکسترین‌ها، امکان قرارگیری مولکول‌ها روی یکدیگر است. این امر احتمال جذب مولکول‌های تشکیل‌دهنده ترکیبات بودار را افزایش می‌دهد. از سوی دیگر، هنگامی که مولکول‌های بو توسط ساختار سیکلودکسترین جذب می‌شوند، تغییرشکل ساختار مخروطی این ماده امکان نگهداری موثرتر مولکول‌های بو را فراهم می‌کند (شکل ۶ را ببینید). با این وجود، مشکلاتی برای استفاده از سیکلودکسترین‌ها برای ضد بو کردن منسوجات وجود دارد. از آنجایی که مولکول‌های تشکیل‌دهنده ترکیبات بو ممکن است دارای شکل و اندازه‌های متفاوتی باشند، اگر این مولکول‌ها بسیار کوچک باشند، می‌توانند به راحتی از حفره میانی سیکلودکسترین عبور کنند و اگر بسیار بزرگ باشند، امکان ورود به حفره داخلی سیکلودکسترین وجود ندارد. بنابراین فقط ترکیباتی که دارای سایز مشخصی باشند در این حفره قرار می‌گیرند. نحوه اتصال سیکلودکسترین‌ها به منسوجات، چالش دیگری در استفاده از این مواد است. ایجاد اتصال شیمیایی موجب افزایش ماندگاری سیکلودکسترین‌ها بر روی منسوجات می‌شود Szejtli. و همکارانش در سال ۱۹۸۰ موفق به ثبت روشی شدند که سیکلودکسترین‌ها را به الیاف سلولزی (متورم شده بر اثر عملیات قلیایی) با استفاده از اپی کلروهیدرین به عنوان ماده واسطه، از طریق پیوند کووالانسی متصل می‌کرد [۷].



شکل ۶- نحوه عملکرد پارچه‌های تکمیل شده با سیکلودکسترین.

1-3-1 روش‌های اتصال سیکلودکسترین به منسوجات

1- اصلاح شیمیایی سیکلودکسترین به منظور اتصال به سطح الیاف

2- به‌کارگیری مواد واسطه چند عاملی به منظور اتصال کووالانسی سیکلودکسترین به سطح الیاف [۸].

جدول ۱ فهرستی از روش‌های مورد استفاده برای ایجاد اتصالات قوی بین سیکلودکسترین و الیاف ارائه می‌دهد.

جدول ۱- روش‌های تثبیت بتا-سیکلودکسترین در سطح منسوجات

واکنش‌ها و شرایط اعمال بر منسوجات	مواد شیمیایی	سیکلودکسترین	مواد	روش
-----------------------------------	--------------	--------------	------	-----

	پنبه، پشم، پلی استر، پلی-آمید، پلی کریلونیتریل	β -CD	بوتان تتراکربوکسیلیک اسید و سیتریک اسید	β -CD + BTCA همراه با کاتالیزور سدیم هیپوفسفیت، تثبیت در دمای 170°C به مدت ۳ دقیقه در اسیدیته ۲,۷
اتصال عرضی	سلولز (پنبه)	β -CD	پی کلروهیدرین	سلولز متورم در شرایط قلیایی به مدت ۲,۵ ساعت در دمای 60°C
	پنبه	β -CD	رنگینه‌های راکتیو	رنگینه+الکترولیت- β + CD به مدت ۱۵ دقیقه در دمای 40°C کربنات سدیم به مدت ۱۰ دقیقه در دمای 50°C و تثبیت در حضور سود به مدت ۴۵ دقیقه
گرافت	پنبه	MCT- β -CD	بوتیل اکریلات و پتاسیم پرسولفات به عنوان آغازگر	گام ۱: پلیمریزاسیون MCT- β -CD + اکریلات+پتاسیم پرسولفات به مدت ۳ ساعت در دمای 65°C و حفظ شرایط به مدت ۱۸ ساعت در دمای 30°C ، شستشو در اتانول و آغازگر خشک کردن در استون در دمای 50°C گام ۲: پد کردن در دما و اسیدیته های مختلف

		MCT- β-CD/ β-CD	پارچه + ۳٪ محلول پتاسیم پرسولفات به مدت ۲۰ دقیقه و شستشو و خشک کردن + گلايسيدال متاکریلات + سولفات مس + ۳ قطره شوینده در دمای C°75 به مدت ۱ ساعت و شستشو + بتاسیکلودکستین + سود در دمای C°80
	پلی پروپیلن	β-CD	
	پنبه / تنسل	N-متیلول اکریل آمید β-CD	یون سریم سریک آمونیوم نیترات + ۱٪ اسید نیتریک به مدت ۲۰ دقیقه + NMA-β-CD در اتمسفر آرگون به مدت ۴۰ دقیقه
تثبیت راکتیو	پنبه/تنسل	MCT- β-CD	MCT- β-CD + کربنات سدیم، حرارت دهی در آون به مدت ۵ تا ۱۵ دقیقه در دمای C°170-130
روش رنگرزی دیسپرس	پلی آمید، پلی استر، پلی اکریلونیتریل	مشتقات غیریونی β-CD	اسیدپته ۴-۶، دمای C°130
سُل-ژل	پنبه	β-CD	گام ۱: آماده سازی محلول سل-ژل، امولسیون به مدت ۱۵ دقیقه با ۵۰۰ دور بر دقیقه و تکان دادن به مدت ۸ ساعت در دمای C°40 گام ۲: بتا سیکلودکستین اضافه شده و پارچه به صورت مرطوب پد می- شود .

تصال آنزیمی	پنبه Tyr- β - CD	تیروسیناز	گام ۱: آمین دار کردن پنبه، رنگری پنبه با رنگینه دارای گروههای آمین (RB 5) و احیا به وسیله سدیم هیدروسولفیت به مدت ۲ ساعت در دمای 80°C گام ۲: اتصال Tyr- β -CD به پارچه در اسیدیته ۷.۵ در دمای محیط به مدت ۲ ساعت
اکستروژن پلیمری	پلی استر، پلی آمید β -CD	-	اختلاط ۱:۱ پودر با- β CD

-3-2 نانوذرات کربن فعال

در سال های اخیر، از کربن فعال در صنایع مختلف مانند تصفیه آب، صنایع غذایی، پزشکی و محیط زیست استفاده شده است. استفاده از کربن فعال یکی از موثرترین روش های حذف بوی نامطبوع محسوب می شود. به همین دلیل، استفاده از کربن فعال در منسوجات نیز مورد توجه قرار گرفته است (شکل ۷ را ببینید).



شکل ۷- نحوه عملکرد پارچه های تکمیل شده با نانوذرات کربن فعال.

فرآیند جذب بوی نامطبوع توسط کربن فعال، یک فرایند فیزیکی است و کربن فعال توانایی به دام انداختن مولکول های ترکیبات بوی متضاد شده از بدن را دارد. یکی از ویژگی های کربن فعال، وجود روزنه ها و شیارهای بسیار ریز در ساختار این ماده است که می تواند مولکول های بو را به دام ببندد. اعمال گرما سبب جدایش مولکول های به دام افتاده در ساختار کربن فعال می شود و چنین دمایی در حین شستشو و خشک کردن منسوجات فراهم می شود. لازم به ذکر است که کربن فعال، سطح ویژه بالایی دارد. Shasanka Sekhar در تحقیقات خود نشان داده است که یک گرم کربن فعال برای پوشاندن سطح تقریباً دو زمین تنیس کافی

است. به همین دلیل است که نه تنها تمام مولکول‌های ترکیبات بو، در چرخه فعال‌سازی مجدد (regeneration) از کربن فعال جدا می‌شوند، بلکه وجود فضاهای خالی بسیار زیاد در ساختار این ماده، امکان جذب گسترده مولکول‌های بو را در فاصله زمانی میان چرخه‌های فعال‌سازی متوالی فراهم می‌آورد. از دیگر دلایلی که موجب استفاده گسترده از کربن فعال در منسوجات برای کنترل بوی بد بدن شده است، توانایی این ماده در جذب طیف وسیعی از مولکول‌ها و ترکیبات بو با ابعاد متفاوت است. در پژوهشی که توسط دکتر Don Thompson در دانشگاه ایالت کارولینای شمالی انجام شده است، حضور بیش از هزار ترکیب متفاوت در کفش (ناشی از تعرق پا) به اثبات رسید. وجود تنوع گسترده در ترکیبات ناشی از عرق بدن و دشواری یافتن ماده‌ای برای جذب تمام این ترکیبات، نیاز به استفاده از کربن فعال را بیش از پیش نشان می‌دهد [۹]

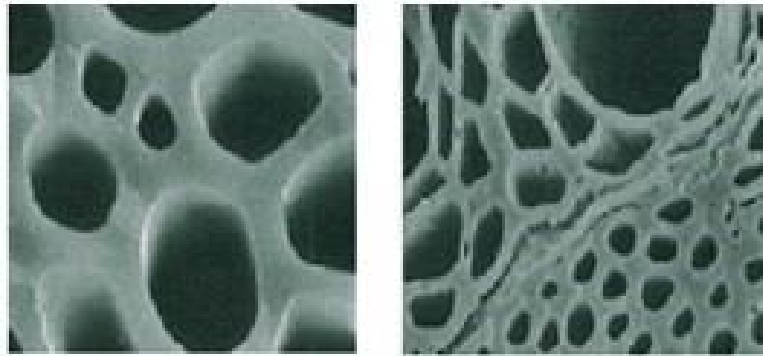
3-3- نانوذرات خاکستر بامبو

از گذشته‌های دور، گیاه بامبو برای درمان بیماری‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گرفته است. با اینکه بامبو یک گیاه بومی آسیای است، اما امروزه در سرتاسر نقاط دنیا گسترش یافته است. بامبو علی‌رغم ارتفاع بسیار بلندی که دارد، درخت محسوب نمی‌شود. در حقیقت، این گیاه دائمی چوبی‌شکل، متعلق به خانواده گیاهان علفی است و بلندترین علف جهان به شمار می‌رود. از این گیاه برای تهیه الیاف سلولزی بازیافتی بامبو استفاده می‌شود. همچنین از پودر خاکستر بامبو برای بهبود کیفیت الیاف مصنوعی مانند پلی‌استر استفاده می‌شود. مراحل تولید نانوذرات خاکستر بامبو در شکل ۸ نشان داده شده است. بر این اساس، مراحل تولید الیاف بامبو عبارتند از: (۱) آماده‌سازی، (۲) خرد کردن بامبو، (۳) غوطه‌وری در محلول هیدروکسید سدیم، (۴) پرس برای زدودن ترکیبات قلیایی اضافی، (۵) خرد کردن سلولز قلیایی برای تسهیل فرآیند، (۶) زمان‌دهی به مدت ۲۴ ساعت، (۷) سولفوریزه کردن با استفاده از دی‌سولفید کربن، (۸) زانتاسیون و تبخیر دی‌سولفید کربن و تشکیل زانتات سدیم سلولز، (۹) افزودن محلول رقیق سود و آماده‌سازی محلول ریسندگی، (۱۰) ترریسی و استفاده از حمام انعقاد محلول اسید سولفوریک رقیق.



شکل ۸- نحوه تولید الیاف با استفاده از خاکستر بامبو.

خاکستر بامبو از طریق فرآیند پیرولیز گیاهانی با بیش از پنج سال سن در کوره و در دمای ۱۲۰۰-۸۰۰ درجه سانتی‌گراد تهیه می‌شود. خاکستر بامبو را می‌توان از دو منبع متفاوت تهیه کرد: (الف) گیاه اولیه بامبو شامل ساقه، برگ و ریشه؛ و (ب) ضایعات حاصل از برش بامبو. شکل ۹ ساختار حفره‌دار خاکستر بامبو را نشان می‌دهد. منافذ بسیار ریز موجود در نانوذرات خاکستر بامبو امکان حبس ترکیبات بو را فراهم می‌کند و بدین ترتیب، نه تنها به عنوان جاذب بوی بد منسوجات، بلکه به‌عنوان جذب‌کننده ترکیبات بوی موجود در محیط نیز قابل استفاده است.



شکل ۹- تصویر SEM از ساختار حفره‌دار خاکستر بامبو.

3-4- پلیمرهای قاصدکی

به دام انداختن ترکیبات بو در یک ساختار پلیمری، از جمله فناوری‌های قابل استفاده در کنترل بوی بد منسوجات با استفاده از نانومواد است. این فناوری نخستین بار توسط شرکت Milliken در سال ۱۸۶۵ به بازار عرضه شد. این شرکت در سال‌های متمادی موفق به توسعه و پیشرفت این فناوری و ثبت اختراعات بین‌المللی متعدد در این زمینه شد. این فناوری نخستین بار برای پاکیزه نگه داشتن و کنترل بوی نامطبوع فرش‌ها و مبلمان منزل مورد استفاده قرار گرفت. در سال‌های اخیر، از این فناوری در صنعت پوشاک برای جذب بوی بدن استفاده شده است. در این فناوری از ساختار قاصدک و استفاده از یک توده پلیمری حاوی شاخه‌های بسیار ریز الهام گرفته شده است. هنگامی که فرد پوشاک مبتنی بر این فناوری را به تن می‌کند، مولکول‌های بسیار کوچک بو توسط ساختار قاصدک به دام می‌افتند. به منظور حذف این ترکیبات از ساختار پلیمر قاصدکی، از روش‌های معمول شستشوی منسوجات استفاده می‌شود و به این ترتیب منسوج برای استفاده مجدد آماده خواهد شد. این قابلیت مهم‌ترین ویژگی پلیمرهای قاصدکی به شمار می‌رود. با این حال، طول عمر کوتاه و امکان جذب مقدار محدودی از ترکیبات بو، از معایب این ترکیبات به شمار می‌آیند. شرکت‌هایی که از این فناوری در پوشاک نظامی بهره گرفته‌اند، ثبات شستشویی محصول خود را تا ۲۵ بار شستشو اعلام نموده‌اند. شکل ۱۰ شمایی از ذرات قاصدکی پلیمری و نحوه جذب مولکول‌های بو را نشان می‌دهد.



شکل ۱۰- نحوه عملکرد پارچه‌های تکمیل شده با پلیمرهای قاصدکی.

بحث و نتیجه‌گیری

در طول سال‌های اخیر، با ظهور فناوری‌های نوین، تحولات چشمگیری در عرصه محصولات مختلف و به طور خاص منسوجات و پوشاک به وجود آمده است. استفاده از فناوری نانو منجر به بهبود کارایی منسوجات و توسعه طیف جدیدی از آنها با قابلیت‌های جدید شده است. در این بین، منسوجات ضد بو به عنوان نیاز بشر به پاکیزگی توجه زیادی را به خود معطوف کرده است.

منابع و مراجع

1. The Chemistry of Body Odours – Sweat, Halitosis, Flatulence & Cheesy Feet. 2014 4/7/2014]; Available from: <http://www.compoundchem.com/2014/04/07/the-chemistry-of-body-odours-sweat-halitosis-flatulence-cheesy-feet/>
2. Dove, L.L. Understanding Eccrine Sweat Glands. [cited 11 October 2010; Available from: HowStuffWorks.com.
3. Wilke, K., et al., A short history of sweat gland biology. International Journal of Cosmetic Science, 2007. 29(3): p. 169-179.
4. M. Sarıoğlu, S.O.a.S.A. Odor Adsorption Kinetics on Modified Textile Materials Using Quartz Microbalance Technique. in the International Congress on Advances in Applied Physics and Materials Science. 2012. Antalya 2011: ACTA PHYSICA POLONICA A.
5. functionality assessment for textile: Deodorization testing, N.Q.e. center, Editor.
6. Voncina, B. and V. Vivod, Cyclodextrins in Textile Finishing. Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing. 2013.
7. Buschmann, H.J., D. Knittel, and E. Schollmeyer, New Textile Applications of Cyclodextrins. Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry, 2001. 40(3): p. 169-172.
8. Usha Rashmi Bhaskara-Amrit, P.B.A.a.M.M.C.G.W., APPLICATIONS OF b -CYCLODEXTRINS IN TEXTILES. AUTEX Research Journal, 2011. 11(4): p. 94-101.
9. odor control technology, S.-L. Technologies, Editor. p. 6.

کاربرد فناوری نانو در لاستیک خودرو

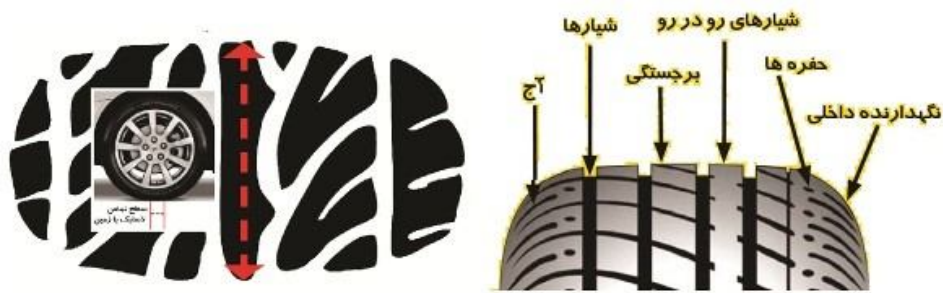
در سال‌های اخیر، استفاده از نانوفناوری در حوزه خودرو و لوازم جانبی آن به منظور بهبود عملکرد قطعات بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در مقاله پیش رو، به معرفی کاربرد فناوری نانو در ساخت لاستیک خودرو پرداخته شده است. همچنین مرور کوتاهی بر مواد نانومقیاس مورد استفاده در این حوزه صنعتی و مزایای استفاده از آنها در صنعت لاستیک‌سازی انجام شده است. مهم‌ترین نانومواد بکار رفته شامل نانوذرات اکسید روی، نانوالماس، نانو رس، و نانوکامپوزیت‌های سیلیکاتی هستند.

– مقدمه

بر اساس آمارهای منتشر شده، صنعت خودروسازی در سال ۲۰۰۴ بازاری حدود ۵۴٫۲ بیلیون دلار داشته است که این رقم در سال ۲۰۱۵ به ۱۳۷٫۴ بیلیون دلار رسیده است. ۸٫۶ بیلیون دلار از این حجم معاملات، به کاربرد فناوری‌های نانو مربوط می‌شود و صنعت لاستیک‌سازی یکی از اصلی‌ترین مصرف‌کنندگان این فناوری‌ها به‌شمار می‌آید. مهم‌ترین موارد استفاده از فناوری نانو در صنعت خودروسازی شامل لاستیک‌ها، نانوفیلرها، نانوپوشش‌ها، و قطعات نانوکامپوزیتی هستند. امروزه صنایع خودروسازی دنیا تمایل زیادی به استفاده از پلیمر پلی‌پروپیلن نانومقیاس دارد و دلیل آن، خواص منحصر به فرد آن نظیر وزن پایین، مقاومت حرارتی بالا و مقاومت به ضربه عالی است.

۲- نانوذرات در لاستیک

لاستیک‌ها بسته به نوع کاربرد، انواع مختلفی دارند و هر کدام از خصوصیات خاصی برخوردار هستند. برای نمونه، لاستیک دوچرخه، تراکتور، کامیون، خودروهای سواری، و موتور سیکلت‌ها، ویژگی‌های متفاوتی دارند. با این حال، یک لاستیک از چندین جزء منحصر به فرد تشکیل می‌شود: آج، شیارها، برجستگی‌های میانی، شیارهای مقابل هم و سوراخ‌های کوچک، و نگهدارنده داخلی (شکل ۱ را ببینید).



شکل ۱- شمایی از اجزای اصلی لاستیک‌ها. هر یک از بخش‌های نشان داده شده، وظیفه خاصی دارند.

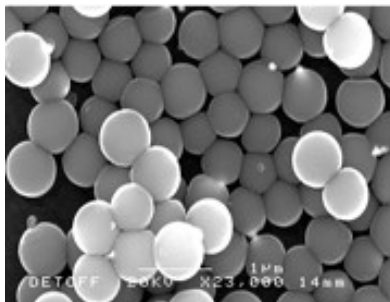
در سال‌های اخیر، انواع مختلفی از نانوذرات برای بهبود خواص لاستیک‌ها و به ویژه تایرها، به پیش‌ماده‌های سازنده این قطعات افزوده شده است. از آنجایی که این نانوذرات پیوندهای مستحکمی با ترکیبات لاستیک در مقیاس اتمی برقرار می‌کنند، خواص فیزیکی لاستیک را بهبود داده و منجر به افزایش مقاومت سایشی، افزایش استحکام مکانیکی، بهبود خواص حرارتی، افزایش حد پارگی، بهبود حد شکستگی، زیبایی ظاهری، افزایش یکنواختی و صافی، و ظرافت شکل ظاهری تایر می‌شوند. همه این عوامل موجب ایجاد محصولی مرغوب، با کیفیت عالی، زیبا و بازاری پسند می‌شود. براساس تحقیقات به‌عمل آمده، چندین ماده نانومتری در صنایع لاستیک‌سازی کاربرد فراوانی یافته‌اند که از مهم‌ترین آنها می‌توان به نانوذرات اکسید روی (ZnO)، نانوذرات کربنات کلسیم ($CaCO_3$)، نانوذرات آلومینا، نانوذرات الماس، نانورس و فولرین‌ها اشاره کرد. در این میان، نانوذرات کلسیم کربنات به دلیل صرفه اقتصادی، دسترسی فراوان، و نسبت سطح به حجم قابل قبول، توسعه بیشتری یافته‌اند. با توجه به ایجاد پیوندهای مستحکمی که در مقیاس اتمی بین نانوذرات کلسیم کربنات و ترکیبات لاستیک ایجاد می‌شود، حضور این مواد در ترکیبات لاستیک، خواص فیزیکی آن را بهبود می‌دهد. امروزه الاستومرهایی مانند لاستیک‌های طبیعی (NR)، پلی‌ایزوپروپن، لاستیک‌های بوتادین استایرن، لاستیک‌های بوتیل، پلی‌کریلیک، و الاستومرهای فلوئوری، کاربرد وسیعی در تولید تایرها، لوله‌ها، قطعات خودرو، لوازم خانگی و ساختمانی، تجهیزات کشاورزی و روکش‌های مخازن پیدا کرده‌اند. الاستومرها معمولاً با کربن یا سیلیسیم به عنوان پرکننده، تقویت می‌شوند. این بهبود خواص، عمدتاً بر اساس فعل و انفعالات فیزیکی بین زمینه و فیلرها صورت می‌گیرد.

سال‌ها پیش یکی از بزرگ‌ترین تولیدکنندگان تایر به نام Cabot به طور موفقیت‌آمیز نانوذرات سیلیکون کاربید را به بدنه تایرها اضافه کرد و عملکرد آنها را مورد ارزیابی قرار داد. آزمایشات نشان دادند که با افزودن این نانوذرات، میزان سایش تا ۵۰ درصد کاهش پیدا کرد. بعدها شرکت‌های آمریکایی نظیر Nanocor و Inmat از نانوذرات خاک رس در ساختار لاستیک استفاده کردند. براساس ادعای این شرکت‌ها، استفاده از این نانوذرات، مقدار لاستیک بوتیل موردنیاز تایرها را کاهش داد و منجر به ساخت تایرهای سبک‌تر و ارزان‌تر گردید؛ تایرهایی که در حین حرکت، خنک‌تر می‌مانند. به طور مشابه، شرکت Mars Lander از آبروژل‌ها در تولید تایرهای خود بهره برده است. این مواد، ساختار سه‌بعدی بسیار متخلخلی متشکل از میلیون‌ها نانوحباب هوا دارد و بخش اعظم آن (۹۸٪) از هوا تشکیل شده است. با استفاده از این فناوری، لاستیک‌های فوق سبک تولید و به بازار عرضه شدند. کمپانی آمریکایی Good Year نیز در این زمینه از آبروژل‌های سیلیکا در تایرها استفاده کرده است.

۳- نانوذرات اکسید روی

اکسید روی عمدتاً در صنعت لاستیک‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرد و باید میزان ناخالصی‌های مس، منگنز و آهن موجود در آن به حداقل رسیده باشد. دلیل استفاده گسترده از اکسید روی، به عایق بودن آن در مقابل جریان الکتریسیته و هدایت الکتریکی پایین، ظرفیت حرارتی بالا، خاصیت چسبندگی مناسب، مقاومت کافی در برابر اشعه فرودی (به ویژه، اشعه ماوراء بنفش) و داشتن ثابت دی‌الکتریک متوسط آن است. استفاده از اکسید روی در صنعت لاستیک‌سازی به عنوان یکی از معمول‌ترین فعال‌کننده‌ها، سبب کاهش زمان پخت لاستیک و افت مقاومت حرارتی آن می‌شود و از نظر اقتصادی قیمت تمام شده را کاهش می‌دهد. نانوذرات اکسید روی، ماده‌ای غیرآلی بوده و به دلیل سطح موثر بسیار بالا، از لحاظ شیمیایی بسیار فعال هستند. استفاده از این نانوذرات در

ساختار لاستیک‌ها باعث افزایش صافی و همواری شکل ظاهری، بهبود زیبایی و ظرافت، افزایش دوام لاستیک، حفظ استحکام در دمای بالا، بهبود حد پارگی، طول عمر زیاد، و مقاومت سایشی بالا (خاصیت ضد اصطکاکی و سایشی) می‌شود. دلیل بهبود خواص فیزیکی لاستیک در اثر افزودن نانوذرات اکسید روی، ایجاد پیوند ساختاری مستحکم نانوذرات اکسید روی (ZnO) با مولکول‌های لاستیک است که در مقیاس اتمی صورت می‌گیرد (شکل ۲ را ببینید). از دیگر مزایای استفاده از فناوری نانو در صنعت لاستیک‌سازی می‌توان به کاهش هزینه‌ها، ولکانیزاسیون (Volcanization) سریع و هوشمند، و افزایش دامنه دمایی ساخت اشاره کرد.

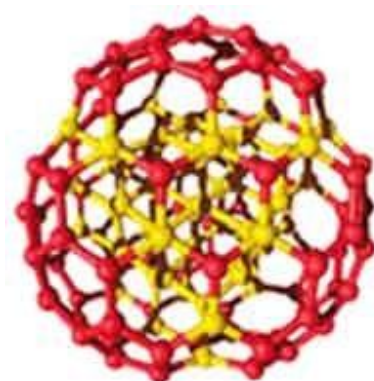


شکل ۲- نانوذرات اکسید روی.

۴- نانوالماس

۴-۱- آشنایی با نانو الماس

پودر نانومتری الماس نسل جدیدی از پودرهای سنتزی فوق‌سخت (SuperHard) به شمار می‌آید. براساس نتایج حاصل از بررسی‌های میکروسکوپی انجام شده بر روی این ماده، ذرات تشکیل‌دهنده به‌صورت خوشه‌های اتمی (Cluster) بوده و اغلب مورفولوژی کروی دارند (شکل ۳). در واقع، نانوذرات الماس از یک هسته فشرده کریستالی از جنس الماس و یک لایه سست خارجی حاوی انواع پیوندهای کربن-کربن و پیوندهای غیرهمجنس (Heterobonds) تشکیل شده‌اند.



شکل ۳- ذرات کروی نانو الماس.

از آنجایی که ۳۰ درصد از اتم‌های نانو الماس در سطح آن قرار گرفته‌اند، این ماده خواص منحصربه‌فردی از خود نشان می‌دهد. حداکثر اندازه دانه‌های نانوالماس، ۱۰ نانومتر و متوسط اندازه ذرات بین ۴ تا ۶ نانومتر است. نتایج آنالیز آزمون XRD بر روی پودر نانو الماس نشان می‌دهد که ذرات موجود در این پودر، از جنس الماس با ساختار مکعبی هستند. از سوی دیگر، مطالعات مربوط به شناسایی کیفیت سطح پودر نشان می‌دهند که سطح این ذرات با گروه‌های عاملی پوشیده شده است به‌طوری‌که نوع و مقدار آنها در محصولات مختلف متفاوت هستند. این گروه‌ها اغلب از نوع گروه‌های اکسیژن‌داری هستند که بر روی سطوح ذرات، بار منفی

ایجاد می‌کنند. نانو الماس در هوا تا دمای ۵۰۰ و در خلاء یا محیط الکلی تا دمای ۱۰۰۰-۱۱۰۰ درجه سانتیگراد مقاوم است. همان‌طور که می‌دانید، دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد شروع تبدیل شدن الماس به گرافیت است. نانو الماس از نظر شیمیایی در برابر محیط‌های اسیدی، قلیایی، مواد اکسیدکننده، و حلال‌های آلی، در شرایط محیطی و دمای بالا مقاوم است. میزان ناخالصی‌های موجود در نانو الماس به نوع آن پودر بستگی دارد و بر اساس شرایط فنی تولید بین ۱ الی ۳ درصد وزنی متغیر است. ناخالصی‌های غیر کربنی (که معمولاً شامل آهن، مس، کلسیم، سیلیکون، کروم، تیتانیوم و مقادیر ناچیزی از سایر فلزات است که به‌نحوی در فرآیند تولید و تخلیص نانوالماس حضور دارند) معمولاً بر اساس خاکستر باقیمانده پس از سوزاندن منبع کربنی اولیه تعیین می‌شوند. مواد کربنی غیر از الماس، ناخالصی به شمار نمی‌آید و می‌توانند ترکیبات مفیدی به وجود آورند که برای کاربردهای نانوالماس سودمند باشند. جدول ۱ برخی از ویژگی‌های پودر نانو الماس را فهرست کرده است.

جدول ۱- ویژگی‌های نانوالماس

اندازه دانه	۴-۱۰ نانومتر برای کریستال‌های اولیه ۲۰-۳۰ نانومتر برای توده ذرات
سطح ویژه	۳۰۰-۴۰۰ m ² /g
درصد الماس	۸۰-۱۰۰٪
درصد کربن آمورف	حداکثر ۲۰ درصد
چگالی بالک	۰٫۳-۰٫۱ g/cm ^۳
چگالی پیکنومتری	۲٫۶ g/cm ^۳

۲-۴- کاربرد نانوالماس در لاستیک

نانوالماس در کامپوزیت‌ها، لاستیک‌ها، مواد ضد اصطکاک و روان‌کننده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ساختارهای نانومتری با روش احتراق تولید می‌شوند. نانو الماس خواص ویژه‌ای دارد که از مهم‌ترین آنها می‌توان به ساختار کریستالی، شکل کاملاً کروی، قدرت شیمیایی بسیار بالا (سطح شیمیایی کاملاً ناپایدار)، ساختمان شیمیایی بسیار محکم، و جذب سطحی بسیار بالا اشاره کرد. نانوالماس با درصد‌های مختلف به انواع لاستیک‌ها اضافه می‌شود. از این لاستیک‌ها در صنعت خودروسازی و لوله‌های انتقال آب استفاده می‌شود. افزودن ذرات نانوالماس به لاستیک می‌تواند تغییرات زیر را در خواص آن به وجود آورد:

- افزایش ۴ الی ۵ برابری خاصیت انعطاف‌پذیری لاستیک
- افزایش ۲ الی ۵/۲ برابری استحکام مکانیکی
- افزایش حد شکستگی تا حدود ۶۲۰-۷۰۰ Kg/Cm^۲
- ۳ برابر شدن قدرت بریده شدن آنها
- افزایش خاصیت ضد پارگی در دمای بالا و پایین

اخیراً در روسیه، نانوالماس با درصد‌های مختلف به لاستیک‌های طبیعی با هدف ساخت تایر خودرو و لوله‌های انتقال آب افزوده شده است.

۵- نانو کامپوزیت‌های سیلیکاتی

بکار بردن نانوکامپوزیت‌های سیلیکاتی در لاستیک‌ها، طول عمر آنها را افزایش و وزن لاستیک را به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌دهد. افزایش استحکام لاستیک از اهمیت ویژه‌ای در صنایع خودروسازی برخوردار است و از دیرباز دوده به عنوان کاربردی‌ترین تقویت‌کننده در لاستیک‌ها مورد استفاده قرار می‌گرفته است. با این حال، افزودن دوده معیایی را به همراه دارد که از مهم‌ترین آنها می‌توان به رنگ کاملاً مشکی، وابستگی به منابع نفتی، کاهش فرآیندپذیری لاستیک با افزایش مقدار آن، و افزایش چگالی ماده اشاره کرد. برای جلوگیری از این محدودیت‌ها، تمایل به استفاده از نانوسیلیکات‌های لایه‌ای به عنوان تقویت‌کننده در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری افزایش یافته است. استفاده از نانوسیلیکات‌های لایه‌ای منجر به کاهش مقدار دوده مصرفی در مخلوط لاستیک می‌شود و چگالی آن را کاهش می‌دهد. به این طریق، می‌توان فرآورده‌هایی با وزن کمتر تولید کرد. با کاهش وزن تایرها، مصرف سوخت در وسایل نقلیه کاهش می‌یابد و موجب کاهش آلودگی محیط و صرفه‌جویی در مصرف انرژی می‌شود. سایر ویژگی‌ها و خواص نهایی مخلوط نیز بهبود می‌یابد و موجب افزایش طول عمر تایر می‌شود.

۶- نانورس

ذرات نانومتری خاک رس یکی از مواد پیشرفته‌ای است که کاربردهای تجاری گسترده‌ای در صنعت لاستیک‌سازی پیدا کرده و اکنون شرکت‌های بزرگ لاستیک‌سازی به طور گسترده از آن در محصولات خود استفاده می‌کنند. افزودن این ماده به لاستیک ویژگی‌های منحصر به فردی به آن می‌دهد که از مهم‌ترین آنها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- افزایش مقاومت لاستیک در برابر سایش
- افزایش استحکام مکانیکی
- افزایش مقاومت حرارتی
- کاهش قابلیت اشتعال
- بهبود اعوجاجات گرمایی
- پایداری ابعادی در برابر گرما

کمپانی ExxonMobil یکی از شرکت‌های پیشگامی است که از خاک رس نانومتری در ساخت لاستیک‌های تولیدی خود در سطح تجاری استفاده می‌کند. این محصول تا ۵۰ درصد بیشتر از لاستیک‌های هالوبوتیل توانایی محبوس نگاه داشتن هوا را دارد و به مرور زمان با نرخ کمتری کم‌باد می‌شود. به طور مشابه، استفاده از خاک رس لایه‌ای Montmorillonite نیز منجر به ایجاد رفتار همگن و یکنواخت طولی و عرضی لاستیک خودرو، افزایش استحکام، افزایش پایداری، ایجاد خاصیت ترموپلاستیک، و کاهش نرخ پوسیدگی لاستیک می‌شود

منابع و مراجع

ابوالقاسم کوچکی، علی عباسی، حامد افشاری، حسین شکی، عمادالدین هراتی، فرامیرحسین میردامادیان، "فناوری نانو در صنعت خودرو و کاربردهای آن"، چاپ دوم، تهران، دبیرخانه ستاد ویژه توسعه فناوری نانو، ۳۶-۳۵ و ۹۵-۹۲.

<http://edu.nano.ir/>

راحله محمدپور، "نوآوری‌های فناوری نانو در لاستیک‌های خودرو"، ماهنامه فناوری نانو، ۱۷۶، صفحه ۲۹، خرداد ۹۱. گزارش هم‌اندیشی اول با عنوان کاربرد فناوری نانو در صنعت لاستیک، سفارش دهنده: کمیته ترویج ستاد توسعه فناوری نانو، بهمن ماه ۸۳

محسن مرادپور، امیر قاسمی، تاثیر ذرات نانو کربنات کلسیم بر تایر خودرو، ماهنامه صنعت خودرو

<http://www.sanatekhodro.com/sites/144/Pages/nano%20carbonat%20144.aspx>

<http://www.tebyan.net/newindex.aspx?pid=196736>

<http://nano.ir/paper.php?PaperCode=696>

در سال‌های اخیر، استفاده از نانوفناوری در حوزه خودرو و لوازم جانبی آن به منظور بهبود عملکرد قطعات بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در یکی از مقالات سایت آموزش نانو با عنوان «کاربرد فناوری نانو در لاستیک خودرو - ۱»، به معرفی کاربرد

فناوری نانو در ساخت لاستیک خودرو پرداخته و مرور کوتاهی بر مواد نانومقیاس مورد استفاده در این حوزه صنعتی و مزایای استفاده از آنها در صنعت لاستیک‌سازی انجام داده است. این نانومواد عبارتند از نانوذرات اکسید روی، نانوالماس، نانو رس، و نانوکامپوزیت‌های سیلیکاتی. در مقاله پیش رو، به کاربرد نانوذرات کربنات کلسیم، دوده و نانولوله‌های کربنی در ساخت لاستیک اشاره و ایده‌های مطرح شده در مورد کاربردهای دیگر فناوری نانو در لاستیک خودرو به بحث گذارده می‌شود. در نهایت، لاستیک‌های سبز و ارتباط آن با فناوری نانو و محیط زیست مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

بر اساس آمارهای منتشر شده، صنعت خودروسازی در سال ۲۰۰۴ بازاری حدود ۵۴,۲ میلیارد دلار داشته است که این رقم در سال ۲۰۱۵ به ۱۳۷,۴ میلیارد دلار رسیده است. ۸,۶ میلیارد دلار از این حجم معاملات، به کاربرد فناوری‌های نانو مربوط می‌شود و صنعت لاستیک‌سازی یکی از اصلی‌ترین مصرف‌کنندگان این فناوری‌ها به‌شمار می‌آید. مهم‌ترین موارد استفاده از فناوری نانو در صنعت خودروسازی شامل لاستیک‌ها، نانوفیلرها، نانوپوشش‌ها، و قطعات نانوکامپوزیتی هستند. امروزه صنایع خودروسازی دنیا تمایل زیادی به استفاده از پلیمر پلی‌پروپیلن نانومقیاس دارد و دلیل آن، خواص منحصر به فرد آن نظیر وزن پایین، مقاومت حرارتی بالا و مقاومت به ضربه عالی است. در مقاله حاضر به بررسی اثر افزودنی‌هایی نظیر دوده، نانولوله‌های کربنی، و نانوذرات کربنات کلسیم بر خواص لاستیک‌ها پرداخته می‌شود.

۱-۱- دوده

دوده یکی از مهم‌ترین پرکننده‌ها (fillers) در صنعت لاستیک‌سازی است. این ماده به عنوان تقویت‌کننده به لاستیک اضافه می‌شود و اندازه ذرات آن، بر مقاومت لاستیک در برابر سایش و خوردگی اثر می‌گذارد. افزودن نانوذرات کربنی به لاستیک به دلیل انرژی سطحی بالای این مواد باعث چسبیدن ذرات به یکدیگر می‌شود و نتیجه آن، افزایش مقاومت سایشی و طول عمر بیشتر لاستیک است.

۱-۲- نانولوله‌های کربنی

خواص مکانیکی لاستیک‌های خودرو با افزودن نانولوله‌های کربنی ارتقاء می‌یابد. برای نمونه، تحقیقات نشان می‌دهند که خواص مکانیکی لاستیک نظیر استحکام کششی تا ۶۰۰ درصد، استحکام برشی تا ۲۵۰ درصد و سختی ترکیب لاستیک تا ۷۰ درصد می‌تواند با افزودن نانولوله‌های کربنی بهبود یابد.

۱-۳- نانوذرات کربنات کلسیم

نانوذرات کربنات کلسیم به‌طور گسترده در صنایع لاستیک‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ زیرا در مقایسه با کربنات معمولی، اثرات مطلوب‌تری بر خواص و کیفیت لاستیک دارد. استفاده از این نانوذرات باعث بهبود کیفیت و خواص ترکیبات لاستیک می‌شود. از مهم‌ترین مزایای استفاده از نانوذرات کربنات کلسیم می‌توان به توانایی تولید در مقیاس بالا، افزایش استحکام لاستیک، بهبود خواص مکانیکی، و افزایش انعطاف‌پذیری ترکیبات لاستیک اشاره کرد. این ذرات علاوه بر بهبود خواص فیزیکی، شکل ظاهری لاستیک را نیز تحت تاثیر قرار می‌دهد و زیبایی و ظرافت خاصی به آن می‌بخشد. این امر در مرغوبیت کالا و بازارپسندی آن تاثیری به‌سزایی دارد. برای دستیابی به مزایای یاد شده، نانوذرات کربنات کلسیم به لاستیک‌های طبیعی و مصنوعی نظیر NP، EPDM، SBS، BR، و SBR اضافه می‌شود. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که استحکام لاستیک بسیار افزایش می‌یابد. استحکام‌بخشی نانوذرات کربنات کلسیم ناشی از هم‌دوسی (coherency) بالای این ذرات به پلیمرهای لاستیک و واکنش‌های شیمیایی ناشی از سطح ویژه آن است. نانوذرات کربنات کلسیم، سختی لاستیک و حد گسیختگی پلیمرهای آن را افزایش داده و حداکثر توانی را که لاستیک می‌تواند تحمل کند تا پاره شود بهبود می‌بخشد. از سوی دیگر، این ذرات مقاومت لاستیک را در برابر سایش افزایش می‌دهد. بکار بردن نانوذرات کربنات کلسیم، هزینه‌ها را کاهش داده و رقابت‌پذیری در عرصه جهانی را تقویت می‌کند. به‌طور کلی، نانوذرات کربنات کلسیم در موارد متعددی با هدف افزایش استحکام ترکیبات لاستیک به آن افزوده می‌شود. استفاده از نانومواد در لاستیک خودرو شامل موارد زیر می‌شود:

• استفاده از ساختار نانومولکولی در انتهای کلاهی قوی لاستیک منجر به بهبود خواص چرخشی و چسبندگی لاستیک شده و مقاومت غلتشی (rolling resistance) و گرمای انتشار یافته را کاهش می‌دهد. از این ماده در تایر Nokian WR A3 استفاده شده است.

• می‌توان از نانوساختارهای جهت‌یافته برای کنترل خواص لاستیک‌ها استفاده کرد. پوشش‌های نانومتری آج لاستیک می‌توانند جهت کاهش حرارت تولید شده به کار روند. از این محصول در تایرهای مدل جدید Ecopia کمپانی Bridgestone استفاده شده است.

• از نانومواد نظیر Polyhedral Oligomeric Silses quioxanes، اکسید آلومینیوم، و اکسید سیلیکون نانوساختار، نانوالیاف کربنی، گرافن و نانوذرات Poly(diene)-Poly(alkylbenzene) در صنعت لاستیک‌سازی استفاده می‌شود.

۲- ایده‌های مطرح شده در مورد کاربرد فناوری نانو در لاستیک خودرو

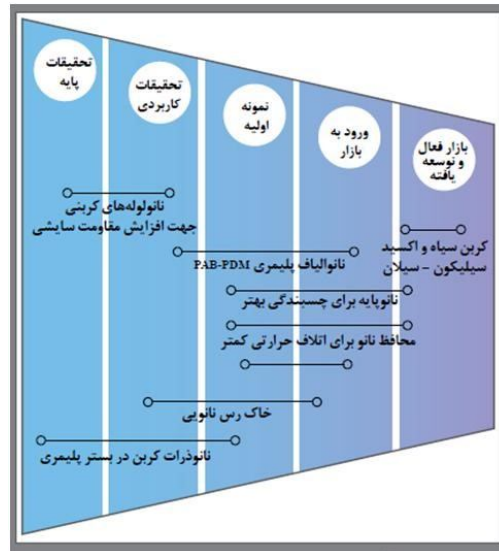
• **افزایش دمای اشتعال لاستیک:** تهیه نانوکامپوزیت الاستومری مانند SBR (یا Styrene-butadiene rubber) به‌عنوان مواد پایه در لاستیک، برخی خواص آن از جمله دمای اشتعال و استحکام مکانیکی را بهبود می‌دهد و دلیل اصلی آن، حذف مقدار زیادی از دوده است.

• **کاهش وزن لاستیک:** تهیه و بهینه‌سازی نانوکامپوزیت الاستومری با وزن پایین از طریق جایگزین کردن این مواد با دوده در لاستیک، امکان حذف درصد قابل توجهی دوده را فراهم می‌کند. برای نمونه، افزودن حدود ۳ تا ۵ درصد نانوفیلر می‌تواند استحکام مکانیکی معادل ۴۰ تا ۴۵ درصد دوده را ایجاد کند. از این‌رو، با افزودن ۳ تا ۵ درصد نانوفیلر به لاستیک، وزن آن به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد.

• **افزایش مقاومت در برابر نفوذپذیری گاز:** نانوکامپوزیت‌های الاستومری به‌ویژه EPDM به دلیل داشتن ضریب

عبوردهی پایین نسبت به گازها (به ویژه هوا) می‌توانند در پوشش داخلی تایر و تیوب‌ها مورد استفاده قرار گیرند. یکی از ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌های پایه EPDM، مقاومت بسیار بالای آنها در برابر نفوذ و عبور گازها است. این نانوکامپوزیت‌ها می‌توانند جایگزین موادی باشند که امروزه با هدف پیشگیری از نشت هوا استفاده می‌شوند. نانوکامپوزیت‌های مورد بحث از جمله الاستومرهای هستند که می‌توانند با ترموپلاستیک‌ها کامپوزیت شده و کاربردهای وسیعی را در صنعت خودرو داشته باشند.

• **قطعات لاستیکی خودرو:** نانوکامپوزیت‌های ترموپلاستیک الاستومر می‌توانند به‌عنوان ماده‌ای پرمصرف در صنایع ساخت و تولید قطعات خودرو به کار روند. از ویژگی‌های این مواد، بالا بودن مدول الاستیک، مقاومت حرارتی، پایداری ابعادی، وزن پایین و مقاومت در برابر شعله است. نانوکامپوزیت ترموپلاستیک الاستومر پایه EPDM و پلی‌پروپیلن (PP) می‌توانند تحولی چشمگیر در ساخت قطعات خودرو به وجود آورند. مراحل پیشرفت کاربرد این نانومواد در صنعت لاستیک‌سازی در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- مراحل پیشرفت کاربرد نانومواد در لاستیک خودرو.

۳- لاستیک سبز

تقاضای روزافزون برای افزایش بازده مصرف سوخت، بالا رفتن سطح استانداردهای تعیین شده برای ایمنی وسایل نقلیه، افزایش طول عمر، و کاهش آلودگی صوتی برای لاستیک خودروها (که با برچسب EU روی لاستیک‌ها نشان داده می‌شود) باعث شده تا تولیدکنندگان خودرو به طور مستمر برای بهبود کیفیت و زیست‌سازگاری محصولات خود تلاش کنند. سال‌هاست که از مواد پرکننده لاستیک نظیر کربن سیاه و سیلیکا به‌عنوان مواد نانوساختار برای بهبود کیفیت لاستیک‌های خودرو استفاده می‌شود. نوآوری‌های جدید در این زمینه، با تولید و تأمین نانومواد و افزودنی‌های جدید به لاستیک‌ها با هدف دستیابی هرچه بیشتر به «مثلث سه‌گانه کیفیت» یعنی «ایمنی»، «طول عمر» و «آلودگی صوتی» در حال توسعه است. امروزه «لاستیک‌های سبز» سهم ۳۰ درصدی بازار فروش را به خود اختصاص داده‌اند و با رشد بازار خودروهای الکتریکی، تقاضا برای تولید لاستیک‌هایی با مقاومت غلظتی و وزن پایین، و عملکرد بهتر رو به افزایش است. افزایش آگاهی مصرف‌کنندگان لاستیک‌های خودرو از لزوم زیست‌سازگاری آنها، افزایش قیمت بنزین، و توسعه استانداردهای دقیق در زمینه بازده مصرف سوخت باعث شده است تا تولیدکنندگان لاستیک‌های وسایل نقلیه، متوجه بازار پرسود «لاستیک‌های سبز» شوند. استفاده از لاستیک‌های سبز به دلیل افزایش بازده مصرف سوخت می‌تواند سبب بهبود زیست‌سازگاری این محصول شود. از معروف‌ترین مدل‌های لاستیک سبز می‌توان به

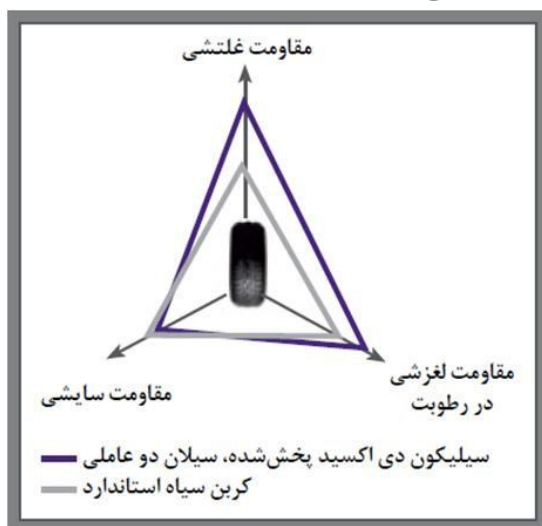
ContiEcoContact5، Goodyear UltraGrip Ice، Michelin Energy Saver، و Pirelli Cinturato P1 اشاره کرد. مثلث جادویی در صنعت لاستیک‌سازی به معنای ارتقاء عملکرد لاستیک با سه شاخص اصلی زیر است: (الف) کاهش مقاومت غلظتی لاستیک برای افزایش بازده مصرف سوخت، (ب) افزایش مقاومت سایشی با هدف افزایش طول عمر لاستیک، و (ج) کاهش میزان لغزش لاستیک در رطوبت جهت افزایش ضریب ایمنی (شکل ۲ را ببینید). چالش اصلی در این زمینه این است که بهبود بازده مصرف سوخت با کاهش اصطکاک غلظتی عموماً منجر به کاهش ایمنی خودرو می‌شود. فاکتور مهمی که برای کارخانه‌های تولیدکننده لاستیک مهم است، دستیابی به محصولاتی است که برچسب استاندارد EU با بالاترین کیفیت را دارند. لاستیک‌هایی با برچسب «A» و «AA» از لحاظ مقاومت غلظتی، مقاومت لغزشی و آلودگی صوتی، ویژگی‌های بهتری نسبت به بقیه محصولات دارند. قوانین جدید از تاریخ اول نوامبر سال ۲۰۱۲ برای لاستیک خودروهای شخصی، کامیون‌های سبک و خودروهای سنگین که از تاریخ اول ژوئن ۲۰۱۲ ساخته شده‌اند قابل استفاده است. این برچسب‌ها برای نشان دادن کیفیت لاستیک براساس سه معیار اصلی کاهش مصرف سوخت، ایمنی، و کاهش آلودگی صوتی به کار می‌روند. با این وجود، هنوز هم عوامل مهم دیگری برای بهبود شرایط

عملکرد لاستیک‌ها با درجه استاندارد بالا وجود دارد. از مهم‌ترین این عوامل می‌توان به مقاوم بودن خودرو هنگام رانندگی در آب، ثبات شرایط رانندگی، کاهش نیاز به رسیدگی، خوش فرمان بودن اتومبیل در جاده‌های خشک و مرطوب، دوام خودرو، عملکرد مناسب ترمز در جاده‌های خشک، و قابلیت‌های ویژه خودرو در شرایط بارندگی اشاره کرد.

۴- ویژگی‌های محصولات نانوساختار در لاستیک سبز

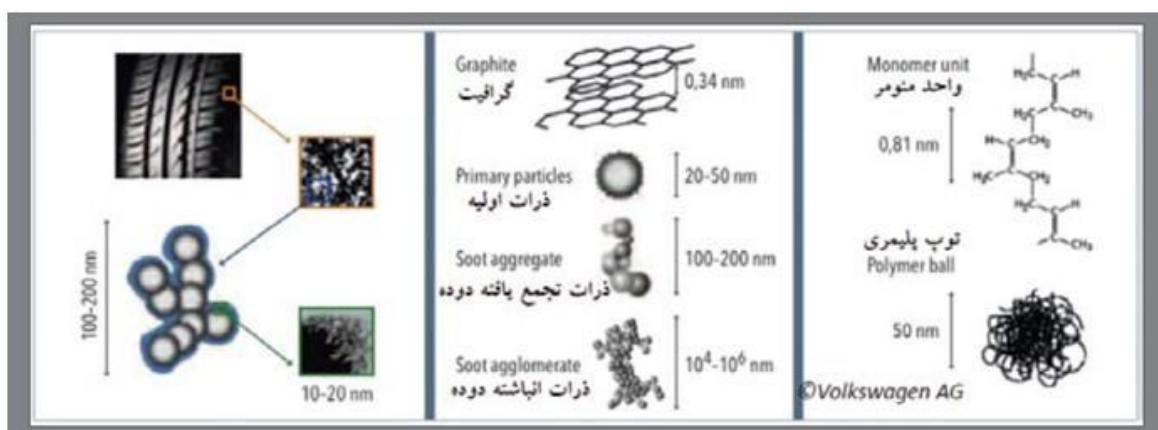
آج لاستیک خودروهای مدرن عموماً از لاستیک طبیعی و یا مصنوعی، پرکننده‌هایی مانند کربن سیاه و سیلیکا، افزودنی‌ها، و تقویت‌کننده‌هایی نظیر استیل، پوشش‌ها و یا الیاف نایلونی تشکیل شده است. هر منطقه از لاستیک باید از جنبه‌های مختلف مورد بررسی قرار گیرد. برای نمونه، در بدنه لاستیک، مقاومت در مقابل پارگی حائز اهمیت است؛ در حالی که در ناحیه آج، مقاومت غلتشی، مقاومت لغزشی و ترمزگرفتن نیاز به نوآوری دارد. استفاده از فناوری نانو به‌طور کاربردی در ساخت لاستیک‌های مصنوعی و مواد شیمیایی ویژه، به وسیله کمپانی LANXESS توسعه یافته و منجر به ساخت نانوذرات لاستیکی با نام تجاری Nanoprene شده است. هدف از ساخت نانوذرات لاستیکی، دستیابی به مثلث جادویی با بهینه کردن مقاومت لغزشی در شرایط آب و هوایی مرطوب و افزایش مقاومت سایشی بدون ایجاد تأثیرات منفی بر روی مقاومت غلتشی و افزایش مصرف سوخت است. در حقیقت، Nanoprene متشکل از نانوذراتی است که سطح آنها از گروه‌های عاملی هیدروکسیلی پوشیده است. این گروه‌های عاملی می‌توانند با گروه‌های قطبی در ترکیبات لاستیک نظیر سیلیکا برهم‌کنش‌های دوقطبی و یا پیوندهای هیدروژنی ایجاد کنند. با توجه به اینکه ابعاد نانوذرات پلاستیک بین ۴۰ تا ۲۰۰ نانومتر است، این ذرات دارای سطح مؤثر بزرگی بوده و منجر به توزیع بهتر و اتصال محکم‌تر پرکننده‌های سیلیکونی به بستر پلیمری لاستیک می‌شوند.

نانوذرات Nanoprene طیف وسیعی دارند و می‌توانند برای رفع نیازهای مختلف لاستیک در وسایل نقلیه مورد استفاده قرار گیرند. برای نمونه، در انواع مختلف لاستیک‌ها (نظیر لاستیک تابستانی یا زمستانی، لاستیک سبز یا لاستیک‌هایی با عملکرد ممتاز) و یا در نواحی مختلف یک لاستیک (مانند آج، کناره و یا لوله داخلی آن) و یا در ساخت لاستیک‌هایی با دمای گذار شیشه متفاوت می‌توان از انواع مختلف نانوذرات Nanoprene برای بهبود عملکرد استفاده کرد. دمای گذار دمایی است که در آن، ماده از حالت شکننده و سخت به حالت الاستیک تبدیل می‌شود. کمپانی LANXESS به‌تازگی شروع به تولید و تجاری کردن این ماده نموده است و اولین مشتری آن شرکت تایر و لاستیک Toyo است. این شرکت از این ماده در ساخت تایرهای زمستانی استفاده می‌کند. شکل ۳ بخش‌های اصلی یک لاستیک را نشان می‌دهد.



شکل ۲- مثلث جادویی لاستیک خودرو.

یکی از عوامل مهم در عملکرد مناسب خودروهای الکتریکی، کاهش مقاومت غلتشی و کاهش مصرف سوخت است. از راهکارهای پیشنهادی برای نیل به این هدف می‌توان به بهبود توزیع پرکننده‌ها در داخل لاستیک و کاهش گرمای تولید در اثر اصطکاک لاستیک با سطح جاده اشاره کرد. موضوع مهم دیگر در این زمینه، تنظیم فشار هوای داخل لاستیک جهت بهینه کردن مصرف سوخت است. محبوس نگه داشتن هوای داخل لاستیک و عدم کم شدن آن مسأله مهم دیگری است که می‌تواند برای مصرف کنندگان خودرو جالب باشد. چشم انداز سال ۲۰۲۰ نشان‌دهنده این واقعیت است که توسعه خودروهای الکتریکی نیاز به تولید لاستیک‌های خودرو با ویژگی‌های جدید دارد. لاستیک‌های موجود باعث اتلاف ۲۰ درصدی سوخت در خودروهای مرسوم می‌شوند و برای کاهش مصرف سوخت نیاز به جایگزین کردن مواد سنگین با نانومواد سبکتر با مشخصه‌های مشابه با لاستیک‌های توسعه یافته وجود دارد. این مسأله چالشی برای تولیدکنندگان لاستیک به‌شمار می‌رود و هنوز هم موضوعی حل نشده باقی مانده است. تاکنون فقط تعداد محدودی ماده با مقاومت سایشی بالا شناخته شده است. شناخت این مواد می‌تواند بازده انرژی را افزایش و نیاز به رسیدگی به لاستیک خودرو را کاهش دهد. شکل ۴ مراحل ساخت لاستیک‌های مورد نیاز برای وسایل نقلیه را نشان می‌دهد.



شکل ۳- طرحواره‌ای از سطح لاستیک در مقایسه با اجزای جزئی آن.

لاستیک‌های سبز اولین بار در سال ۱۹۹۰ در صنعت لاستیک‌سازی توسعه یافتند. در آن زمان، مهندسان خودرو به این نتیجه رسیدند که اگر اکسید سیلیکون اصلاح شده با سیلان (Silane یا SiH₄) به عنوان پرکننده‌های تقویتی در ترکیبات آج لاستیک به جای پرکننده‌های مرسوم پایه کربن سیاه استفاده شوند، مقاومت غلتشی و چرخش لاستیک کاهش خواهد یافت. ارزیابی طول عمر لاستیک، توسط اتحادیه صنعت لاستیک اروپا در سال‌های ۲۰۰۱ و ۲۰۰۲ بیانگر این مطلب بود که بکارگیری لاستیک سبز اثرات منفی کمتری بر سلامتی انسان و محیط‌زیست خواهد داشت. مطالعات نشان دادند که لاستیک‌های سبز، قابلیت ترمز کردن بهتر در سطوح خیس و سطوح یخ زده را دارند و طول خط ترمز آنها تا ۱۵ درصد کمتر از لاستیک‌های معمولی است. از سوی دیگر، مقاومت غلتشی این لاستیک‌ها در مقایسه با لاستیک‌های استاندارد معمولی، تا ۲۰ درصد کاهش می‌یابد و این اثر موجب کاهش مصرف سوخت خودرو تا ۵ درصد می‌شود. بدیهی است که استفاده گسترده از لاستیک‌های سبز می‌تواند باعث صرفه‌جویی سالانه میلیون‌ها بشکه نفت و کاهش قابل توجه نشر گازهای گلخانه‌ای شود. از آنجایی که حدود ۲۵ درصد انتشار گازهای گلخانه‌ای توسط خودروها در ترافیک جاده‌ای تولید می‌شود و چیزی حدود ۲۰ تا ۳۰ درصد مصرف خودرو تنها مربوط به لاستیک‌های خودرو است، پیدا کردن راهکارهای مناسب برای کاهش مقاومت غلتشی می‌تواند در صنعت خودروسازی بسیار حائز اهمیت باشد. علاوه بر مسائل گفته شده، فناوری نانو می‌تواند عملکرد ترمز و فرمان را بهبود دهد و این امر باعث ارتقاء مسأله ایمنی در خودرو خواهد شد. براساس نظر تولیدکنندگان مواد اولیه خودرو نظیر کمپانی Continental، عامل «ایمنی» هنوز هم به‌عنوان مهم‌ترین گزینه مطرح بوده و بر روی محصول انتخابی مصرف‌کنندگان تأثیر عمده‌ای دارد.



شکل ۴- مراحل تولید لاستیک خودرو.

جمع بندی

لاستیک سبز خودرو با بکارگیری کربن سیاه و سیلیکون-سیلان سال‌هاست که وارد بازار شده و این محصول با ایجاد مقاومت غلظتی کمتر، امکان افزایش بازده سوخت را فراهم می‌کند. فناوری نانو می‌تواند قابلیت بهبود عملکرد لاستیک‌های خودرو را افزایش دهد و امکان رسیدن به مثلث جادویی کیفیت در سه شاخص «مقاومت غلظتی»، «طول عمر» و «مقاومت لغزشی در رطوبت» را فراهم کند. برچسب استاندارد جدید اروپا، محرک اصلی نوآوری بوده و به مشتریان این اجازه را می‌دهد تا محصولاتی با کارایی بهتر از نظر بهره‌وری، ایمنی، و آلودگی صوتی را خریداری کنند و در عین حال، تحقیقات را در تولید محصولات کارآمدتر هدایت کنند. بسیاری از تولیدکنندگان محصولات اولیه خودرو نظیر کمپانی *Continental*، *Pirelli*، *Bridgestone* و *Toyo* هم‌اکنون از محصولات مختلف مبتنی بر فناوری نانو برای بهبود عملکرد لاستیک‌ها استفاده می‌کنند. آنچه فناوری نانو را قادر به بهبود کیفیت عملکرد لاستیک‌ها می‌کند شامل موارد زیر هستند:

- (۱) بهبود توزیع پرکننده‌ها (fillers) در ماتریس پلیمری، بر مقاومت غلظتی لاستیک تأثیر می‌گذارد، اصطکاک را کاهش می‌دهد و از گرم شدن لاستیک و اتلاف انرژی توسط آن جلوگیری می‌کند.
- (۲) پوشش‌های مبتنی بر فناوری نانو می‌توانند هوا را بهتر حبس کرده و از کم باد شدن لاستیک‌ها جلوگیری نمایند.
- (۳) با به کار بردن نانومواد سبک‌تر امکان تولید لاستیک‌هایی با وزن کمتر وجود دارد.
- (۴) فناوری نانو امکان آبریز کردن سطح لاستیک و بهبود عملکرد آن در سطوح مرطوب را فراهم می‌کند. از این رو، امکان دستیابی به لاستیک‌هایی با طول عمر موثر بیشتر وجود دارد.

منابع و مراجع

ابوالقاسم کوچکی، علی عباسی، حامد افشاری، حسین شکی، عمادالدین هراتی، فرامیرحسین میردامادیان، "فناوری نانو در صنعت خودرو و کاربردهای آن"، چاپ دوم، تهران، دبیرخانه ستاد ویژه توسعه فناوری نانو، ۳۶-۳۵ و ۹۵-۹۲.

<http://edu.nano.ir/>

راحله محمدپور، "نوآوری‌های فناوری نانو در لاستیک‌های خودرو"، ماهنامه فناوری نانو، ۱۷۶، صفحه ۲۹، خرداد ۹۱. گزارش هم‌اندیشی اول با عنوان کاربرد فناوری نانو در صنعت لاستیک، سفارش دهنده: کمیته ترویج ستاد توسعه فناوری نانو، بهمن ماه ۸۳

محسن مرادپور، امیر قاسمی، تاثیر ذرات نانو کربنات کلسیم بر تایر خودرو، ماهنامه صنعت خودرو

[http://www.sanatekhodro.com/sites/144/Pages/nano carbonat 144.aspx](http://www.sanatekhodro.com/sites/144/Pages/nano%20carbonat%20144.aspx)

<http://www.tebyan.net/newindex.aspx?pid=196736>

<http://nano.ir/paper.php?PaperCode=696>

کاربرد نانو فناوری در بتن

افزودنی‌ها موجود برای بتن همیشه تمامی مشخصات بتن را بهبود نمی‌بخشد. نانو فناوری نشان داده است که قابلیت بهبود عملکرد بتن را به صورت همه جانبه دارد. در این جا با تعدادی از کاربرد های نانو فناوری در بتن آشنا می‌شویم. ذرات نانو با توجه به ابعادشان می‌توانند نقش پرکننده حفرات را بازی کنند. همچنین می‌توانند با تشکیل نانو کریستال‌ها مشخصات بتن را ارتقا بخشد. میکرو سیلیس از جمله افزودنی‌های پرمصرف امروزی است با این حال مشاهده شده که استفاده از نانو سیلیس تاثیر

بهتری روی رفتار بتن دارد. در ادامه بتن خود تمیز شونده، خود پایش، نانو مسلح کننده های بتن و نانو پوشش های بتنی معرفی می شوند.

نانو ذرات سیمان:

یکی از فواید کریستال های نانو مقیاس که با استفاده از نانو ذرات تشکیل شده است، پر شدن فضاها و حفرات خالی ماتریس سیمان است. اضافه کردن نانو ذرات که منجر به تشکیل نانو کریستال ها می شود، باعث افزایش مقاومت فشاری، کششی و برشی می شود [۱].

سیمان در صنعت به صورت پودر تولید و مصرف می شود. ابعاد ذرات سیمان معمولی عموماً در حد میلی و میکرو هستند. اخیراً نانو ذرات سیمان برای بهبود عملکرد سیمان پیشنهاد شده است. دو روش برای ساخت نانو ذرات سیمان پیشنهاد شده است: (۱) خرد کردن ذرات سیمان معمولی به وسیله آسیاب های پر قدرت (کل به جزء) و (۲) ترکیبات شیمیایی (جزء به کل). چسب های سیمانی که با استفاده از نانو ذرات سیمان به وجود می آیند، زمان عمل آوری کمتر و مقاومت فشاری اولیه بالاتری نسبت به سیمان های معمولی دارند [۲].

نانو رس ها:

استفاده از ذرات نانو رس باعث بهبود رفتار مکانیکی مثل مقاومت در مقابل نفوذ کلرید ها، ایجاد بتن خود متراکم، کاهش نفوذ پذیری و کاهش افت در بتن می شود. رس و مشخصات رس که در ترکیب با سیمان تاثیر گذار می باشد در مقیاس نانو وجود دارد. ابعاد ذرات رس در طبیعت در حد میکرو و ریز تر از میکرو است. ساختار رس شامل لایه های کریستالی فیلوسیلیکات آلومینیوم با ضخامت تقریبی در حد یک نانو متر است. تاثیر رس بر روی سیمان موضوع جدیدی نیست و در اکثر کاربردها از رس کلسینه (Calcined clay) شده استفاده می شود. با این حال در بازبینی های اخیر تمرکز بر روی امکانات مهندسی نانو در رس قرار گرفته است. اکثر این تحقیقات بر روی رس طبیعی (کلسینه نشده) انجام می شود. به دلیل آب دوست بودن (Hydrophilic) ذرات رس، کنترل مقدار آب مورد نیاز در کامپوزیت های رس-سیمان با اهمیت است [۳].

نانو سیلیس:

میکروسیلیس یکی از موادی است که در دهه های اخیر استفاده از آن در بتن به طور جدی مورد توجه مهندسين ساختمان قرار گرفته است. به دلیل خصوصیات بارز پوزولانی میکروسیلیس، استفاده از آن جهت بهبود خواص مکانیکی و افزایش دوام بتن در کشور های پیشرفته رو به افزایش است. استفاده از آن در بتن دارای فواید بسیار زیادی از جمله: کاهش ترکهای ناشی از هیدراتاسیون سیمان، دوام بهتر در مقابل آسیب های سولفات ها و آب های اسیدی و دست یافتن به مقاومت های نهایی بالا با استفاده از انواع سوپر روان کننده های بتن می باشد. از دیگر مزایای مصرف میکروسیلیس کاهش تحرک یون های کلر و در نتیجه کاهش عمق نفوذ کلر در بتن بویژه در نواحی ساحلی جنوب ایران می باشد. از موارد مصرف آن می توان در بتن ریزی های مربوط به ساخت اسکله های دریائی، شمع ها، ستون ها و قطعات پیش ساخته، فونداسیون ماشین آلات و کلیه سازه های بتنی که در معرض حملات شیمیایی بویژه یون کلر و سولفات ها قرار دارند نام برد. در سال های اخیر مطالعات بر روی نانو ذرات سیلیس متمرکز شده، با این هدف که بتوان با استفاده از این ماده، مشخصات بتن را بیش از پیش افزایش داد. افزودن نانو سیلیس به بتن موجب افزایش مقاومت فشاری، کششی و خمشی، کاهش زمان گیرش و کاهش نفوذ پذیری آب درون بتن و همچنین مقاومت بالاتر در برابر حمله های شیمیایی می شود. آزمایشاتی که بر روی نانو سیلیس انجام شده، نشان داده اند که این ذرات تنها برای محیط زیست مشکل ساز نیستند بلکه نتایج بهتری در مقایسه با میکرو سیلیس ارائه می کنند [۴]. تحقیقات نشان داده است که اضافه کردن نانو سیلیس بیشتر از میکرو سیلیس باعث افزایش مقاومت در بتن می شود [۵]. نانو سیلیس مخلوط شده با بتن در دراز مدت باعث حفظ سلامت کارگران، بتن و محیط زیست می شود. نانو سیلیس همچنین می تواند باعث کاهش مصرف سیمان، بهبود کیفیت بتن و افزایش کارایی آن شود [۴،۶،۷]. اضافه کردن ۱۰ درصد نانو سیلیس باعث افزایش ۲۶ درصدی مقاومت فشاری بتن گردید در حالی که همین مقدار میکروسیلیس افزایش ۱۵ درصدی مقاومت فشاری بتن در آن داشت [۶]. حتی اضافه

کردن مقدار اندک ۰/۲۵ درصدی نانو سیلیس باعث ۱۰ درصد افزایش مقاومت فشاری و ۲۵ درصد افزایش مقاومت خمشی می گردد [۸].

نانو ذرات اکسید آهن:

مشاهده شده است که استفاده از نانو ذرات اکسید آهن در ملات سیمان باعث افزایش مقاومت فشاری و خمشی و همچنین عامل ایجاد قابلیت خود-پایش (هوشمند بودن) (Self-sensing capabilities) بتن می گردد [۶]. توده ملات سیمان که با نانو ذرات اکسید آهن مخلوط گردیده است، تحت اثر بارگذاری های مختلف، مقاومت الکتریکی متفاوتی نشان می دهد. وجود این قابلیت فوق العاده گرانبهاست و به خصوص برای سازه هایی که از حس گر های مدفون داخل سازه بهره مند نیستند قابل استفاده است. با توجه به این خاصیت منحصر به فرد همچنین می توان عملکرد حس گر های سنجش تنش را بهینه سازی کرد.

دی اکسید تیتانیوم:

خود تمیز شونده فوتو کاتالیتیک، یکی از مهم ترین موارد استفاده از نانو تکنولوژی در صنعت ساختمان است. آلودگی های طبیعی و صنعتی مثل NOx، مونوکسید کربن، VOCها، کلروفلور ها و آلدهید های ناشی از اتومبیل ها و پساب های صنعتی، در اثر فوتوکاتالیزر و به کمک کاتالیزر بسیار فعال نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم تجزیه می شوند [۹]. برای فعال شدن اثر خود تمیز شونده دی اکسید تیتانیوم، نور طبیعی روز، رطوبت هوا و اکسیژن مورد نیاز است. نحوه فعالیت فوتو کاتالیتیک های بر پایه دی اکسید تیتانیوم را به صورت جامع می توان در مقاله [۱۰] مطالعه نمود. هم اکنون محصولات خود تمیز کننده و ضد آلاینده بتنی توسط شرکت های مختلف برای استفاده در نمای ساختمان ها و کف پوش های جاده ها تولید می شود و در اروپا و ژاپن بسیار استفاده شده اند که برای مثال می توان از کلیسای جوبلی در رم ایتالیا نام برد. محققان همچنین نشان داده اند که استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم علاوه بر خاصیت خود تمیز کنندگی، باعث افزایش سرعت هیدراسیون و کاهش زمان گیرش [۱۱] و همچنین باعث افزایش مقاومت خمشی و فشاری بتن نیز می شوند [۱۲، ۱۳]. یکی از معایب این روش کاهش کارایی تجزیه کنندگی آن با گذشت زمان است [۱۴].



شکل ۱- کلیسای جوبلی، رم، ایتالیا.

در نمای این سازه از بتن با ترکیب نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم استفاده شده است.

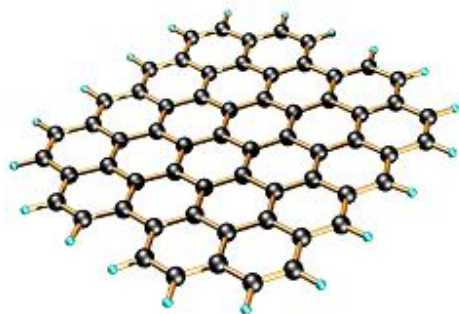
نانو ذرات اکسید آلومینیوم:

اضافه کردن نانو ذرات اکسید آلومینیوم به مخلوط بتن باعث افزایش قابل ملاحظه در مدول الاستیسیته بتن می گردد. مشاهده شده است که با افزودن ۵ درصد نانو اکسید آلومینیوم، مدول الاستیسیته بتن تا ۱۴۳ درصد افزایش پیدا کرده است ولی تاثیر قابل

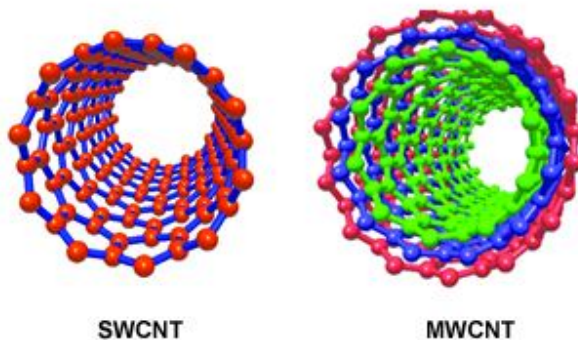
ملاحظه ای روی مقاومت بتن نداشته است [۱۵]. تاکنون ویژگی خاص دیگری از این ماده در بتن گزارش نشده است.

نانو الیاف ها:

نانو لوله های کربنی (CNTs) و نانو رشته های کربنی (CNFs) به عنوان گزینه های اصلی نانو تکنولوژی برای مسلح کردن مصالح پایه سیمانی معرفی می شوند. مدول الاستیسیته و مقاومت بسیار بالای این نانو مواد ها (در حدود ترا پاسکال TPa) در کنار مقاومت کششی عالی (در حدود گیگا پاسکال GPa) و مشخصات منحصر به فرد الکتریکی و شیمیایی، پتانسیل بالای نانو لوله ها/رشته های کربنی را در ایجاد نسل جدید مصالح پایه سیمانی نشان می دهد. استفاده از این نانو مواد ها باعث بهبود مشخصات مکانیکی، مقاومت در برابر پخش ترک ها، محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس و ایجاد قابلیت خود-پایش در مصالح پایه سیمانی می گردد. نسبت طول به عرض این نانو مواد ها بسیار زیاد است (۱۰۰۰ و بیش تر) و می توان آن ها را به مانند یک زنجیر طولانی فرض نمود. نانو لوله های کربنی تک جداره (SWCNTs) و چند جداره (MWCNTs) و نانو رشته های کربنی از گرافین های زنجیر وار با ساختارهای بسیار منظم و با مساحت بسیار زیاد تشکیل شده اند.



شکل ۲- نمای شماتیک گرافین



شکل ۳- نمای شماتیک نانو لوله های کربنی تک جداره و چند جداره

نانو رشته های کربنی برخلاف نانو لوله ها بسیار راحت تر در مخلوط سیمان توزیع می شوند، همچنین فرآوری آن ها راحت تر است، به طور هم زمان هم مشخصات مکانیکی و هم مشخصات الکتریکی را بهبود می بخشد، به کار گیری آن ها راحت تر و هزینه نهایی آن ها برخلاف نانو لوله ها بسیار پایین تر (تا ۱۰۰ برابر ارزان تر) و برای تولید انبوه بتن مفید است [۳]. در تحقیقاتی که تاکنون انجام شده، استفاده از نانو لوله ها/رشته های کربنی در کامپوزیت های پلیمری به صورت گسترده ای مطالعه شده اند ولی درباره استفاده آن ها در بتن و سیمان، مطالعات محدودی انجام شده است. بیش تر تحقیقات انجام شده، بر روی مقایسه تاثیر CNTs و CNFs بر ملات سیمان متمرکز شده است. یکی از اشکالات اصلی این افزودنی ها، عدم توزیع یکنواخت آن ها در مخلوط

سیمان است و یک دلیل عمده این مسئله، آب‌گریزی بسیار بالای آن‌ها و دلیل دیگر آن جاذبه درونی بالای این نانو مواد است. یکی دیگر از مشکلات این نانو لوله‌ها/ارشته‌ها عدم چسبندگی مناسب بین CNTs/CNFs با خمیر سیمان است [۱۶]. برای ایجاد یک مخلوط همگن و هم‌زمان چسبندگی عالی بین CNTs/CNFs و ملات سیمان تحقیقاتی انجام شده است. یکی از روش‌های مطرح شده، اضافه کردن CNTs/CNFs به صمغ عربی (یک صمغ با قابلیت حل شدن در آب که به عنوان عامل پراکنده ساز استفاده شده است) و بعد، اضافه کردن آن به سیمان است. در یک تحقیق نشان داده شد که اضافه کردن SWCNTs و یا MWCNTs به بتن با استفاده از پیش‌پراکنش با صمغ عربی، می‌تواند سختی و مدول الاستیسته سیمان را افزایش دهد در حالی که اضافه کردن آن‌ها بدون استفاده از صمغ عربی باعث تضعیف مشخصات مکانیکی سیمان می‌شود [۱۶]. یک روش دیگر برای توزیع یکنواخت نانو لوله‌های کربنی در خمیر سیمان، استفاده از انرژی فرا صوت و همچنین استفاده از سورفاکتنت‌ها (موادی که اثر کشش سطحی را کاهش می‌دهند) است، در این حالت مشاهده شد که مقدار اندکی CNTs (048/0 و ۰/۰۸ درصد وزنی) تا ۵۰٪ باعث افزایش مدول الاستیسته سیمان می‌شود [۱۷].

در زمینه مسلح کردن بتن با نانو الیاف بحث بسیار گسترده‌ای وجود دارد که از حوصله این مبحث خارج است، روش‌های اضافه کردن این مواد به بتن، مزایا و معایب هر روش، نتایج بدست آمده از تغییر در مقاومت و کارایی بتن، صرفه اقتصادی، نحوه پراکنش نانو مواد در بتن، اتفاقاتی که در مقیاس نانو در پیوندهای بین نانو مواد و ذرات سیمان می‌افتد و بسیاری مباحث دیگر همچنان در حال بررسی هستند

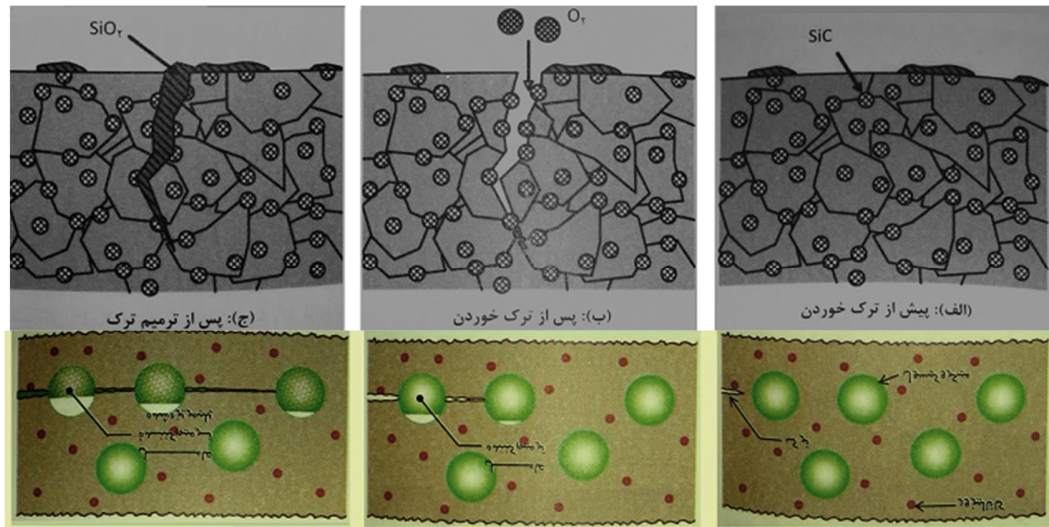
چند رسانه‌ای ۱: تولید الیاف نانولوله کربنی به روش ریسندگی مستقیم از سنتز CVD در مهندسی عمران

نانو پوشش‌ها:

محافظت و یا تقویت ساختمان‌های موجود و یا جدید به وسیله اصلاح پلیمری سطح و یا پوشش دهی با سطوح نفوذ ناپذیر و آب‌گریز امکان‌پذیر است. جلوگیری از نفوذ آب و آلودگی به بتن باعث افزایش کارایی سازه‌ای بتن می‌شود. این عمل از نفوذ مواد مضر برای بتن و فولاد به درون بتن جلوگیری می‌کند. همچنین باعث افزایش مقاومت در برابر یخ‌زدگی می‌شود. با این حال همچنان می‌بایست دوام دراز مدت این مصالح و سازگار بودن آن‌ها با پوشش زیرین و تاثیر آن‌ها روی بقیه مشخصات مکانیکی بررسی شود. بر اساس فرمول بندی این مواد، این اصلاح‌ها مکانیزم‌های متفاوتی دارند. الف) پوشش دهی و عایق بندی روی سطح بتن که باعث ایجاد یک سد غیر قابل نفوذ می‌شود. (پلی اورتان، اکریلیک و رزین‌های اپوکسی) (Polyurethane, acrylic and epoxy resins). ب) مواد آب-گریزی که روی سطح حفرات بتن کشیده می‌شوند و مانع از نفوذ آب می‌شوند. (سیلان، سیلوگسان، پلیمرهای فلئوریناته) (Silane, siloxane and fluorinated polymers). ج) پرکننده حفرات که درون بتن نفوذ می‌کند و حفرات را می‌بندد. (سیلیکات مایع و سیلیکو فلوراید‌های مایع) (Liquid silicates and liquid silicofluorides)

بتن‌های خود ترمیم شونده:

یکی از نگرانی‌های مهندسين در مورد بتن، ترک خوردن آن است. ترک‌ها باعث نفوذ مواد مضر، کاهش عمر بتن و کاهش عملکرد سازه‌ای آن می‌گردد. اخیراً تحقیقاتی انجام شده که در آن ریز کپسول‌های حاوی پرکننده‌های ترک در مخلوط بتن قرار داده می‌شود. زمانی که در بتن ترک ایجاد می‌شود این کپسول‌ها شکسته شده و مواد داخل آن فضای ترک را پر می‌کند. برای آشنایی کامل در مورد این مواد می‌توانید [۱] را مطالعه کنید.



شکل ۴- نمونه هایی از فرایندهای خود ترمیم شونده [۱]

منابع و مراجع

۱. "نانو فناوری در معماری و مهندسی ساختمان"، دکتر محمود گلابچی، دکتر کتایون تقی زاده، احسان سروش نیا، انتشارات دانشگاه تهران

2. "Synthesis and hydration study of Portland cement components prepared by the organic steric entrapment method" Lee SJ, Kriven WM.. Mater Struct 2005;38(1):87–92.
3. "Nanotechnology in concrete – A review" Florence Sanchez , Konstantin Sobolev; Const. and Building Mat. J. 2010, 24 2060–2071
4. Sobolev K, Ferrada-Gutiérrez M. How nanotechnology can change the concrete world: Part 1. Am Ceram Soc Bull 2005;84(10):14–7.
5. Qing Y, Zenan Z, Deyu K, Rongshen C. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. Construct Build Mater 2007;21(3):539–45.
6. Li H, Xiao H-g, Yuan J, Ou J. Microstructure of cement mortar with nanoparticles. Compos B Eng 2004;35(2):185–9.
7. Gaitero JJ, Campillo I, Guerrero A. Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles. Cem Concr Res 2008;38(8–9):1112–8.
8. Sobolev K, Flores I, Torres-Martinez LM, Valdez PL, Zarazua E, Cuellar EL. Engineering of SiO₂ nanoparticles for optimal performance in nano cementbased materials. In: Bittnar Z, Bartos PJM, Nemecek J, Smilauer V, Zeman J, editors. Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction). Prague, Czech Republic; 2009. p. 139–48.
9. Murata Y, Obara T, Takeuchi K. Air purifying pavement: development of photocatalytic concrete blocks. J Adv Oxidat Technol 1999;4(2):227–30.
10. Chen J, Poon C-s. Photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications. Build Environ 2009;44(9):1899–906.
11. Jayapalan AR, Kurtis KE. Effect of nano-sized titanium dioxide on early age hydration of Portland cement. In: Bittnar Z, Bartos PJM, Nemecek J, Smilauer V, Zeman J, editors.

Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction). Prague, Czech Republic; 2009. p. 267–73.

12.Li H, Zhang M-h, Ou J-p. Abrasion resistance of concrete containing nanoparticles for pavement. *Wear* 2006;260(11–12):1262–6.

13.Li H, Zhang M-h, Ou J-p. Flexural fatigue performance of concrete containing nano-particles for pavement. *Int J Fatig* 2007;29(7):1292–301

14.Lackhoff M, Prieto X, Nestle N, Dehn F, Niessner R. Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement–influence of semiconductor type and cement ageing. *Appl Catal B Environ* 2003;43(3):205–16

15.Li Z, Wang H, He S, Lu Y, Wang M. Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite. *Mater Lett* 2006;60(3):356–9.

16.Makar JM, Margeson J, Luh J. Carbon nanotube/cement composites – early results and potential applications. In: Banthia N, Uomoto T, Bentur A, Shah SP, editors. Proceedings of 3rd international conference on construction materials: performance, innovations and structural implications. Vancouver, BC August 22–24, 2005. p. 1–10

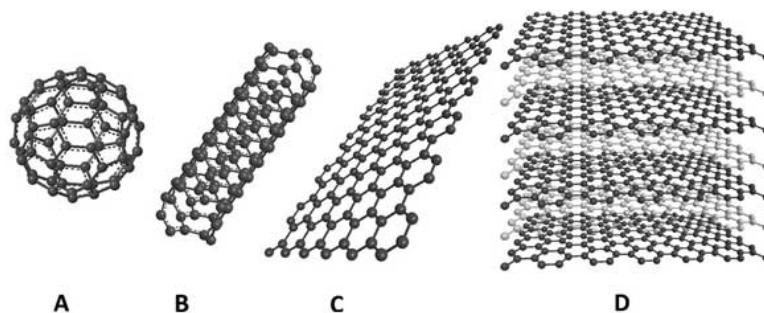
17.Shah SP, Konsta-Gdoutos MS, Metaxa ZS, Mondal P. Nanoscale modification of cementitious materials In: Bittnar Z, Bartos PJM, Nemecek J, Smilauer V, Zeman J, editors. Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction). Prague, Czech Republic; 2009. p. 125–30.

انواع صورتهای کربن

در این مختصر، انواع مختلف ساختارهای کربنی معرفی شده‌اند. ساختارهای بسیار متنوع گرافیت، گرافیت پیرولیتی با نظم بسیار بالا، فولرن، نانوالیاف کربنی، نانولوله‌های کربنی و گرافن از این دسته‌اند. همچنین خصوصیات و ویژگی‌های هر یک، مورد بررسی قرار گرفته و روش‌های تهیه آنها به اختصار شرح داده شده است.

۱-۱- انواع گونه‌های کربن

ساختارهای کربنی گستره وسیعی از تنوع و کاربرد را در شیمی به خود اختصاص داده‌اند. این گستردگی به دلیل شیمی خاص اتم‌های کربن است. خلاصه‌ای از شیمی اتم کربن در مقاله‌ای تحت همین نام آورده شده است تا آشنایی بیشتری برای مخاطب ایجاد شود. کربن در انواع میکروسکوپی مختلفی وجود دارد. ترکیباتی همچون گرافیت، الماس، کربن‌های بی‌شکل (آمورف)، فولرن (Fullerene)، نانوالیاف کربنی (Carbon Nanofibers, CNFs)، نانولوله‌های کربنی (Carbon Nanotubes, CNTs) و گرافن (Graphene) از این دسته‌اند. گرافن جدیدترین عضو خانواده مواد کربنی گرافیتی چند بعدی است. فولرن به‌عنوان یک نانوماده صفر بعدی (D-0)، نانولوله‌های کربنی به‌عنوان نانوماده یک بعدی (D-1) و گرافیت به‌عنوان یک ماده سه بعدی (D-3) در نظر گرفته می‌شوند (شکل ۱) [۱،۲]. در زیر خصوصیات و شاخصه فرم‌های مختلف کربن آورده شده است.



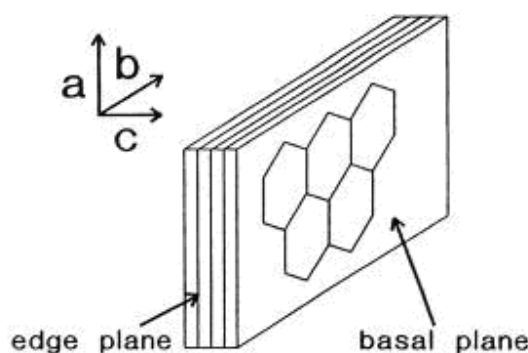
شکل ۱- انواع فرم‌های کربنی، (A فولرن، B نانولوله‌های کربنی، C گرافن و D) گرافیت چند رسانه‌ای ۱: انواع ساختارهای هندسی در نانولوله‌های کربنی

۱-۲- گرافیت

گرافیت از یک ساختار شش وجهی با اتم‌های کربنی که در یک پیکربندی با پیوندهای هیبرید شده sp^2 منظم شده‌اند، تشکیل شده است [۳]. این ترتیب اتمی منجر به تشکیل صفحات لایه‌ای یا ورقه‌های (Sheet) گرافن با فاصله $3,354$ آنگستروم شده است. پیوند کووالانسی قوی بین اتم‌ها در ورقه گرافن وجود دارد. بر خلاف الماس، نیروهای ضعیف واندروالس بین صفحات لایه‌ای وجود دارد تا آنها را کنار هم نگه دارد. به دلیل این برهم‌کنش‌های ضعیف است که ورقه‌های گرافن (یک تک لایه از گرافیت) می‌توانند در سراسر هر لایه روی هم بلغزند و خصوصیت یک روان‌کننده خوب را به این ماده می‌دهد. انواع دیگری از مواد کربنی با هیبرید sp^2 وجود دارند. به‌عنوان مثال، زمانی که ابعاد صفحه‌ای ورقه‌های گرافن کوچک و فاصله بین آنها بزرگ باشد، این کربن به عنوان غیرمتبلور (آمورف) طبقه‌بندی می‌شود (به‌عنوان مثال، پودرها، کربن شیشه‌ای، و غیره) [۴،۳].

۱-۳- گرافیت پیرولیتی با نظم بسیار بالا (Highly Oriented Pyrolytic Graphite-HOPG)

گرافیت پیرولیتی با نظم بسیار بالا یک نوع ویژه از کربن است که مشابه با یک فلز تک بلور (Single Crystal) می‌باشد [۵]. این نوع کربن با در معرض قرار دادن گرافیت پیرولیتی، ماده‌ای که از تخریب گازهای هیدروکربنی روی یک سطح داغ تشکیل می‌شود، در فشار و دمای بالا به دست می‌آید [۴،۶،۷]. این فرم از یک آرایش لایه‌ای از صفحات پلی‌آروماتیک به هم چسبیده (ورقه‌های گرافنی) با یک سبک نسبتاً شطرنجی که روی هم انباشته شده‌اند، تشکیل شده است. این ماده Turbostratic است یعنی ورقه‌های گرافنی جهت‌گیری زاویه‌ای اتفاقی نسبت به یکدیگر دارند. فاصله بین این صفحات به‌طور کلی در گستره بین $3,39$ - $3,35$ آنگستروم است. ترتیب‌های سازمان‌یافته از این ورقه‌های گرافنی، بلورهایی با پارامترهای ابعادی L (ارتفاع انباشته) L_a (عرض صفحه لایه‌ای) و d (فاصله بین صفحه‌ای) نامیده می‌شوند. L اندازه میانگین از میکروکریستالیت گرافنی در طول محور X است که همیشه در صفحه شبکه شش وجهی قرار گرفته است. L_{ca} به طول پیوسته ورقه گرافن انباشته شده در جهت عمود بر L اشاره دارد. این پارامترها توسط اندازه‌گیری‌های پراش پرتو X (X-ray Diffraction, XRD) به دست می‌آیند که معمولاً برای پیشگویی بسیاری از خصوصیات مواد کافی هستند. سطح شش وجهی که عمود بر محور C است به‌عنوان بنیان صفحه "Basal Plane" در نظر گرفته می‌شود و در مقابل سطح برشی که به موازات محور C است، لبه صفحه "Edge Plane" نامیده می‌شود (شکل ۲) [۴].



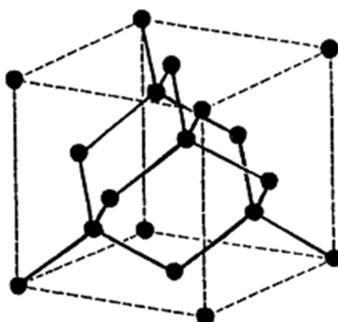
شکل ۲- ساختار HOPEG [۳]

تکنیک طیف‌سنجی رامان (Raman Spectroscopy) ابزار مناسبی برای شناسایی و بررسی خصوصیات میکروساختارهای مواد کربنی است. دلیل این که (HOPG) شبیه یک فلز تک بلور است، آرایش منظم اتم‌های کربن در صفحات گرافنی است. در یک صفحه لایه‌ای، هر اتم کربن به سه اتم دیگر پیوند شده است. فاصله بین اتم‌های کربن همسایه $1,42$ است که این مقدار بسیار

نزدیک به فاصله پیوندی C-C در بنزن است. علاوه بر نظم بسیار بالا سطح نیز بسیار صاف و با ابعاد نسبتاً بالا (میکرومتری) است [۸-۱۰].

۴-۱- الماس (Diamond)

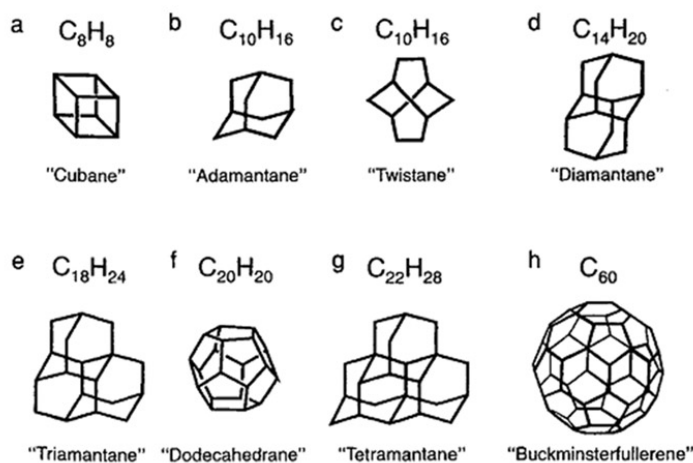
بلور الماس مکعبی است و اتم‌های کربن در یک پیکربندی چهار وجهی با پیوندهای هیبریدی sp^3 مرتب شده‌اند (شکل ۳) [۴]. این پیوند قوی کووالانسی باعث شده تا الماس سخت‌ترین ماده شناخته شده، محسوب شود. به همین دلیل از جمله کاربردهای مهم تجاری الماس می‌توان به عنوان سنباده برای سایش و پرداخت فلزات و به عنوان یک پوشش برای ابزارهای برش نام برد. همچنین فیلم‌های آمورف از الماس با مخلوطی از کربن‌های پیوند شده با هیبرید sp^2 و sp^3 نیز وجود دارند، مثل Ta-C.



شکل ۳- ساختار الماس ایده‌آل [۲].

۴-۱-۱ الماس‌واره (Diamondoid)

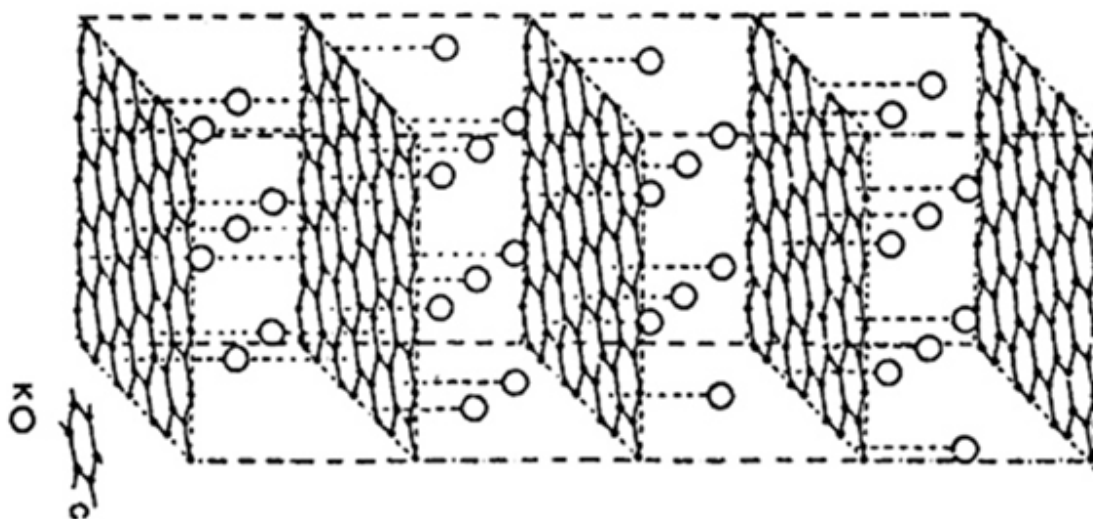
الماس‌واره اشاره به ساختاری دارد که در یک مفهوم وسیع شبیه الماس است، بدین معنی که ساختاری قوی شامل شبکه‌های متراکم سه بعدی از پیوندهای کووالانسی است و عمدتاً از اتم‌های ردیف اول و دوم با ظرفیت‌های سه یا بیشتر تشکیل شده است [۴، ۱۱]. مثال‌هایی از این ساختارها یا قوت کبود و دیگر ساختارهای محکم مشابه الماس با جایگزینی اتم‌های دیگر مثل S، Si، N و غیره می‌باشند. در محتوای شیمی کلاسیک، الماس‌واره اشاره به نوعی از مولکول قفس کربن دارد که به عنوان کوچک‌ترین واحد ساختار قفس یک شبکه کریستال الماس شناخته شده است (شکل ۴).



شکل ۴- مثال‌هایی از هیدروکربن‌های قفسی؛ a) $C_{8}H_{8}$ Cuban C و b) $C_{16}H_{10}$ adamantane و c) twistane یک ایزومر از adamantane و $C_{16}H_{10}$ و d) $C_{20}H_{14}$ diamantine که در آن دو قفسه adamantane یافت می‌شود و e) $C_{24}H_{18}$ triamantane شامل سه قفس adamantane و f) $C_{20}H_{12}$ dodecahedrane و g) مولکول tetramantane و h) $C_{28}H_{22}$ با چهار قفس adamantane و i) C_{60} buckminsterfullerene مولکول [۲]

۵-۱- ترکیبات بین لایه‌ای گرافیت (Graphite Intercalated Compounds, GICs)

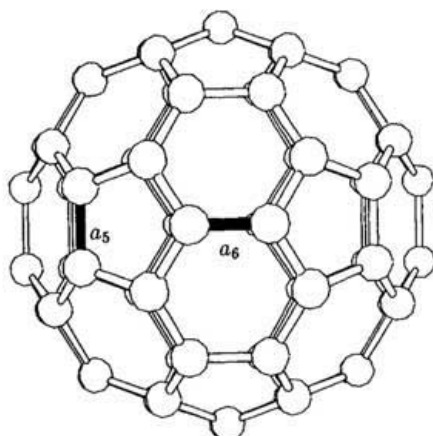
به دلیل نیروهای بین لایه‌ای ضعیف و اندروالسی مربوط به پیوندهای sp^2 در گرافیت، GICs ممکن است به وسیله وارد شدن لایه‌ای از گونه‌های میهمان بین لایه‌های گرافیت به‌عنوان میزبان شکل گیرند (شکل ۵) [۱۲، ۱۳]. شیمی میهمان-میزبان در مقاله شیمی ابرمولکولی به خوبی توضیح داده شده است. گونه‌های میهمان ممکن است اتمی یا مولکولی باشند، مانند فلز قلیایی پتاسیم. در ساختار الماس، پیوندهای بسیار قوی sp^3 و Isotropic اجازه ورود لایه‌های گونه‌های میهمان را نمی‌دهند.



شکل ۵- مدل شماتیک برای ترکیبات بین لایه‌ای گرافیت [۲].

۶-۱- فولرن (Fullerene)

یک فرم مرموز از کربن که به‌عنوان "Bucky Ball" یا فولرن شناخته شده است، وجود دارد که در سال ۱۹۸۵ کشف شده است [۱۴]. "Bucky Ball" شبیه یک توپ فوتبال است و شامل ۶۰ اتم کربن (C) در یک ساختار کروی است که ۲۰ شش وجهی و ۱۲ پنج وجهی روی سطح منظم شده‌اند. هر کربن فولرن، دارای هیبرید sp^2 است و با سه اتم دیگر، پیوندهای سیگما تشکیل می‌دهد (شکل ۶). این کشف منجر به گسترش تحقیقات روی C_{60} و تنوعات این ساختار (مثل نانولوله‌ها) گردید [۱۵]. این مولکول‌های قفس مانند با فرمول‌های C_{60} ، C_{70} و C_{78} شناخته شده‌اند.

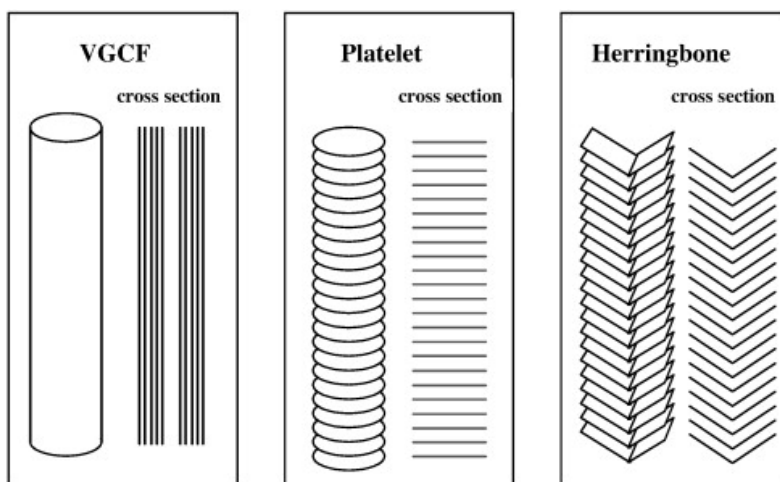


شکل ۶- قرارگیری باندهای یگانه (a_5) و دوگانه (a_6) را ملکول C_{60} نشان می‌دهد [۲].

فولرن توسط روش‌های متنوعی در آزمایشگاه می‌تواند سنتز شود که همگی شامل تولید یک بخار یا پلاسمای غنی شده از کربن می‌باشند. در تمامی روش‌های رایج برای سنتز فولرن در ابتدا C_{60} و C_{70} تولید می‌شوند و امروزه این مولکول‌ها در مقادیر گرمی در آزمایشگاه تهیه می‌شوند و به‌طور تجاری در دسترس هستند [۴].

۷-۱- نانوالیاف کربنی (Carbon Nano-Fibers-CNFs)

نانوالیاف کربنی، نانوساختارهای استوانه‌ای با لایه‌های گرافن می‌باشند که به صورت‌های مخروط انباشته (Stacked Cones)، فنجان (Cups)، یا صفحات (Plates) و بدون هسته توخالی (No Hollow Core)، اما با سایت‌های لبه‌ای بسیار در دیوار بیرونی مرتب شده‌اند (شکل ۷) [۱۶]. VGCFs (فیبر کربن رشد یافته از بخار) و انواع کوچک‌تر آنها از نظر اندازه، VGCFNs (نانوالیاف کربن رشد یافته از بخار)، از جمله فیبرهای کربنی کوتاه می‌باشند که به‌علت پتانسیل آنها برای پیشرفت خواص حرارتی، الکتریکی، محافظ فرکانس و مکانیکی توجه زیادی را به خود معطوف کرده‌اند. این مواد به‌طور گسترده در سیستم‌های مختلف مانند کامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند که به‌دلیل خواص استثنایی و قیمت پائین آنها می‌باشد.



شکل ۷- ساختار انواع نانوالیاف کربنی.

چند رسانه‌ای ۲: تولید نانوالیاف

۸-۱- نانولوله‌های کربنی (Carbon Nanotubes)

چندرسانه‌ای ۳: ساختار و نوع پیوندها در نانولوله‌های کربنی

از زمان کشف نانولوله‌های کربنی در سال ۱۹۹۱، این ساختارها به دلیل خصوصیات منحصر به فرد در زمینه‌های بسیار متنوعی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۷-۱۹]. نانولوله‌های کربنی از واحدهای کربنی sp^2 تشکیل شده‌اند. آنها یک ساختار یکپارچه با شبکه‌های شش وجهی لانه زنبوری با قطر چند نانومتر و طول چند میکرومتر دارند. دو گروه از نانولوله‌های کربنی وجود دارند: نانولوله‌های کربنی چند دیواره (Multi-Walled Carbon Nanotubes) و نانولوله‌های کربنی تک دیواره (Single-Walled Carbon Nanotubes) [20]. نانولوله‌های کربنی چند دیواره را می‌توان به صورت لوله‌های گرافنی متراکم و نزدیک به هم با لایه‌های متعددی از ورقه‌های گرافنی تعریف کرد که با حفره‌ای با قطر به طور معمول ۲ تا ۲۵ نانومتر به صورت متحدالمرکز با فاصله ۰٫۳۴ نانومتر از هم جدا شده‌اند [۲۰]. نانولوله کربنی تک دیواره از یک ورقه گرافیتی تک که به طور یکپارچه پیچیده شده است تشکیل شده و یک استوانه با قطر ۱-۲ نانومتر را ایجاد کرده است. نانولوله‌های کربنی می‌توانند مانند فلزات یا نیمه‌رسانه‌ها عمل کنند و با توجه به ساختار، قطر و چرخش خواص فلزی یا نیمه‌رسانا داشته باشند. مجموعه اندازه، ساختار و توپولوژی نانولوله‌ها باعث ایجاد خصوصیات مکانیکی و سطحی مهم در این ترکیبات می‌شود [۲۱، ۱۹، ۲۶]. ساختار نانولوله‌های کربنی سراسر از کربن‌های هیبرید شده sp^2 تشکیل شده است که به طور قابل توجهی از کربن‌های هیبرید شده sp^3 در الماس قوی‌تر هستند. در واقع نانولوله‌های کربنی پایداری شیمیایی خوبی دارند و دارای استحکام کششی منحصر به فرد (۱۰۰ برابر بیشتر از استیل و ۱۰ برابر قوی‌تر از Kelvar (مارک تجاری برای فیبرهای سنتزی پلی‌آمید)) و مدول یانگ بالا (۷ برابر استیل، مدول الاستیسیته: نسبت تنش به کرنش مواد جامد خطی در پایین‌تر از استحکام تسلیم، استحکام تسلیم: میزان تنش که باعث آغاز تغییر فرم پلاستیک یا شارش ماده می‌شود) می‌باشند [۲۲]. علاوه بر این نانولوله‌های کربنی با مساحت سطح تا $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ از آلومینوم سبک‌تر است و تا دماهای بالای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد پایداری حرارتی دارد و هدایت حرارتی آن 6000 W m^{-1} است که دو برابر الماس می‌باشد. مهم این است که الکترون‌ها بسته به نحوه آرایش نانولوله‌های کربنی به طور متفاوتی در طول نانولوله حرکت می‌کنند که باعث ایجاد خصوصیات نیمه‌رسانا یا فلزی در این مواد می‌شود [۲۲].

چند رسانه‌ای ۴: ویژگی‌های نوری نانولوله‌های کربنی

چند رسانه‌ای ۵: پایداری حرارتی نانولوله‌ها

چندرسانه‌ای ۶: ویژگی‌های الکتریکی نانولوله‌های کربنی

چندرسانه‌ای ۷: استحکام مکانیکی نانولوله‌های کربنی

۱-۸-۱- روش‌های شناخته شده برای تهیه نانولوله‌های کربنی

فرسایش یا قطع لیزری (Laser ablation)

تخلیه قوس الکتریک (Electric ARC discharge)

تجزیه کاتالیزوری هیدروکربن‌ها

تبدیل CO با فشار بالا (HIPCO)

لایه‌نشانی بخار شیمیایی مواد آلی فلزی (22) [MOCVD]

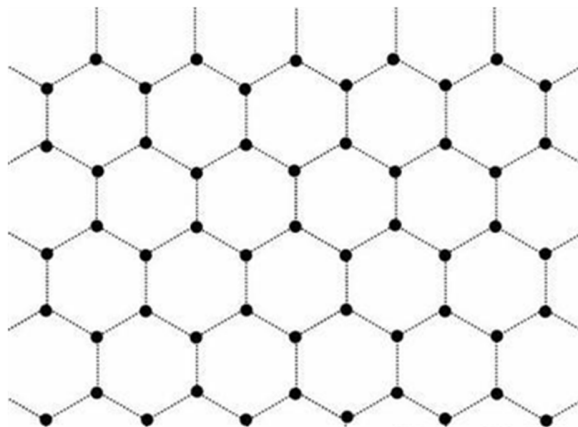
چند رسانه‌ای ۸: معرفی CVD آلی فلزی (MOCVD)

چند رسانه‌ای ۹: طرز ساخت نانولوله‌های کربنی تک دیواره و چند دیواره

در این روش CNT با کایرالیت، قطر و طول متفاوت سنتز می‌شود. به علاوه، کربن‌هایی که در ساختار CNT شرکت نکرده‌اند و باقیمانده کاتالیست‌های فلزی در محصول نهایی وجود دارند. ذکر این نکته حائز اهمیت است که خارج کردن محصولات فرعی و ناخالصی‌ها نسبت به تهیه این ترکیبات بسیار پرهزینه‌تر می‌باشد.

۱-۹- گرافن (Graphene)

گرافن ورقه‌ای دو بعدی (D-2) از اتم‌های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی می‌باشد که اتم‌ها با هیبرید sp^2 به هم متصل شده‌اند [۲۳-۲۵]. صفحات گرافن با کنار هم قرار گرفتن اتم‌های کربن تشکیل می‌شوند. در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن با ۳ اتم کربن دیگر پیوند داده است (شکل ۸). این سه پیوند در یک صفحه قرار دارند و زوایای بین آن‌ها با یکدیگر مساوی و برابر با 120° است. در این حالت، اتم‌های کربن در وضعیتی قرار می‌گیرند که شبکه‌ای از شش ضلعی‌های منظم را ایجاد می‌کنند (شکل ۸). البته این ایده‌آل‌ترین حالت یک صفحه گرافن است. در برخی مواقع، شکل این صفحه به گونه‌ای تغییر می‌کند که در آن پنج‌ضلعی‌ها و هفت‌ضلعی‌هایی نیز ایجاد می‌شود. طول پیوند کربن - کربن در گرافن در حدود 0.142 نانومتر است [۲۶، ۲۷]. گرافن تک لایه ساختار زیربنایی برای ساخت ساختارهای کربنی می‌باشد که اگر بر روی هم قرار بگیرند، توده سه بعدی گرافیت را تشکیل می‌دهند. برهم کنش بین این صفحات از نوع واندروالسی با فاصله بین صفحه‌ای 0.335 نانومتر می‌باشد. اگر تک لایه گرافنی حول محوری لوله شود، نانولوله کربنی شبه یک بعدی و اگر به صورت کروی پیچانده شود، فولرین شبه صفر بعدی را شکل می‌دهد [۲۶].



شکل ۸- ساختار اتمی صفحه گرافن: در این شکل اتم‌های کربن با نقاط سیاه و پیوندها با نقطه‌چین نمایش داده شده‌اند [۱].

لازم به ذکر است که انواع دیگر کربن شامل کربن‌های آمورف، کربن شیشه‌ای (Glassy Carbon)، کربن سیاه (Carbon Black)، کربن‌های متخلخل (Porous Carbon) و غیره به‌طور جداگانه مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

۲ - نتیجه‌گیری

فرم‌های مختلف کربنی می‌توانند از نظر ساختار و خصوصیات بسیار متفاوت باشند. ساختارهای گرافن به‌عنوان یکی از اصلی‌ترین فرم‌های کربن معرفی شد. گرافن پایه بسیاری ترکیب‌های دیگر نظیر گرافیت، نانولوله کربنی و فولرین است. در فیلم زیر در رابطه با نوع ساختار کربنی تولید شده با توجه به نوع پیش‌ماده استفاده شده توضیحاتی ارائه شده است.

منابع و مراجع

1. Geim, a K.; Novoselov, K. S., "The rise of graphene", Nature Material, Vol.6, pp.183-191, (2007).
2. Pumera, M.; Ambrosi, A.; Bonanni, A.; Chng, E. L. K.; Poh, H. L., "Graphene for Electrochemical Sensing and Bio Sensing", Trends in Analytical Chemistry, Vol.29, pp.954-965, (2010).
3. Zoski, C. G. Handbook of Electrochemistry; First Edition.; Elsevier: Amsterdam, (2007).

4. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. P., EKLUND, C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Elsevier Science, (1996).
5. Fischer, A., Show, Y., Swain, G. M. "Electrochemical Performance of Diamond Thin-Film Electrodes from Different Commercial Sources", Analytical Chemistry, Vol.76, pp.2553-2560. (2004).
6. Moore, A.W., Jr. Walker, P. L., Thrower, E A. (eds.), Chemistry and Physics of Carbon, vol. 17, p. 233. Marcel Dekker, Inc., New York (1981).
7. Moore., A.W., Jr.Walker, P. L., Thrower, P. A. (eds.), Chemistry and Physics of Carbon, vol. 11, p. 69. Marcel Dekker, Inc., New York (1973).
8. Dennison, J. R., Holtz, M., Swain, G. M., "Raman Spectroscopy of Carbon Materials", Spectroscopy Vol.11, pp.38-45, (1996).
9. Wang, Y. D., Alsmeyer, C., McCreery, R. L., "Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra", Chemistry of Material, Vol.2, PP.557-563, (1990).
10. Tunistra, F., Koenig, J. L., "Raman Spectrum of Graphite", Journal of Chemical Physics, Vol.53, PP.1126-1130, (1970).
11. Fort, R.C., Adamantane, Jr. the Chemistry of Diamond Molecules. Marcel-Dekker, New York, (1976).
12. Zabel, H., Solin, S. A. (eds.), Graphite Intercalation Compounds I: Structure and Dynamics, Springer Series in Materials Science, vol.14. Springer-Verlag, Berlin, (1990).
13. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., "Intercalation compounds of graphite", Advances in Physics, Vol.30, pp.139-326, (1981).
14. Harris, P. J. F., "Fullerene-related structure of commercial glassy carbons", Philosophical Magazine, Vol.84, pp.3159-3167, (2004).
15. Curl, R. F., Smalley, R. E., "Probing C-60", Science, Vol.242, pp.1017-1022, (1988).
16. Wikipedia®, Carbon nanofiber: http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanofiber.
17. Banks C. E., Compton, R. G., "New Electrode for Old from Carbon Nanotubes to Edge Plan Pyrolytic Graphite", Analyst, Vol.131, pp.15-21, (2006).
18. Iijima, S., "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature, Vol.354, pp.56-58, (1991).
19. Dai, H "Carbon nanotubes: Synthesis, integration, and properties", Accounts of Chemical Research, Vol.35, pp.1035-1044, (2002).
20. Ajayan, P. M., "Nanotubes from carbon", Chemical Review, Vol.99, pp.1787-1799, (1999).
21. Rivas, G. A.; Rubianes, M. D.; Pedano, M. L.; Ferreyra, N. F.; Luque, G. L.; Rodríguez, M. C.; Miscoria, S. A., "Carbon Nanotubes Paste Electrodes. A New Alternative for the Development of Electrochemical Sensors", Electroanalysis, Vol.19, pp.823-831, (2007).
22. Sgobba, V., Guldi, D. M., "Carbon nanotubes—electronic/electrochemical properties and application for nanoelectronics and photonics", Chemical Society Review, , Vol.38, pp.165–184, (2009)
23. Geim, A. K., "Graphene: Status and Prospects", Science, Vol.324, pp.1530–1534)2009).
24. Katsnelson, M., "Graphene: carbon in two dimensions", Mater .Today, Vol.10, pp.20–27)2007).
25. Rao, C. N. R.; Biswas, K.; Subrahmanyam, K. S.; Govindaraj, A., "Graphene, the new nanocarbon", J. Mater. Chem., Vol.19, pp.2457–2469)2009).
26. Wikipedia®, Graphene <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>

27. Heyrovská, R.; Atomic Structures of Graphene, Benzene and Methane with Bond Lengths as Sums of the Single, Double and Resonance Bond Radii of Carbon, (2008).

فرآیندهای لومینسانس و فوتولومینسانس

لومینسانس فرایند نشر نور از حالت‌های برانگیخته الکترونی است. بسته به اینکه برانگیختگی توسط چه منبع انرژی صورت گرفته باشد، لومینسانس انواع مختلفی دارد. در فوتولومینسانس که یکی از پرکاربردترین انواع لومینسانس است، برانگیختگی توسط فوتون نور انجام می‌شود. فلورسانس و فسفرسانس از انواع فوتولومینسانس هستند. یکی از مهم‌ترین قابلیت‌های فلورسانس به عنوان یک روش تجزیه‌ای برای بررسی‌های تجزیه کمی ترکیبات شیمیایی، حساسیت بسیار خوب و گستره خطی نسبتاً زیاد آن در مقایسه با روش‌های جذبی است. نور یکی از صورت‌های انرژی است. از آنجا که برای تولید نور، شکل دیگری از انرژی باید صرف شود، دو راه عمده برای آن وجود دارد: فرآیند التهاب (Incandescence) و فرآیند لومینسانس (Luminescence). در فرآیند التهاب، نور از انرژی گرمایی تولید می‌شود. زمانی که جسمی تا دماهای بالا حرارت داده می‌شود، شروع به درخشیدن می‌کند. التهاب، نور قرمز ساطع‌شونده از فلزی است که در کوره یا شعله قرار داده شده است. نور سفید حاصل از لامپ‌های معمولی، نتیجه حرارت دادن رشته تنگستن درون آن‌هاست. نور حاصل از خورشید و ستارگان نیز به دلیل فرآیند التهاب ساطع می‌شود. در فرآیند لومینسانس، الکترون‌های ماده هدف که در شرایط معمول در حالت یا تراز انرژی پایه (Ground State) به سر می‌برند، با گرفتن انرژی از یک منبع مشخص به حالت‌های پرنرژی‌تر برانگیخته می‌شوند (Excited States). در بازگشت الکترون‌های ماده از حالت برانگیخته به حالت پایه، انرژی برانگیختگی به صورت نور (انرژی فوتون‌ها) نشر می‌شود. به طور معمول (به جز در موارد خاص) انرژی برانگیختگی به دلیل دخالت برخی از انتقالات درون مولکولی (یا اتمی) از جمله اتلاف انرژی به صورت گرمایی، از انرژی نور نشر شده بیشتر است. از آن جهت که فرآیند لومینسانس نیازمند دماهای بالا نبوده و در دماهای معمول و نسبتاً پایین اتفاق می‌افتد، به نور ساطع شده، نور سرد هم گفته می‌شود.

۱- انواع لومینسانس

از یک دیدگاه، لومینسانس به دو دسته مولکولی و اتمی تقسیم‌بندی می‌شود. در لومینسانس اتمی، نشر نور از اتم‌ها و در لومینسانس مولکولی از ملکول‌ها صورت می‌گیرد. لومینسانس مولکولی به دو دسته طبقه‌بندی می‌شود:
الف) بر اساس نوع منبع انرژی مورد استفاده برای برانگیخته کردن مولکول
و ب) نوع حالت برانگیخته.
انواع مختلف لومینسانس در جدول ۱ خلاصه شده است.

جدول ۱- طبقه‌بندی انواع لومینسانس

انرژی تحریک	نوع لومینسانس
جذب نور مرئی-فرابنفش	فوتو لومینسانس
انرژی واکنش شیمیایی	شیمی لومینسانس، بیو لومینسانس
باز ترکیب یون فعال شده به شیوه گرمایی	ترمولومینسانس
تزیق بار	الکترو لومینسانس
انرژی نور یا ذرات پر انرژی	رادیلومینسانس، کاتدولومینسانس
اصطکاک	تریبو لومینسانس
انرژی امواج صوتی	سونولومینسانس

شیمی لومینسانس (Chemiluminescence): نشر نور در نتیجه انجام یک واکنش شیمیایی است. انرژی واکنش شیمیایی منجر به تولید محصولی در حالت برانگیخته می‌شود که بعد از بازگشت به حالت پایه، نور نشر می‌کند [۱].

بیولومینسانس (Bioluminescence): یکی از انواع شیمی لومینسانس است که در آن تولید نور توسط ارگانیسم‌های زنده صورت می‌گیرد. دو ترکیب شیمیایی به نام‌های لوسیفیرین (luciferin) که یک رنگدانه است و لوسیفراز (luciferase) که یک آنزیم است، در این فرایند دخیل هستند. واکنش لوسیفیرین با اکسیژن توسط لوسیفراز کاتالیز شده و در نهایت منجر به تولید نور می‌شود [۲].

الکترو لومینسانس (Electroluminescence): باز ترکیب ناگهانی الکترون و حفره در جامداتی مثل ترکیبات نیمه‌هادی و عایق که منجر به عبور جریان ناگهانی شده، شکست دی الکتریک (Dielectric Breakdown) نامیده می‌شود که در نتیجه اعمال میدان الکتریکی بالا اتفاق می‌افتد. در الکترو لومینسانس، فرآیند شکست دی الکتریک منتهی به نشر نور از جامد می‌شود [۳].

کاتدولومینسانس (Cathodoluminescence): در نتیجه برخورد اشعه کاتدی (پرتو الکترونی تولید شده به وسیله تفنگ الکترونی) به مواد لومینسانس کننده (که اصطلاحاً به آن‌ها Phosphor گفته می‌شود) در حالت جامد صورت می‌گیرد. الکترون‌های پرا انرژی در این حالت همانند یک منبع انرژی عمل کرده و موجب تحریک از طریق انتقالات الکترونی و در نتیجه انتشار فوتون می‌شوند [۳]. کاتدولومینسانس روشی شناخته شده و مؤثر و ابزاری حساس برای تعیین مشخصات توصیفی به ویژه در محدوده مواد نیمه‌رسانا و زمین‌شناسی است [۹]. برخورد پرتو الکترونی پرا انرژی به نیمه‌رسانا موجب انتقال الکترون از لایه ظرفیت (Valance Band) به لایه هدایت (Conduction Band) شده و یک زوج الکترون-حفره تشکیل می‌شود. باز ترکیب زوج الکترون-حفره تولید فوتون نور می‌کند.

الکتروشیمی لومینسانس (Electrochemiluminescence): واکنش‌های الکتروشیمیایی در اصل، واکنش‌های اکسایش/کاهش ناهمگن هستند که بر اثر انتقال الکترون در سطح مشترک الکتروود و محلول صورت می‌پذیرند. در الکتروشیمی لومینسانس، عامل تحریک انرژی واکنش الکتروشیمیایی است. گونه‌های تولید شده در فرایند اکسایش/کاهش روی سطح الکتروود، خود واکنش‌پذیر بوده و یک واکنش پرا انرژی انتقال الکترونی در محلول انجام می‌دهند. انرژی حاصل از این واکنش و سرعت تولید آن به قدری زیاد است که فرصت انتقال آن به محیط (اتلاف به صورت انرژی گرمایی) کم است. لذا انرژی آزاد شده از این واکنش، صرف برانگیختگی محصول واکنش می‌شود. بازگشت محصول به حالت الکترونی پایه نور تولید می‌کند [۴].

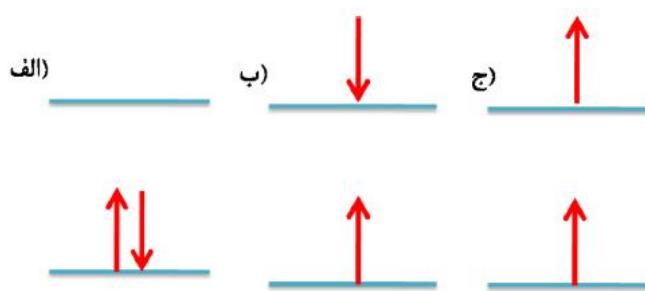
تریبولومینسانس (Triboluminescence): نشر نور در نتیجه اعمال تنش مکانیکی (Mechanical Stress) بر ترکیبات کریستالی یا شکست کریستال (Crystal Fracture) است. این فرایند با اسامی دیگری نیز شناخته می‌شود (Mechanoluminescence, Fractoluminescence, Piezoluminescence). هر چند از شناسایی ترکیباتی که این خاصیت را دارند بیش از ۴۰۰ سال می‌گذرد، هنوز تئوری مشخصی برای توصیف این پدیده وجود ندارد. مکانیزم این پدیده به طور کامل شناخته شده نیست ولی به نظر می‌رسد که علت آن جدایی و باز ترکیب (Recombination) مجدد بارها در ماده است [۵].

سونولومینسانس (Sonoluminescence): منبع تحریک، امواج ماوراء صوت است [۶]. فوتولومینسانس (Photoluminescence): یکی از معروف‌ترین انواع لومینسانس است که در آن تحریک به وسیله فوتون‌ها صورت می‌گیرد. به لحاظ مکانیک کوانتوم، در این فرایند برانگیختگی به سطوح انرژی بالاتر و سپس بازگشت به سطح انرژی پایین‌تر با جذب و نشر فوتون همراه است.

۲- حالت‌های برانگیخته الکترونی

الکترون مثل هر ذره بارداری که حول یک محور می‌چرخد، به دور خود یک میدان مغناطیسی ایجاد می‌کند. بر این اساس یک

اسپین ظاهری برای الکترون تعریف می‌شود که صرفاً یک مفهوم کوانتوم مکانیکی بوده و می‌تواند یکی از دو مقدار $1/2$ یا $-1/2$ باشد. براساس اصل طرد پاولی (Pauli Exclusion principle) در شیمی، دو الکترون تنها هنگامی می‌توانند در یک اوربیتال قرار گیرند که اسپین مخالف با یکدیگر داشته باشند. حالت‌های برانگیخته الکترونی (شکل ۱) به دو دسته یکتایی (Singlet) و سه تایی (Triplet) تقسیم‌بندی می‌شوند. شکل ۱- الف حالت یکتایی پایه و شکل ۱- ب حالت یکتایی برانگیخته را نشان می‌دهد. در حالت‌های یکتایی اسپین الکترون‌ها (Electron Spin) جفت شده است (هر دو الکترون اسپین مخالف یکدیگر دارند) به طوری که در مورد حالت یکتایی برانگیخته، جفت بودن اسپین الکترون برانگیخته با اسپین الکترون در حالت پایه حفظ می‌شود. در این حالت‌ها اسپین کل با توجه به مخالف بودن جهت اسپین الکترون‌ها، صفر است. شکل ۱- ج حالت برانگیخته سه تایی را نشان می‌دهد. در این حالت اسپین الکترون برانگیخته هم جهت با اسپین الکترون پایه است و به دلیل خنثی نشدن اسپین‌ها، اسپین کل صفر نخواهد بود.



شکل ۱ - انواع حالت‌های الکترونی؛ الف) حالت یکتایی پایه، ب) حالت یکتایی برانگیخته، ج) حالت برانگیخته سه تایی

۳- مقدمه‌ای بر فوتولومینسانس

فلورسانس (Fluorescence) یکی از انواع فوتولومینسانس است که در آن اتم‌ها یا مولکول‌ها امواج الکترومغناطیس (یا همان انرژی فوتون‌ها) را جذب کرده، برانگیخته می‌شوند و در بازگشت به حالت پایه نیز، انرژی اضافی خود را در قالب فوتون از دست می‌دهند. فلورسانس اتمی شامل نشر نور از توده‌ای بخاری شکل شامل ماده به صورت اتمی است که به وسیله جذب فوتون تحریک شده است. طول موج نشر شده از ویژگی‌های مشخصه اتم مورد نظر است. در مورد فلورسانس، مدت زمانی که گونه در حالت برانگیخته است، بسیار کوتاه است و نشر نور بلافاصله بعد از برانگیختگی اتفاق می‌افتد. در صورتی که مدت زمان نشر نور بعد از برانگیختگی طولانی‌تر شود، به این نوع لومینسانس، فسفرسانس (Phosphorescence) گفته می‌شود [۷،۸]. در فسفرسانس نشر نور بین دو تراز با چندگانگی اسپین متفاوت مثلاً از حالت سه تایی به یکتایی ($T1 \rightarrow S0$) اتفاق می‌افتد. با توجه به این که تغییر اسپین مستلزم صرف زمان است، بنابراین فسفرسانس طول عمر بیشتری دارد [۹].

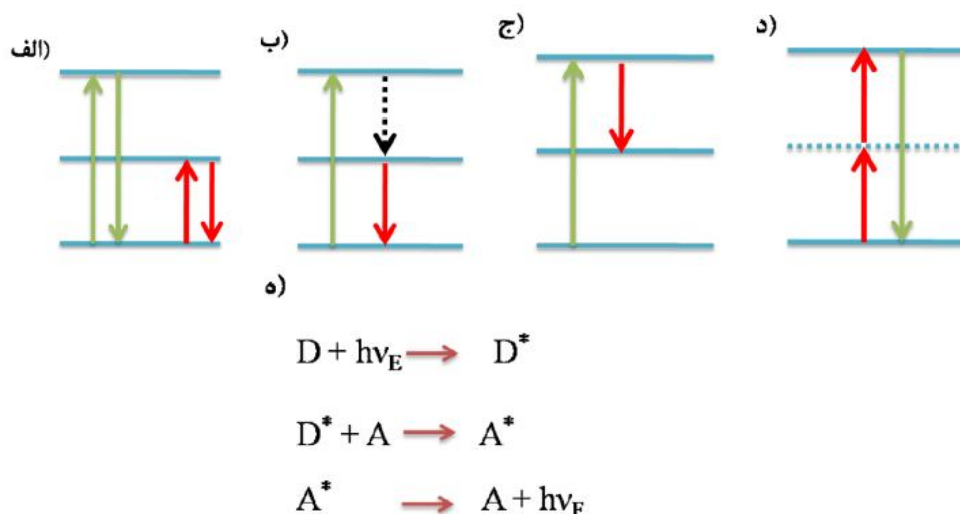
۳-۱- انواع فلوروسانس

فلورسانس به دو دسته اتمی و مولکولی تقسیم می‌شود. در فلورسانس اتمی، نشر نور از اتم‌های برانگیخته و در فلورسانس مولکولی از مولکول‌های برانگیخته صورت می‌گیرد. فلورسانس اتمی به پنج دسته تقسی بندی می‌شود: فلورسانس رزونانسی (Resonance Fluorescence)، فلورسانس خطی مستقیم (Direct-line Fluorescence)، فلورسانس خطی گام به گام (Stepwise-line Fluorescence)، فلورسانس حساس شده (Sensitized Fluorescence) و فلورسانس با فوتون‌های چندگانه (Multiphoton Fluorescence).

در فلورسانس رزونانسی، الکترون پس از نشر نور، به همان تراز اولیه‌ای باز می‌گردد که در ابتدا از آن برانگیخته شده است. از آنجا که در این حالت سطوح پایه و برانگیخته هنگام جذب و نشر فوتون یکسان است، طول موج فوتون‌های جذب و نشر شده با یکدیگر برابر است. این فرایند ساده‌ترین نوع فلورسانس است که در آن هیچ گونه انتقال انرژی درونی (هدر رفت انرژی از طریق گرمایی یا

طرق دیگر) اتفاق نمی‌افتد. در انواع دیگر فلورسانس اتمی، قبل از بازگشت الکترون از حالت برانگیخته به حالت پایه، درون اتم انتقالات انرژی صورت می‌گیرد. در فلورسانس خطی تدریجی، سطح برانگیخته درگیر در فرایند تحریک (انتقال الکترون به تراز انرژی بالاتر) و نشر (بازگشت الکترون به حالات پایه) متفاوت است (شکل ۲-ب). این به آن معنی است که در یک مرحله غیرتابشی، الکترون تهییج شده با اتلاف گرمایی مقداری از انرژی خود، به ترازهای پایین‌تر منتقل شده و از آنجا انتقال تابشی خود را به حالت پایه انجام می‌دهند. در صورتی که در فلورسانس خطی مستقیم، سطح برانگیخته درگیر در تحریک و نشر، یکسان است (شکل ۲-ج). می‌توان گفت که الکترون، بدون گذشتن از مراحل اتلاف گرمایی (غیرتابشی)، مستقیماً انتقالات تابشی خود را انجام می‌دهد، اما از آنجا که انتقالات از نوع غیررزونانسی است، بازگشت به تراز پایه اولیه صورت نمی‌گیرد.

فلورسانس با فوتون‌های چندگانه (شکل ۲-د) نتیجه برانگیختگی توسط دو یا چند فوتون با طول موج بلند و بازگشت به حالت پایه با نشر یک فوتون با طول موج کوتاه‌تر است. فلورسانس حساس شده زمانی رخ می‌دهد که یک گونه با جذب یک فوتون برانگیخته شده و انرژی خود را به مولکول دیگری (مولکول پذیرنده) منتقل می‌کند و در نهایت مولکول پذیرنده با نشر فوتون به حالت پایه باز می‌گردد (شکل ۲-ه).



شکل ۲ - الف) فلورسانس رزونانسی، ب) فلورسانس خطی تدریجی، ج) فلورسانس خطی مستقیم، د) فلورسانس با فوتون‌های چندگانه و ه) فلورسانس حساس شده (D: مولکول دهنده یا (Donor molecule) و D*: مولکول دهنده در حالت برانگیخته، A: مولکول پذیرنده یا (Acceptor molecule) و A*: مولکول پذیرنده در حالت برانگیخته، hv_E: انرژی جذب، hv_F: انرژی فلورسانس.

۲-۳- قابلیت‌های روش فلوروسانس به عنوان یک روش تجزیه کمی

در فلوروسانس مولکولی نمونه توسط یک طول موج جذبی که به آن طول موج تحریک گفته می‌شود، برانگیخته می‌شود. نشر فوتون در طول موج‌های بالاتر انجام می‌شود، که به این طول موج، طول موج فلورسانس یا نشر گفته می‌شود. شدت نور نشری حاصل از تحریک ماده با منبع نور، به طور کمی با تعداد ذرات فلوروسانس‌کننده موجود در نمونه متناسب است. یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های فلوروسانس مولکولی به عنوان یک روش تجزیه‌ای برای بررسی‌های کمی ترکیبات شیمیایی، حساسیت بسیار خوب آن است که به طور معمول دو تا سه برابر از روش‌های جذبی (Absorption Techniques) بهتر است. به وسیله این روش می‌توان در موارد خاص و تحت شرایط کنترل شده حتی یک تک مولکول (Single Molecule) را نیز بررسی کرد. مزیت دیگر این روش زیاد بودن گستره خطی (محدوده‌ای که شدت نور به صورت خطی با غلظت نمونه تجزیه‌ای تغییر می‌کند) نسبت به روش‌های

جذبی است. در مقابل، فلورسانس در برابر مزاحمت‌های محیطی نسبت به روش‌های جذبی حساس‌تر است (کارآیی آن بر اثر مزاحمت‌های محیطی بیشتر مختل می‌شود).

نتیجه‌گیری

در مقاله حاضر، پدیده لومینسانس به عنوان یک راه برای تولید انرژی نورانی به خوبی توضیح داده شده و تفاوت‌های آن با فرآیند التهاب بیان شده است. پدیده فوق بر اثر تهییج اتم یا مولکول لومینسانس‌کننده تا حد برانگیختگی و سپس آسایش نورانی گونه به وجود می‌آید. یکی از اصلی‌ترین انواع لومینسانس تحت عنوان فوتولومینسانس است که در آن ماده با انرژی نورانی (فوتونی) تهییج می‌شود. حالت‌های متفاوت برانگیختگی الکترونی و حالت‌های مختلف فوتولومینسانس (فلورسانس و فسفرسانس) توضیح داده شده است. انواع فلورسانس نیز در آخر آمده و مقدمه‌ای بر کاربردهای روش‌های تجزیه‌ای بر پایه این پدیده بیان شده است. در مقالات آینده به بحث در خصوص روش و دستگاه‌وری (Instrumentation) روش‌های تجزیه‌ای فوتولومینسانس پرداخته خواهد شد.

منابع و مراجع

1. <http://en.wikipedia.org/wiki/Chemiluminescence>
2. <http://en.wikipedia.org/wiki/Bioluminescence>
3. Bard A. J., "Electrogenerated chemiluminescence", USA: Marcel Dekker Inc, (2004).
4. Bard A. J., Faulkner L. R., "Electrochemical methods fundamentals and applications", USA: John Wiley & Sons Inc, (2001).
5. Gschneidner K. A., Bünzli J. -C. G. and Pecharsky V. K., " Handbook on the Physics And Chemistry of Rare Earths", USA: Elsevier Inc, (2005).
6. <http://en.wikipedia.org/wiki/Sonoluminescence>
7. Skoog D. A., West D. M., Holler F. J., Crouch S. R., "Fundamentals of analytical chemistry", 8th edition, Thomson learning Inc, (2004).
8. Ingle J. D., JR., Crouch S. R., "Spectrochemical analysis", USA: Prentice-Hall Inc, (1988).

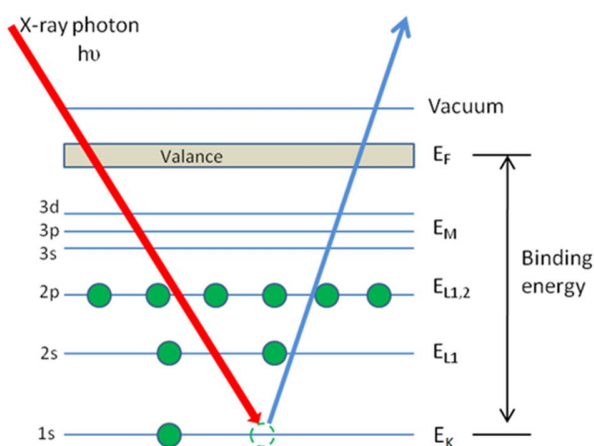
۹. محسن بهپور، مهشید گلستانه، ابراهیم هنرمند، "طیف سنجی لومینسانس"، چاپ اول. تهران: انتشارات جاودانه، جنگل، (۱۳۸۷).

طیف‌نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس (XPS)

طیف‌نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس (XPS)، روش آنالیزی برای بررسی سطح مواد از نقطه نظر آنالیز عنصری، ترکیب شیمیایی و تعیین حالت پیوندی است. در این روش، سطح نمونه با اشعه ایکس تک انرژی بمباران می‌شود و فوتوالکترون‌های پراکنده تولید شده، موفق به فرار از ماده می‌شوند. این فوتوالکترون‌ها پس از ارسال به تحلیل‌گر انرژی و تعیین انرژی جنبشی آن‌ها، به آشکارساز هدایت می‌شوند تا تعداد فوتوالکترون‌های تولیدی با انرژی جنبشی مشخص شمارش شوند. در نهایت این اطلاعات به صورت تعداد فوتوالکترون‌ها بر حسب انرژی پیوندی رسم می‌شوند. از آن جایی که انرژی فوتوالکترون‌های داخلی، مشخصه هر اتم است؛ تعیین عناصر موجود در نمونه، با اندازه‌گیری انرژی‌های جنبشی فوتوالکترون‌های خارج شده از نمونه، امکان‌پذیر است. حالت شیمیایی عناصر موجود در نمونه، از انحرافات مختصر در انرژی‌های جنبشی و غلظت‌های نسبی آن عناصر با توجه به شدت‌های فوتوالکترون‌های مربوط به هر عنصر قابل اندازه‌گیری است.

الکترون‌هایی که در مدارهای داخلی اتم‌ها قرار گرفته‌اند؛ با انرژی برابر با انرژی فوتون‌های پرتو اشعه ایکس، به هسته مقید شده‌اند. وقتی ماده جامدی انرژی برابر با انرژی اتصال یک الکترون جذب می‌کند؛ یک فوتوالکترون ساطع می‌کند که انرژی جنبشی آن وابسته به انرژی فوتون تابیده شده است؛ انرژی الکترون‌های داخلی که از اتم‌ها جدا می‌شوند، مشخصه آن اتم محسوب می‌شود. طیف‌نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس (XPS=X-ray Photoelectron Spectroscopy)، به معنای طیف‌نگاری الکترون‌های جدا شده از ماده در اثر تابش فوتون‌های اشعه ایکس است. این تکنیک در میان شیمیدان‌ها به نام (ESCA =Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) شناخته می‌شود. در این روش، فوتون‌های تک انرژی اشعه ایکس به اتم‌های ماده

برخورد می‌کنند و الکترون‌ها از سطوح مختلف انرژی ماده کنده می‌شوند. بنابراین، طیفی از الکترون‌ها با انرژی‌های گوناگون خواهیم داشت. به علت تک‌فام بودن اشعه ایکس و قرار داشتن الکترون‌ها در سطوح گسسته انرژی، انرژی الکترون‌های جدا شده نیز مقادیر گسسته‌ای دارند. الکترون‌هایی که از سطح ماده خارج می‌شوند؛ در برخوردهای متوالی بخشی از انرژی خود را از دست می‌دهند و طیف کلی این آنالیز، مجموعه‌ای از پیک‌هاست که روی یک زمینه قرار گرفته‌اند. معمولاً انرژی فوتون‌های اشعه ایکس ۱-۱,۵ کیلو الکترون ولت است. این فوتون‌ها تک انرژی نیستند و پهنای انرژی آن‌ها بین ۰,۵ تا ۱ الکترون ولت است. شکل ۱ طرح واره‌ای است که نشان می‌دهد با برخورد اشعه ایکس با انرژی کافی به سطح نمونه، الکترون از مدارهای داخلی (مدار K) خارج می‌شوند.



شکل ۱- طرح‌واره مکانیزم تولید فوتوالکترون در اثر تابش اشعه ایکس در XPS

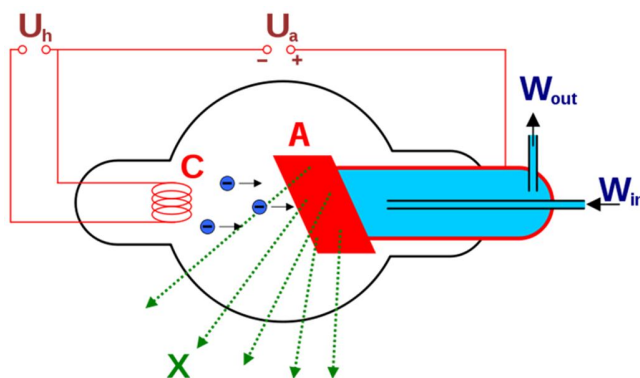
انرژی فوتوالکترون‌های خارج شده در اثر برخورد فوتون اشعه ایکس با انرژی $h\nu$ برابر با $h\nu - E_{\text{binding}} = E_{\text{kin}}$ است که E_{kin} انرژی جنبشی فوتوالکترون خروجی و E_{binding} انرژی پیوندی الکترون در مدار مربوط است. اگرچه عمق نفوذ اشعه ایکس حدود ۰,۵ میکرومتر است؛ فوتوالکترون‌های تولید شده در عمق‌های بیشتر به دلیل برهمکنش‌های متوالی انرژی خود را از دست می‌دهند و فقط فوتوالکترون‌هایی که تا ۵۰ آنگسترومی سطح نمونه تولید شده‌اند؛ شانس خروج از نمونه را پیدا می‌کنند؛ اگرچه این فوتوالکترون‌ها نیز در برخوردها، مقداری از انرژی خود را از دست داده‌اند. پس می‌توان گفت که پیک‌ها در آنالیز XPS فقط حاوی اطلاعاتی از حدود ۱۰ لایه سطحی‌اند و بنابراین از موقعیت و شکل آن‌ها می‌توان اطلاعات دقیقی از سطح نمونه به دست آورد. علاوه بر اندازه‌گیری طیف انرژی فوتوالکترون، به دو گونه دیگر نیز می‌توان از آنالیز XPS اطلاعات به دست آورد. (۱) آنالیز زاویه‌ای که در آن طیف جامدهای بلوری در زاویه‌های مختلف اندازه‌گیری می‌شود و (۲) بررسی قطبش اسپینی الکترون. گرچه این نوع تحلیل‌ها کم و بیش مورد استفاده قرار گرفته‌اند اما معمولاً منظور از طیف‌نگاری فوتوالکترون اشعه ایکس، همان اندازه‌گیری طیف انرژی فوتوالکترون‌هاست که به تنهایی اطلاعات وسیعی در مورد سطح مواد می‌دهد. از طرفی انرژی فوتوالکترون‌ها به حالت پیوند اتمی که از آن ساطع شده‌اند؛ بستگی دارد که حالت‌های پیوندی مانند حالت‌های اکسیدی عناصر قابل تشخیص است. بنابراین، با استفاده از XPS می‌توان اطلاعاتی در مورد نوع اتم‌ها، میزان آن‌ها و این که اتم‌ها در چه حالت شیمیایی قرار دارند؛ به دست آورد. اگرچه این تکنیک برای تعیین ترکیبات شیمیایی و حالت پیوندی لایه‌های نزدیک سطح نمونه نیز مناسب است اما از آن جایی که پرتو ایکس منطقه وسیعی را می‌پوشاند، قدرت تفکیک جانبی مناسبی ندارد.

۲- اجزای تشکیل دهنده طیف‌نگار فوتوالکترونی اشعه ایکس

در این بخش، قسمت‌های مختلف دستگاه طیف‌نگار فوتوالکترونی اشعه ایکس توضیح داده می‌شود که شامل منبع تولید اشعه ایکس، تحلیلگر انرژی و آشکارساز است.

۲-۱- منابع اشعه ایکس

اشعه ایکس با بمباران یک جامد به وسیله الکترون‌هایی با انرژی ۵-۴ کیلو الکترون ولت تولید می‌شود. تولید اشعه ایکس، بر اساس مکانیزم تابشی ترمزی باعث تابش طیف پیوسته‌ای از فوتون‌های اشعه ایکس می‌شود. اشعه ایکس مشخصه نیز در اثر کنده شدن یک الکترون از لایه‌های پایین اتم و پر شدن آن به وسیله الکترون‌های لایه‌های بالاتر تولید می‌شود. اشعه ایکس مشخصه نسبت به طیف پیوسته معمولاً شدت بیشتری دارد و تقریباً تک‌فام است. به طور کلی اشعه ایکس پس از خروج از لوله پدیدآورنده و پراش از یک بلور، به صورت تک طول موج به سطح نمونه می‌تابد و الکترون مدار داخلی اتم‌های نمونه را جدا می‌کند و به داخل طیف‌نگار الکترونی هدایت می‌کند. شکل ۲ طرح‌واره‌ای از چگونگی تولید اشعه ایکس است که الکترون‌ها (دایره‌های آبی با بار منفی) از منبع تولید الکترون (کاتد) که با حرف C نشان داده شده است؛ گسیل می‌شوند و به آند (A) که معمولاً آلومینیوم و منیزیم است و گاهی از سدیم و سیلیکون نیز استفاده می‌شود، برخورد می‌کنند.



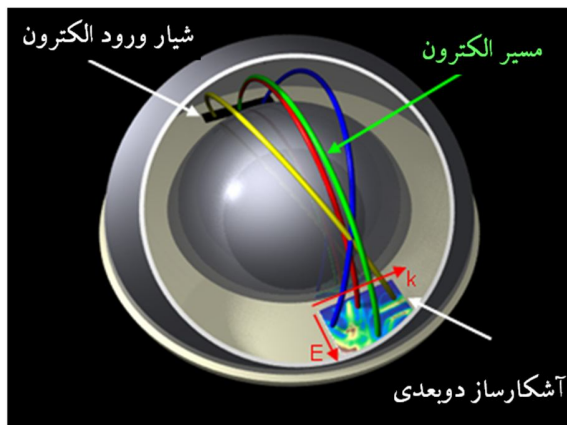
شکل ۲- طرح‌واره تولید اشعه ایکس α

در همه این مواد، پیک $k\alpha$ و $k\alpha$ (اشعه ایکس مشخصه ناشی از سقوط الکترون‌ها به لایه k) بر هم منطبق‌اند و به صورت $k\alpha$ نمایش داده می‌شوند که انرژی آن‌ها برای الف ($k\alpha$ Al، ب ($k\alpha$ Mg، ج ($k\alpha$ Na، د ($k\alpha$ Si، به ترتیب برابر با ۱۰۴۱،۰، ۱۲۵۳،۶، ۱۰۴۱،۰ و ۱۷۳۹،۵ الکترون ولت است. محفظه پیرامون این مجموعه نیز معمولاً از جنس آلومینیوم است تا مانع از خروج الکترون‌ها شود، در حالی که این محفظه اشعه ایکس را به خوبی از خود عبور می‌دهد.

۲-۲- تحلیلگر انرژی

یک تحلیلگر انرژی، الکترون‌ها را بر اساس انرژی آن‌ها با قدرت تفکیک مناسب ($\Delta E/E \cong 0.01\%$) جدا می‌کند یعنی یک تحلیلگر انرژی مانند فیلتری عمل می‌کند که فقط الکترون‌ها با انرژی خاص را از خود عبور می‌دهد. با افزایش تعداد الکترون‌های تحلیل شده، میزان حساسیت نیز افزایش می‌یابد. از آن جایی که تفکیک انرژی‌ها در میدان الکتریکی انجام می‌شود؛ یک تحلیلگر خوب تحلیلگری است که کمترین حساسیت را به میدان‌های خارجی مانند میدان مغناطیسی زمین یا سایر میدان‌های مغناطیسی موجود در آزمایشگاه داشته باشد. معمولاً تحلیلگرهای انرژی مانند (CHA=Concentric Hemispherical Analyzer) و (CMA=Cylindrical Mirror Analyzer) در XPS استفاده می‌شود. شکل ۳ تحلیلگر CHA را نشان می‌دهد که متشکل از دو نیم‌کره هم مرکز است که با استفاده از لنزهای الکتروستاتیکی باریکه الکترونی به داخل آن هدایت می‌شود. با اعمال پتانسیل مثبت و منفی به ترتیب به سطح پایینی و بالایی نیم کره‌ها و تولید میدان الکتریکی، الکترون‌ها با انرژی‌های جنبشی متفاوت، مسیرهای

حرکت مختلفی خواهند داشت که الکترون‌ها با انرژی کمتر مسیر کوتاه‌تر و الکترون‌ها با انرژی بیشتر مسیر بلندتری را طی می‌کنند، به گونه‌ای که با دیواره نیم کره‌ها برخورد نداشته باشند، که به این ترتیب قبل از رسیدن به آشکارساز، مقدار انرژی هر فوتوالکترون بر اساس شدت میدان الکتروستاتیکی اعمالی برای گذر از مسیر نیم کره، محاسبه می‌شود و فوتوالکترون‌ها از نظر انرژی تفکیک می‌شوند.



شکل ۳- تحلیلگر نیم کره ای هم مرکز (CHA). الکترون‌هایی که مسیر قرمز و سبز را می‌پیمایند تکانه یکسان و انرژی‌های متفاوتی دارند. محور k نماد تکانه و محور E نماد انرژی است.

۳-۲- آشکارساز

الکترون‌هایی که از تحلیلگر انرژی عبور می‌کنند، در نهایت به آشکارساز برخورد می‌کنند. به علت تعداد کم الکترون‌ها، برای تقویت و افزایش تعداد آن‌ها، از تقویت‌کننده‌ها (ضرب‌کننده‌ها) استفاده می‌شود. یک نوع از ضرب‌کننده‌ها، فوتوضرب‌کننده‌های (Photo Multiplier) معمولی است که به صورت صفحه‌های متوالی یا به صورت شیپوری ساخته می‌شود. هر الکترون پس از برخورد، چند الکترون تولید می‌کند و هر یک از الکترون‌های تولید شده نیز به نوبه خود الکترون‌های بیشتری را تولید می‌کنند و به این ترتیب جریان قابل ملاحظه‌ای از الکترون‌ها ایجاد می‌شود. گاهی نیز برای شمارش الکترون‌ها، صفحات فلئورسان استفاده می‌شود که برخورد الکترون‌ها را به تابش نور تبدیل می‌کند و یک دوربین در پشت این صفحات، تعداد الکترون‌ها را در هر انرژی ثبت می‌کند.

۳- آماده‌سازی نمونه

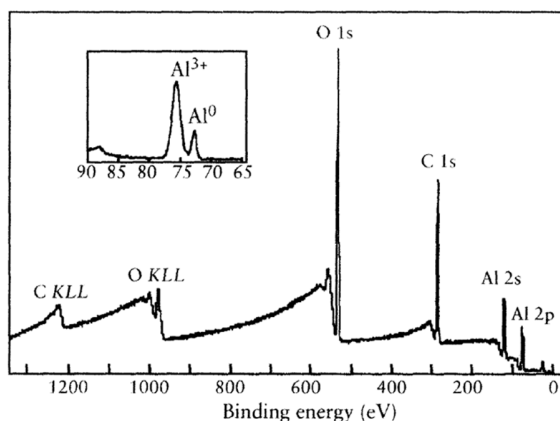
مقدار نمونه مورد نیاز در حدود ۱ میلی گرم است و موقعیت قرار گرفتن نمونه در نزدیکی ورودی تحلیلگر انرژی است تا الکترون‌های خروجی از سطح، در ابتدای ورود به تحلیلگر در اثر اعمال میدان الکتریکی به درون نیم کره الکتروستاتیکی جمع شوند و پیش از رسیدن به آشکارساز از نظر مقدار انرژی تفکیک شوند.

کمینه فشار مورد نیاز برای آنالیز XPS، حدود 10^{-4} تور است که در این فشار پویش آزاد میانگین برای الکترون‌ها حدود ۱ متر است و الکترون‌ها تقریباً بدون برخورد با یکدیگر آنالیز می‌شوند اما در این فشار سطح به سرعت با لایه‌ای از مولکول‌های آب و مولکول‌های دیگر پوشیده می‌شود و این آنالیز سطح را مشکل می‌سازد. بنابراین استفاده از خلأ بسیار بالا (Ultra High Vacuum UHV) نیاز است. نمونه‌ها می‌توانند جامد، مایع و گاز باشند که در تمامی آن‌ها مشکل بردار شدن نمونه بر اثر خروج فوتوالکترون وجود دارد. در بعضی موارد می‌توان با پرتاب الکترون، بار مثبت نمونه را جبران کرد. اما این کار می‌تواند منجر به بردار شدن نمونه به صورت منفی نیز شود. در مواد جامد با اتصال مناسب نمونه به زمین می‌توان بر مشکل بردار شدن نمونه فائق آمد. روش دیگر نیز بمباران یونی سطح نمونه است. در مواد گازی شکل و مایعات، گاز و مایع در یک محفظه قرار دارند و اشعه ایکس از یک پنجره شفاف در برابر اشعه ایکس، به آن می‌تابد. برای خروج الکترون، سوراخ بسیار کوچکی تعبیه شده است و فشار داخل محفظه برای گازها بین ۱ تا 10^{-2} تور است. مشکلی که در آنالیز مواد مایع وجود دارد فشار بخار نسبتاً بالای مایعات است که نیاز

به پمپ کردن چند مرحله‌ای است. اما در عمل بیشتر نمونه‌ها جامدند که می‌توانند به صورت پودری یا غیرپودری باشند. در مورد نمونه‌های پودری، می‌توان آن‌ها را تحت فشار به صورت قرص درست کرد یا بر روی یک سطح آغشته به یک ماده چسبیده (مانند چسب کربن) ثابت نگه داشت. تکنیک XPS جز روش‌های غیرمخرب محسوب می‌شود که آسیبی به نمونه وارد نمی‌کند و برای آنالیز مواد مختلف از مواد بیولوژیکی تا متالورژیکی قابل استفاده است. در دستگاه XPS امکان بمباران سطح نمونه و لایه‌برداری به کمک تاباندن پرتوی از یون‌های یک گاز مثل آرگون وجود دارد. در این حالت با لایه‌برداری از سطح، آنالیز در عمق نمونه انجام پذیر خواهد شد و تغییر ترکیب شیمیایی از سطح به عمق را می‌توان بررسی کرد.

۴- طیف فوتوالکترون اشعه ایکس

الگو یا طیفی که به وسیله قسمت ثبت کننده دستگاه رسم می‌شود، تغییر شدت (تعداد فوتوالکترون) بر حسب انرژی جنبشی یا انرژی پیوندی است که در آن پیک‌های مربوط به حضور فوتوالکترون‌هایی که انرژی ویژه دارند؛ مشاهده می‌شود. شکل ۴، طیف فوتوالکترون اشعه ایکس سطح آلومینیوم را نشان می‌دهد که با فوتون‌های ۱۴۸۷ الکترون ولت بمباران شده است.



شکل ۴- طیف XPS ضبط شده با تابش تکفام Al K α به فویل آلومینیومی اکسید شده

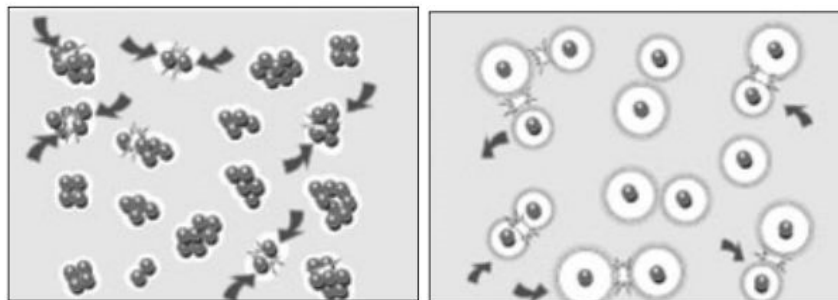
همان طور که دیده می‌شود علاوه بر پیک‌های آلومینیوم، پیک‌های متعلق به کربن و اکسیژن نیز مشاهده می‌شود. از آن جایی که کربن بسیار سطحی است و الکترون‌های آزاد شده از آن به سادگی از سطح جامد فرار می‌کنند؛ پیک کربن ساده و بدون ساختار است. در آنالیز XPS، پیک‌های اوزه نیز ظاهر می‌شوند (اتمی که در اثر تابش اشعه ایکس یا تابش الکترون‌های پراانرژی، الکترون لایه داخلی آن از قید هسته جدا شده است، تمایل دارد تا به حالت پایدارتری برسد. بنابراین، الکترون از لایه‌های بالاتر اتم به این لایه داخلی منتقل می‌شود و همراه با این انتقال، انرژی آزاد می‌شود که می‌تواند الکترون‌های بیرونی را از قید اتم رها کند. این الکترون و پیکی که نماینده انرژی آن است را اوزه نامند) که اگرچه حاوی اطلاعات زیادی هستند اما ممکن است که با پیک‌های XPS، اشتباه گرفته شوند که برای تمایز آن‌ها از یکدیگر می‌توان انرژی فوتون فرودی را تغییر داد؛ با تغییر انرژی فوتون فرودی، محل پیک اوزه تغییر نمی‌کند اما محل پیک XPS جابه‌جا می‌شود؛ از نظر عملی این کار میسر نیست بنابراین مناسب‌ترین کار برای تمایز این دو نوع پیک، مقایسه موقعیت پیک‌ها با موقعیت استاندارد آن‌هاست. در طیف نشان داده شده پیک‌های آلومینیوم مربوط به لایه‌های 2s و 2p نیز دیده می‌شوند. پیک‌های بسیار کوچکی پشت این پیک‌ها در انرژی‌های کمتر وجود دارد که ناشی از جذب انرژی به وسیله پلاسمون‌هاست که انرژی آن‌ها حدود چند الکترون ولت است. در کنار پیک‌های Al (2s) و Al (2p)، پیک‌های کوچکی وجود دارند که مربوط به آلومینیوم اکسید شده است که موقعیت مربوط به Al⁺ و Al³⁺ در داخل شکل ۴ مشاهده می‌شود. انرژی پیوندی مدارهای داخلی یک اتم بستگی به محیط شیمیایی اطراف آن یا پیوند اتمی دارد. در کنار آنالیز سطح و آنالیز عنصری مواد به کمک XPS، با استفاده از اثر جابه‌جایی شیمیایی می‌توان اطلاعاتی در مورد محیط شیمیایی اطراف اتم به دست آورد. مقدار جابه‌جایی شیمیایی در مواد گوناگون متفاوت است و می‌تواند از ۰.۵-۱۵ الکترون ولت تغییر کند.

1. Watts, J. F., Wolstenholme, J. "An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES", 2nd Edition, New York, Wiley (2003).
2. Crist, B.V. "Handbooks of Monochromatic XPS Spectra", USA, published by XPS International LLC (2004) .

زنامتر و کاربردهای آن

- مقدمه

پتانسیل زتا برای درک و کنترل خواص سوسپانسیون‌های کلوئیدی بسیار حائز اهمیت است. عموماً می‌توان خصوصیات یک سوسپانسیون را با درک چگونگی برهم‌کنش کلوئیدها با یکدیگر شناسایی کرد. در برخی موارد لازم است برای جدا نگه داشتن ذرات از یکدیگر و ممانعت از تجمع آن‌ها، دافعه بین ذرات به حداکثر مقدار ممکن برسد، گاهی نیز هدفی کاملاً متفاوت دنبال می‌شود و با حذف یا کاهش نیروهای دافعه، تشکیل توده‌های بزرگ، تسریع شده و عمل صاف شدن آسان‌تر می‌شود (شکل‌های ۱ و ۲). لازم به ذکر است با ایجاد تغییر در تعادل بین نیروهای دافعه و جاذبه بین ذرات، می‌توان ویسکوزیته محلول را تغییر داده و آن را تعدیل کرد.



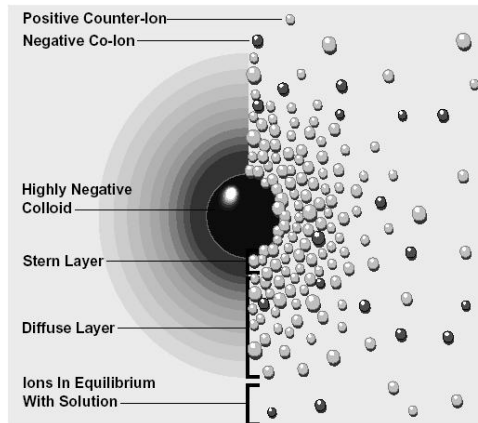
شکل ۱- نیروهای دافعه بین ذرات

شکل ۲- نیروهای جاذبه بین ذرات

به دلیل اندازه بسیار کوچک کلوئید، نیروهای سطحی در مرز بین ذره و مایع بسیار مهم هستند. یکی از مهم‌ترین اثرات سطحی، الکتروسینتیک است ذرات کلوئید بار الکتریکی یکسانی داشته لذا نیروی دافعه الکتروستاتیک بین دو ذره مجاور ایجاد می‌شود. اگر بار به اندازه کافی بزرگ باشد، کلوئیدها به صورت جدا از هم و پراکنده در سوسپانسیون باقی می‌مانند. کاهش یا حذف این بارها اثر معکوس دارد. بنابراین ذرات کلوئیدی به راحتی تجمع کرده و از سوسپانسیون خارج می‌شوند. این تجمع باعث تغییر در خواص سوسپانسیون نیز می‌شود. بار الکتریکی ذرات با ایجاد تغییر در مایع سوسپانسیون قابل کنترل است. این تغییر و تعدیل شامل کاهش یا افزایش pH، تغییر در گونه‌های یونی درون محلول و استفاده از یک گونه فعال سطحی که به طور مستقیم به ذرات کلوئیدی اتصال یافته و خواص آن‌ها را دستخوش تغییر می‌کند، است.

۲- لایه مضاعف (Double layer)

جدایش بار در فصل مشترک بین دو فاز، لایه مضاعف الکتریکی نامیده می‌شود. این دو فاز در حالت ایده‌آل، دو منطقه با بارهای مخالف هستند. برای به تصویر در آوردن محیط یونی در نزدیکی یک کلوئید باردار و توضیح چگونگی عمل نیروهای دافعه الکتریکی، از مدل لایه مضاعف استفاده می‌شود. می‌توان این مدل را به صورت لایه‌های متوالی از یون‌ها در اطراف یک کلوئید با بار منفی تصور کرد. ابتدا تأثیر کلوئید بر روی یون‌های مثبت (یون‌های با بار مخالف یا Counter-ion) مورد توجه قرار می‌گیرد. در این حالت، نیروی جاذبه از طرف کلوئید با بار منفی، باعث جذب یون‌های مثبت و تشکیل یک لایه در اطراف سطح کلوئید می‌شود. این لایه با بار مخالف، لایه استرن نامیده می‌شود. سپس یون‌های مثبت اضافی باز هم به وسیله کلوئید جذب شده ولی به وسیله لایه استرن (Stern layer) و سایر یون‌های مثبت که سعی در نزدیک شدن به کلوئید را دارند، دفع می‌شوند. این تعادل دینامیکی منجر به تشکیل لایه نفوذی (Diffused layer) یون‌های با بار مخالف می‌شود (شکل ۳).

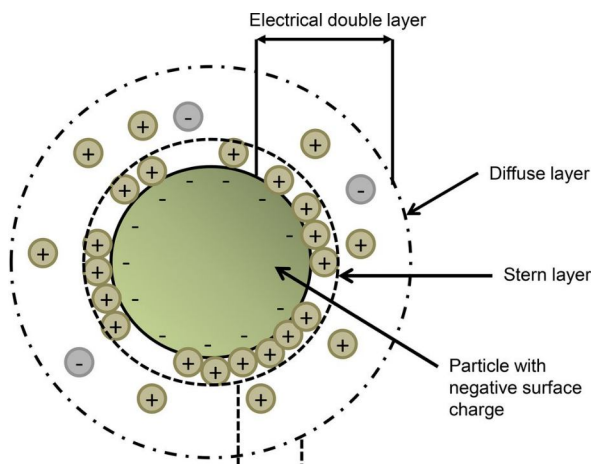


شکل ۳- نمایش ساختار لایه مضاعف تغییر چگالی بار اطراف کلئوئید در سمت چپ و توزیع یون‌های منفی و مثبت اطراف کلئوئید باردار در سمت راست.

غلظت بالای یون‌های موجود در نزدیکی سطح به تدریج و با دور شدن از سطح کلئوئید، کاهش یافته و این عمل تا ایجاد تعادل با یون‌های با بار مخالف در محلول ادامه می‌یابد. به طور مشابه و به دلیل نیروی دافعه کلئوئید منفی، کاهش غلظت یون‌های منفی نیز در نزدیکی سطح ایجاد شده و غلظت این یون‌ها با افزایش فاصله زیاد می‌شود. لایه نفوذ به عنوان یک محیط باردار در اطراف ذره مجسم می‌شود. چگالی بار در هر نقطه از سطح برابر با اختلاف بین غلظت یون‌های مثبت و منفی در آن نقطه است. چگالی بار در نزدیکی کلئوئید دارای بیشترین مقدار بوده و با افزایش فاصله به صورت تدریجی حذف می‌شود که در این منطقه غلظت یون‌های مثبت و منفی تقریباً با هم برابر می‌شود. لایه استرن مربوط به یون‌های با بار مخالف و اتمسفر باردار در لایه نفوذ به نام لایه مضاعف نامیده می‌شوند. ضخامت این لایه به نوع و غلظت یون‌های محلول بستگی دارد.

۳- پتانسیل زتا

اکثر مایعات، حاوی کاتیون‌ها و آنیون‌ها یعنی اتم‌های با بارهای مثبت و منفی هستند. موقعی که ذرات باردار در یک مایع معلق شوند، یون‌های با بار مخالف به سمت ذرات معلق جذب می‌شوند. یعنی نمونه با بار منفی، یون‌های مثبت را از مایع به سمت خود جذب کرده و برعکس نمونه با بار مثبت، یون‌های منفی را از مایع به سمت خود جذب می‌کند. یون‌های نزدیک سطح ذره، شدیداً جذب شده در حالی که یون‌های دورتر، پیوند سستی خواهند داشت که لایه نفوذ نامیده می‌شود (شکل ۴).



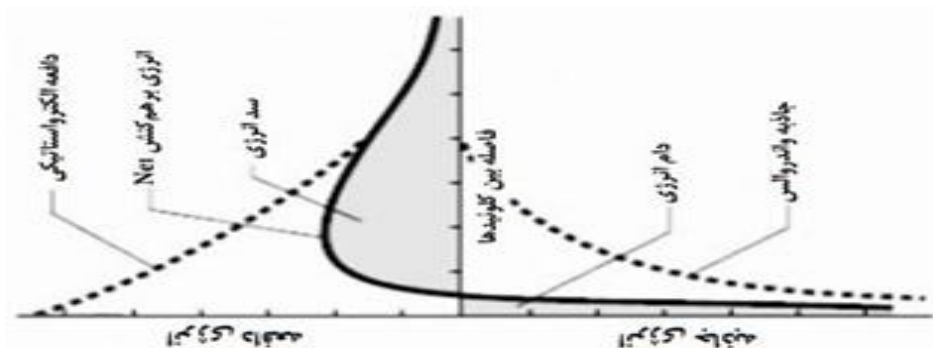
شکل ۴. وجود نواحی مختلف اطراف یک ذره باردار

درون لایه نفوذ، مرزی وجود دارد که یون‌های درون این مرز با حرکت ذره در مایع، حرکت خواهند کرد و اما یون‌های بیرون مرز، ساکن باقی می‌مانند. این مرز صفحه لغزش (Slipping plane) نامیده می‌شود. از طرفی، پتانسیلی که بین سطح ذره و مایع وجود دارد، با فاصله از سطح ذره تغییر می‌کند. این پتانسیل در صفحه لغزش، پتانسیل زتا نامیده می‌شود. لایه مضاعف، جهت خنثی کردن بار کلئوئید باردار تشکیل می‌شود. در عوض، باعث ایجاد یک پتانسیل الکتروستاتیکی بین سطح کلئوئید و هر نقطه از توده مایع می‌شود. این اختلاف ولتاژ در حد چند میلی‌ولت بوده و به عنوان پتانسیل سطح شناخته می‌شود. پتانسیل ψ به عنوان پتانسیل سطحی نیز نامیده می‌شود؛ بزرگی پتانسیل سطح، وابسته به بار سطح و ضخامت لایه مضاعف است.

۱-۳- پتانسیل زتا و پایداری کلئوئیدی

پایداری سل‌های کلئوئیدی، بر طبق تئوری DLVO و براساس تعادل بین نیروهای جاذبه و دافعه تعیین می‌شود. این تئوری یک توضیح کلاسیک برای بیان پایداری کلئوئید در یک سوسپانسیون است. به نظر می‌رسد که تعادل میان نیروهای متضاد دافعه الکتروستاتیک و جاذبه به منظور توضیح وقوع یا عدم وقوع آگلومریزاسیون سیستم‌های کلئوئیدی استفاده می‌شود. دافعه الکتروستاتیک (Urepulsion) وقتی ایجاد می‌شود که لایه‌های مضاعف دو ذره کلئوئید با هم برهم‌کنش داشته باشند. برای غلبه بر این نیرو، انرژی لازم است دافعه الکتروستاتیک نشان‌دهنده انرژی لازم جهت غلبه بر نیروی ما بین دو ذره است. این نیرو زمانی ماکزیمم است که لایه‌های مضاعف همدیگر را لمس می‌کنند. در خارج از لایه مضاعف این نیرو به صفر می‌رسد. نیروی جاذبه و اندروالس (Uattractive) حاصل نیروی بین مولکول‌های منفرد (Individual) در هر کلئوئید است، هر مولکول کلئوئید اول با تک تک مولکول‌های کلئوئید دوم؛ جاذبه و اندروالس شامل این نیروها است و نیروی کل مجموعه‌ای از همه این نیروها است. تئوری DLVO، تمایل ذرات به آگلومریزاسیون یا باقی ماندن به صورت ذرات مجزا را به وسیله برآیند منحنی‌های جاذبه و اندروالس و دافعه الکتروستاتیک نشان می‌دهد که حاصل آن منحنی انرژی برهم‌کنش کل (Utotal) است (شکل ۵).

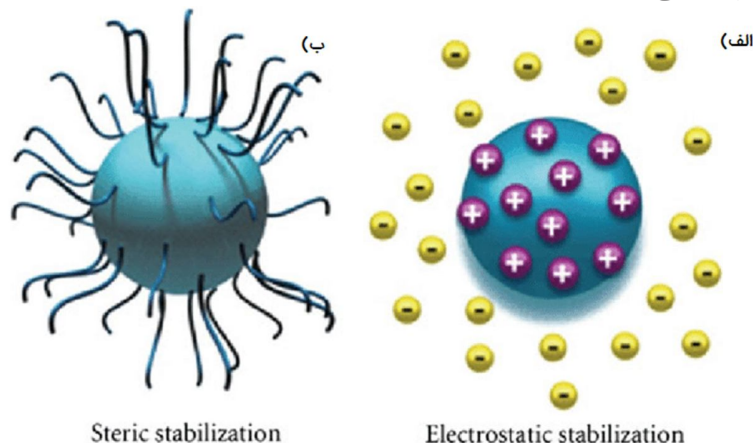
$$U_{\text{attractive}} + U_{\text{repulsion}} = U_{\text{total}}$$



شکل ۵- منحنی برهم‌کنش خالص، حاصل از تفاضل منحنی‌های جاذبه و دافعه

در هر فاصله، مقادیر کوچک‌تر از مقادیر بزرگ‌تر کم می‌شود تا انرژی کل به دست آمده و نمودار آن رسم می‌شود. اگر منحنی دارای بخش دافعه باشد، نقطه ماکزیمم انرژی دافعه، سد انرژی نامیده می‌شود که ارتفاع این سد نشان‌دهنده میزان پایداری سیستم است. بنابراین برای آگلومریزاسیون باید انرژی سینتیکی کافی (از نظر جرم و سرعت) برای غلبه بر این سد وجود داشته باشد. اگر این سد برداشته شود، برهم‌کنش کل، جاذبه است و در نتیجه ذرات آگلومره می‌شوند که از این منطقه به عنوان دام (Trapp) انرژی یاد می‌شود. اما به هر حال، به جز نیروهای دافعه و جاذبه ذکر شده، اثرات دیگری نیز وجود دارند که باید در نظر گرفته شوند. برای مثال اثر ممانعت فضایی (Steric hindrance) از این دسته است. این اثر معمولاً به وسیله جذب مواد پلیمری بر روی سطح کلئوئید ایجاد می‌شود. می‌توان تصور کرد که لایه جذب شده در اطراف هر ذره، مانند سدی از نزدیک شدن ذرات به یکدیگر و انجام عمل انعقاد جلوگیری می‌کند، برخلاف پایداری الکتروستاتیک، در این مورد نیروی دافعه با محدوده طولانی وجود

نداشته و هنگام تماس مولکول‌ها با یکدیگر، ذرات در معرض نیروهای جاذبه قرار می‌گیرند. به عبارت دیگر، برخی از پلیمرهای بلندزنجیر، چندین ذره را هم‌زمان روی سطح خود جذب کرده و باعث اتصال آن‌ها به یکدیگر می‌شود. در حالی که در حالت عادی، نیروی دافعه الکتروستاتیک باعث دفع آن‌ها به وسیله یکدیگر می‌شود. در عمل ترکیبی از دافعه الکتروستاتیک و ممانعت فضایی باعث ایجاد یک حالت پایدار می‌شود (شکل ۶).



شکل ۶- الف) پایداری الکترواستاتیک، ب) پایداری به واسطه ممانعت‌های فضایی

در بسیاری از موارد، باتوجه به هدف موردنظر، می‌توان محیط را برای کاهش یا افزایش سد انرژی تغییر داد. برای این منظور از روش‌های مختلفی مانند تغییر محیط یونی، pH و افزودن موادی با سطح فعال برای تغییر بار کلوئیدها، استفاده می‌شود. در هر مورد، اندازه‌گیری پتانسیل زتا می‌تواند شدت اثر تغییر را بر روی پایداری کل نشان دهد.

۲-۳- اندازه‌گیری پتانسیل زتا

پتانسیل زتا یک ذره را می‌توان به وسیله معادله هنری (در صورت معلوم بودن قابلیت تحرک الکتروفورتیک نمونه) به دست آورد:

$$U_e = \frac{2 \epsilon \xi f (ka)}{3 \eta}$$

که در آن U_e قابلیت تحرک الکتروفورتیک، ϵ ثابت دی‌الکتریک نمونه، ξ پتانسیل زتا و $f(ka)$ تابع هنری با استفاده از تقریب‌های هوکل و اسمولوفسکی، به ترتیب مقادیر ۱ و ۵/۱ است. پتانسیل زتا، با تلفیق تکنیک‌های اندازه‌گیری دیگر، مانند تلفیق دو روش الکتروفورز و روش LDV (Laser Doppler Velocimetry) تعیین می‌شود. این تکنیک اعمال میدان الکتریکی اندازه‌گیری می‌کند. برای این منظور یک میدان الکتریکی با قدرت مشخص، روی نمونه‌ای که لیزر از آن عبور می‌کند، به کار برده می‌شود. قابلیت تحرک الکتروفورتیک کلوئید، تعیین‌کننده سرعتی است که ذرات باردار با آن حرکت می‌کنند. این موضوع سبب القای یک جابه‌جایی فرکانس در پرتو لیزر می‌شود. با استفاده از تقریب‌های هوکل و اسمولوفسکی برای تابع هنری، ثابت دی‌الکتریک نمونه، ویسکوزیته فاز مایع و در نهایت تحرک الکتروفورتیک، پتانسیل زتا ذرات در کلویید قابل محاسبه است. برای تعیین اندازه ذرات از روش DLS (Dynamic Light Scattering) استفاده می‌شود.

۳-۳- کاربردهای پتانسیل زتا

از پتانسیل زتا می‌توان به عنوان ابزاری برای مطالعه دقیق توزیع پتانسیل در فصل مشترک استفاده کرد. این بررسی در حضور یون‌های ساده و سیستم‌های پیچیده‌تر مانند مواد فعال سطحی، یون‌های چند ظرفیتی، پلیمرها و حتی پروتئین‌ها نیز قابل انجام است. همچنین پتانسیل زتا نمونه، در تعیین تمایل ذرات درون مایع برای اتصال به یکدیگر مورد استفاده قرار می‌گیرد.

• کانی‌ها و سنگ‌های معدن

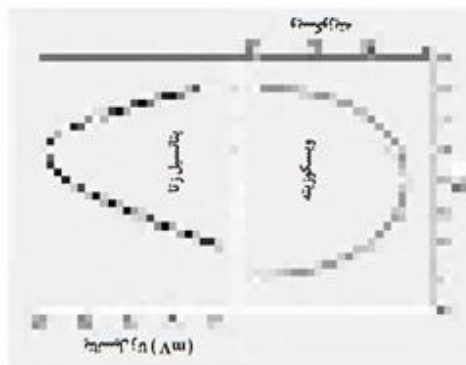
بسیاری از مواد معدنی خام نظیر سنگ معدن مس، قلع، روی و تنگستن با غربال کردن، مخلوط کردن به کمک یک جمع‌کننده (Collector) و سپس معلق کردن در آب، جدا می‌شوند. در مرحله بعدی که شناورسازی نام دارد، درون مخلوط، هوا دمیده شده و جمع‌کننده باعث چسبیدن مواد معدنی جمع‌آوری شده می‌شود که می‌توان آن را به کمک پتانسیل زتای ذرات کنترل کرد.

• رس و گل حفاری

رس به عنوان گل حفاری چاه‌های آب و چاه‌های نفت مورد استفاده قرار می‌گیرد و از نظر شیمیایی این ویژگی را دارد که در طول عمل حفار، خواص آن تغییر می‌کند. برای مراحل ابتدایی حفار، یک سوسپانسیون به شدت باردار مناسب است. در این حالت، آن‌ها به صورت کلوئیدهای جدا از هم بوده و می‌توانند در دیواره متخلخل چاه حفر شده نفوذ کرده و با مسدود کردن رخنه‌های درون خاک، یک لایه نازک نشناپذیر تولید کنند. با این عمل از هدر رفتن گل حفاری جلوگیری می‌شود. در ادامه، بار الکتریکی ذرات کاهش یافته و یک سوسپانسیون توده‌ای به وجود می‌آید که در حال حفار از انسداد در مناطق زیرین جلوگیری می‌کند.

• سرامیک

برای اطمینان از فشردگی و متراکم بودن ذرات سرامیک، پتانسیل زتای بالایی مورد نیاز است و در این حالت، نمونه دوام زیادی دارد. برای تولید ابزارآلات و وسایل سرامیکی در حجم‌های بالا از روش ریخته‌گری دوغابی استفاده می‌شود. یک سوسپانسیون رسی تهیه شده و داخل قالب‌های منفذدار ریخته می‌شود و آب را به کمک خاصیت موئینگی از ذرات رس جذب می‌کنند. هنگامی که آب کاملاً خارج شد لایه مورد نظر تشکیل می‌شود. ساختار لایه رس بستگی به درجه پراکندگی سوسپانسیون رس دارد. در روش ریخته‌گری دوغابی، سوسپانسیون‌های رسی برای قالب‌گیری باید دارای کمترین ویسکوزیته باشند تا به راحتی حباب‌های هوای داخل خود را رها کنند. شکل (۷) تأثیر pH بر روی ویسکوزیته و پتانسیل زتای توریا (ThO_3) نشان می‌دهد. بیشترین مقدار پتانسیل زتا مربوط به مقادیر کم ویسکوزیته است.



شکل ۷- تأثیر pH بر روی ویسکوزیته و پتانسیل زتای توریا

• رنگ‌ها

رنگ‌دانه‌های درون رنگ باید به اندازه کافی پراکنده و جدا از هم باشند تا رنگ عملکرد مطلوبی داشته باشد. اگر رنگ‌دانه‌ها تجمع یافته و به صورت توده در آیند، از کیفیت رنگ کاسته می‌شود. نرمی، صافی و بافت رنگ نیز بر روی درجه پراکندگی ذرات مؤثر است. اندازه‌گیری پتانسیل زتا در این مورد، می‌تواند برای کنترل کیفیت رنگ و مقدار ماده افزودنی برای بهینه‌کردن میزان پراکندگی به کار رود.

• لخته‌سازی در فرایند تصفیه آب و فاضلاب

عمل انعقاد و لخته‌سازی در تصفیه آب و فاضلاب به تغییر pH، افزایش مواد لخته‌کننده (نظیر پلیمرها) و حضور آلومنیوم کلرید یا نمک‌های با بار زیاد وابسته است. اندازه‌گیری پتانسیل زتا، با در نظر گرفتن این پارامترها، برای تصفیه بهینه فاضلاب مورد توجه

است. استفاده از پتانسیل زتا یک روش سهل و راحت برای بهینه کردن میزان ماده لخته کننده در فرایند تصفیه آب و فاضلاب است. کلوئیدها به خاطر اندازه کوچکشان به راحتی از صافی فرار می کنند. کلوئیدها دشوارترین جامدات معلق، برای جدا کردن از آب هستند. نکته کلیدی برای حذف مؤثر کلوئیدها، کاهش پتانسیل زتا با لخته کردن توسط آلوم، آهن کلرید (III) یا پلیمرها کاتیونی است. با به کارگیری مواد ذکر شده، لخته های بسیار ریز شروع به تجمع کرده و رشد می کنند. در این حالت به راحتی رسوب کرده و قابل صاف کردن هستند.

• داروها

خواص فیزیکی یک سوسپانسیون دارویی، اثر بخشی دارو را در فرد استفاده کننده تحت تأثیر قرار می دهد. یک سوسپانسیون خوب به صورت لخته در نیامده و برای مدت طولانی شکل خود را حفظ می کند. در مورد کلوئیدهای ریز، این موضوع با اضافه کردن یک گونه تعلیق کننده برای افزایش پتانسیل زتا و تولید بیشترین مقدار دافعه بین ذرات قابل دسترسی است. چنین سیستمی، با سرعت بسیار کم رسوب می کند. راه دیگر، که گاه مطلوب تر است، تولید یک سوسپانسیون لخته شده ضعیف است. ذرات لخته شده به سرعت ته نشین شده و یک توده چسبیده سست را پدید می آورند که با یک تحریک آرام به سادگی به صورت معلق در می آید. این لختگی سست و ضعیف نیاز به پتانسیل زتا در حد صفر دارد. به هر حال پتانسیل زتا دارای کاربردهای متعددی بوده و شناخت و نحوه به کارگیری و تنظیم آن، در بسیاری از صنایع مفید است. منابع و مراجع

- 1- Jennifer A. Lewis, "Colloidal Processing of Ceramics", J. Am. Ceram. Soc. , 83 [10] 2341–59 (2000)
- 2- Brinker, C. Jeffrey, "Solgel science: the physics and chemistry of solgel processing", Academic Press, 1990.
- 3- Verwey E. J. W. , Overbeek J. Th. J, "Theory of stability of liophobic colloids", Elsevier, Amsterdam- New York, 1948.
- 4- Shaw D. J, "Colloid and surface chemistry", 4th Ed. , Reed Educational and Professional Publishing Ltd. , Great Britain, 1992.
- 5- I. A. Aksay, "Microstructure Control through Colloidal Consolidation"; pp. 94–104 in Advances in Ceramics, Vol. 9, Forming of Ceramics. Edited by J. A. Mangels and G. L. Messing. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
- 6- B. V. Derjaguin and L. D. Landau, "Theory of Stability of Highly Charged Lyophobic Sols and Adhesion of Highly Charged Particles in Solutions of Electrolytes," Acta Physicochim. URSS, 14, 633–52 (1941) .
- 7- S. Asakura and F. Oosawa, "Interactions between Particles Suspended in Solutions of Macromolecules," J. Polym. Sci. , 33, 183 (1958) .
- 8- Israelachvili, J. N, "Intermolecular and Surface Forces", Academic Press: San Diego, CA, 1992
- 9- Robert J. Hunter, "Foundations of colloid science", Oxford university press, USA, 2edition, 2001.

روش های اندازه گیری میزان تخلخل و سطوح مؤثر (BET)

اندازه گیری دقیق مساحت سطح و تخلخل در بسیاری از کاربردها مانند کاتالیست ها، نانو جاذب ها، ترکیبات و افزودنی ها، مواد دارویی و صنایع غذایی و همچنین در نانو ساختارهایی نظیر نانوذرات فلزی، نانولوله ها، نانوالیاف و غیره از اهمیت بالایی برخوردار است. از بین روش های مورد استفاده در تعیین میزان تخلخل، روش BET که مبتنی بر جذب است، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این روش یک لایه کامل از مولکول های ماده جذب شونده روی سطح به وجود می آید. با دانستن ضخامت متوسط یک مولکول می توان سطحی که یک مولکول اشغال می کند را محاسبه کرد و براساس میزان ماده جذب شده، مساحت سطح کل نمونه

را اندازه‌گیری کرد. اندازه‌گیری مساحت سطح، حجم و توزیع منافذ، دارای کاربردهای متعددی در مطالعه کاتالیست‌ها، کربن فعال، مواد دارویی، سرامیک‌ها، پلیمرها، رنگ‌ها، پوشش‌ها و نانولوله‌ها است. از این روش‌های مختلفی جهت اندازه‌گیری مساحت سطح و تخلخل، مورد توجه قرار گرفته است که می‌توان به روش‌های میکروسکوپی و روش‌های مبتنی بر جذب اشاره کرد. اگر یک ماده جامد غیرقابل نفوذ بوده و شکل کاملاً پایداری داشته باشد، مساحت سطح کل آن به صورت تقریبی قابل اندازه‌گیری است. اما در مورد نمونه‌هایی با ساختار متخلخل، جهت تعیین میزان تخلخل و همچنین مساحت سطح کل آن دشواری‌هایی وجود دارد. یکی از مهم‌ترین روش‌ها جهت اندازه‌گیری دقیق مساحت کل نمونه‌های متخلخل روش BET است که بر اساس جذب برخی گونه‌های مولکولی خاص در حالت گاز روی سطح آن‌ها استوار است. با توجه به اهمیت تعیین میزان مساحت کل و تخلخل در نانومواد، ابتدا لازم است تا با مفاهیم اولیه نظیر تخلخل، اندازه تخلخل، سطح ویژه و حجم ویژه تخلخل آشنا شد.

۱-۱- مفهوم تخلخل

اکثر مواد جامد در داخل ساختار خود دارای حفراتی هستند که تحت عنوان تخلخل شناخته شده و بر اساس اندازه، نوع و شکل خود تقسیم‌بندی می‌شوند.

اندازه تخلخل

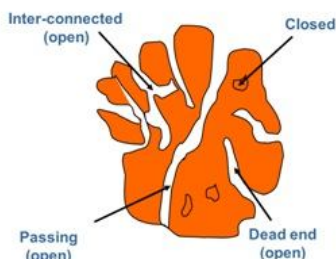
بر اساس دسته‌بندی که توسط آیوپاک (IUPAC) صورت گرفته است، ساختار محیط متخلخل با توجه به میانگین ابعاد حفره‌ها، می‌تواند حاوی حفره‌هایی کوچک‌تر از ۲ نانومتر با نام میکروحفره، حفره‌هایی بین ۲ تا ۵۰ نانومتر با نام مزوحفره و حفره‌هایی بزرگ‌تر از ۵۰ نانومتر با نام ماکروحفره باشد [۱].



شکل ۱- دسته‌بندی آیوپاک بر اساس اندازه حفره [۱].

نوع تخلخل

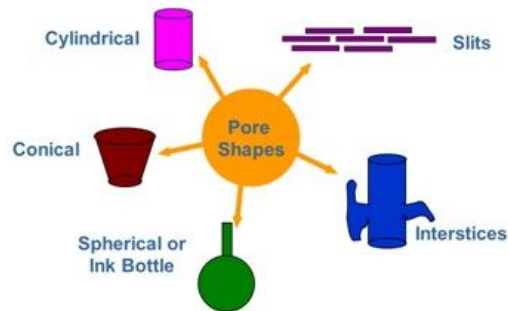
بر اساس شکل و موقعیت حفره‌ها نسبت به یکدیگر در داخل مواد متخلخل، حفره‌ها به چهار دسته زیر تقسیم می‌شوند: حفره‌های راه به در (passing pores)، حفره‌های کور (dead end pores)، حفره‌های بسته (closed pores)، حفره‌های متصل به هم (inter-connected pores). در شکل زیر به صورت شماتیک این حفره‌ها نشان داده شده‌اند.



شکل ۲- نوع تخلخل‌ها بر اساس شکل و موقعیت [۲].

شکل تخلخل

شکل تخلخل براساس هندسه آن به ۶ دسته استوانه‌ای، مخروط ناقص، لایه‌ای، قطره‌ای و چاهکی شکل طبقه‌بندی می‌شود که در شکل زیر به صورت شماتیک نشان داده شده است.



شکل ۳- شکل تخلخل براساس هندسه [۲].

۱-۲- اندازه‌گیری تخلخل

در تعریف و بررسی تخلخل سه پارامتر سطح ویژه، حجم ویژه تخلخل و درصد تخلخل مطرح می‌شود که به صورت زیر تعریف می‌شوند:

سطح ویژه

عبارت است از مساحت کل جسم متخلخل تقسیم بر جرم آن:

$$m^2/g = \frac{m^2 \text{ سطح کل}}{g \text{ جرم جسم}}$$

درصد تخلخل

عبارت است از درصد حجم مجموع حفرات تقسیم بر حجم کل جسم:

$$\% \text{ تخلخل} = \frac{\text{حجم حفرات}}{\text{حجم کل جسم (شامل حفرات)}} \times 100$$

۲- روش‌های اندازه‌گیری مبتنی بر تصویر

پس از آشنایی با مفاهیم اولیه، به معرفی روش‌های مورد نظر جهت تعیین سطح ویژه و تخلخل پرداخته می‌شود. روش‌های مختلفی جهت تعیین میزان تخلخل و سطح ویژه وجود دارد که هر یک بر اساس یک خاصیت فیزیکی خاص استوار است. در این میان می‌توان به روش‌های مبتنی بر جذب، تفرق و روش‌های تصویری اشاره کرد. در ادامه به معرفی مختصر هر یک از این روش‌ها پرداخته می‌شود.

۲-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscope)

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) یکی از ابزارهای مورد استفاده در فناوری نانو است که با کمک پرتوهای الکترونی تصاویر اجسامی به کوچکی ۱۰ نانومتر را برای مطالعه تهیه می‌کند. SEM اطلاعاتی از جمله توپوگرافی نمونه شامل خصوصیات سطح؛ مورفولوژی شامل شکل، اندازه و نحوه قرارگیری ذرات در سطح جسم؛ و ترکیب شامل اجزایی که نمونه را می‌سازند در خصوص نمونه در اختیار می‌گذارد. با توجه به موارد اشاره شده، مشاهده سطح به وسیله میکروسکوپ یک روش وقت‌گیر محسوب می‌شود.

اگر یک ماده جامد، غیرقابل نفوذ باشد، شکل پایداری دارد و مساحت سطح آن به صورت تقریبی قابل اندازه‌گیری است، ولی بسیاری از نمونه‌ها دارای ساختار متخلخل هستند و تعیین دقیق سطح و میزان تخلخل در آن‌ها با این روش ممکن نیست [۳].

۲-۲- میکروسکوپ الکترونی عبوری (Transmission Electron Microscope)

این روش به ندرت جهت اندازه‌گیری تخلخل مورد استفاده قرار می‌گیرد و در اندازه‌گیری تخلخل‌های متصل به هم محدودیت دارد. این روش تنها در مورد تعیین میزان تخلخل مواد با حفرات منظم و هم‌جهت، کارایی دارد [۲].

۳- روش‌های اندازه‌گیری مبتنی بر پراش

تفرق نوترون زاویه کوچک (Small Angle Neutron Scattering) و تفرق پرتو X زاویه کوچک (Small Angle X-ray Scattering) از جمله آنالیزهای غیرمخربی هستند که اطلاعاتی پیرامون پارامترهای ساختاری نظیر توزیع اندازه دانه (یا تخلخل)، سطح ویژه و درجه پراکندگی (degree of dispersion) در نانوبودرها، نانوکامپوزیت‌ها و سیستم‌های متخلخل در محدوده 1-100 nm ارائه می‌دهند. چون این روش‌ها قادر به آنالیز حفرات باز و حفرات بسته هستند، اندازه‌گیری تخلخل مواد با نفوذپذیری ضعیف هم از جمله کاربردهای آن‌ها به حساب می‌آید. البته وقتی SAXS جهت مواد نانومتخلخل به کار رود، دقت پایینی خواهد داشت. از جمله محدودیت‌های این دو روش می‌توان به قیمت بالا و همچنین دشواری تحلیل نتایج اشاره کرد که استفاده از آن‌ها جهت تعیین میزان تخلخل را محدود ساخته است [۲].

۴- تخلخل‌سنجی جیوه‌ای (Mercury Porosimetry)

این تکنیک یک روش بررسی تخلخل مواد مانند اندازه تخلخل‌ها، حجم تخلخل در سطح و حجم ماده و چگالی مطلق ماده است. اساس اندازه‌گیری تخلخل با این روش به این صورت است که جیوه با فشار بالا وارد تخلخل‌های نمونه شده و با اندازه‌گیری میزان فشار لازم برای مقابله با کشش سطحی مایع و ورود آن به تخلخل می‌توان اندازه تخلخل را محاسبه کرد. به کمک این روش نه تنها میزان تخلخل بلکه توزیع خلل و فرج‌ها را نیز می‌توان تعیین کرد [۴-۵].

۵- روش‌های مبتنی بر جذب

اساس کار اندازه‌گیری تخلخل و سطح در این روش‌ها بر پایه جذب سطحی ماده جذب شده است. اگر شرایط به گونه‌ای اتخاذ شود که در آن یک لایه کامل از مولکول‌های ماده جذب‌شونده روی سطح به وجود آید، با تعیین ضخامت متوسط یک مولکول، می‌توان سطحی که یک مولکول اشغال می‌کند را محاسبه کرد و بنابراین براساس میزان ماده جذب‌شده، می‌توان مساحت سطح کل نمونه را اندازه‌گیری کرد. مناسب‌ترین مواد برای این منظور، گازها یا بخار برخی از مواد هستند که ابعاد مولکولی کوچک دارند و می‌توانند به داخل منافذی با ابعاد چند ده نانومتر نفوذ کنند. از مزایای این روش‌ها می‌توان به اندازه‌گیری تخلخل‌های باز در اندازه ۰.۴-۵ nm و همچنین سهولت اندازه‌گیری و قیمت پایین آن اشاره کرد [۶].

جذب (Adsorption) بنا به تعریف عبارت است از چسبیدن اتم، یون یا مولکول‌های گاز، مایع یا جامد حل شده به سطح یک جامد که در اثر آن یک لایه از ماده جذب‌شونده (Adsorbate) بر روی سطح ماده جاذب (Adsorbent) شکل می‌گیرد. این واژه اولین بار توسط Heinrich Kayser فیزیکدان آلمانی و در سال ۱۸۸۱ بیان شد [۷].

مشابه تنش سطحی، جذب نیز ناشی از انرژی سطحی است. به طور کلی در یک حجم از جسم، اتم‌های سازنده به وسیله پیوندهای مختلف به یکدیگر مربوط هستند. اما اتم‌های واقع در سطح از آنجا که به طور کامل با اتم‌های دیگر احاطه نشده‌اند، قادرند تا مواد جذب‌شونده را جذب کنند. ماهیت دقیق این پیوند بستگی به مواد جاذب و جذب‌شونده دارد، ولی به طور کلی فرآیند جذب به دو دسته کلی جذب فیزیکی (physisorption) و جذب شیمیایی (chemisorption) تقسیم می‌شود. نیروی پیوند در جذب فیزیکی از نوع واندروالس و در جذب شیمیایی از نوع پیوند قوی کووالانسی است [۷].

با توجه به کاربرد و مزایای بالای روش‌های مبتنی بر جذب در تعیین میزان تخلخل، در ادامه به معرفی بیشتر این روش‌ها و همچنین اصول حاکم بر آن پرداخته می‌شود.

۶- تئوری جذب لانگمیر

تئوری لانگمیر توسط Irvin Langmuir در سال ۱۹۱۶ در ارتباط با جذب تک لایه‌ای مولکول‌های گاز بر روی سطح یک جامد بیان شده است که به نام خود او شناخته می‌شود [۸-۹]. این تئوری از قانون جذب فیزیکی مولکول‌های گاز روی سطح جامد به دست آمده است که فرضیات زیر در رابطه با آن لحاظ شده است:

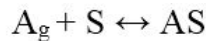
۱- سطح جسم جامد یک سطح کاملاً یکنواخت و همگن است، یعنی از یک نوع ماده تشکیل شده و مکان ترجیحی برای جذب در سطح آن وجود نداشته و تمام مکان‌ها اولویت یکسان برای جذب دارند.

۲- هر مکان بیشتر از یک مولکول جذب نمی‌کند، در چنین شرایطی یک تک لایه از مولکول‌ها بر روی سطح جسم جامد جذب خواهد شد.

۳- مولکول‌های گاز جذب شده در فاز بخار یک رفتار ایده‌آل دارند، یعنی هیچ برهمکنشی بین مولکول‌های گاز باهم و با سطح جاذب وجود ندارد.

۴- تمام مولکول‌ها با مکانیزمی مشابه هم جذب سطح می‌شوند.

باید توجه داشت که در عمل این چهار شرط به ندرت عملی شده و در واقع سطحی که جذب در آن رخ می‌دهد پر از نقایص و غیریکنواختی است، دیگر این که مولکول‌های جذب‌شونده خنثی نبوده و با یکدیگر و با سطح واکنش می‌دهند، مکانیزم جذب برای مولکول‌هایی که در ابتدای فرآیند جذب سطح می‌شوند با مولکول‌هایی که در انتها جذب می‌شوند متفاوت هستند؛ و در نهایت اینکه در عمل شرایط تشکیل تک لایه از اتم‌های جذب شده مشکل بوده و معمولاً جذب به صورت چند لایه صورت می‌گیرد. از این رو تئوری جذب BET برای شرایط جذب چند لایه جهت رفع نقص تئوری لانگمیر ارائه شد که در ادامه توضیح داده می‌شود. لانگمیر در تئوری جذب خود پیشنهاد کرد که جذب از طریق واکنش زیر انجام می‌شود:



که در آن A_g مولکول‌های گاز و S مکان‌های جذب هستند. ثابت تعادل مربوط به واکنش رفت‌وبرگشت نیز به صورت K و $K-1$ بیان می‌شود. اگر میزان سطح پر شده با θ نشان داده شود که بیانگر درصد مکان‌های جذب پر شده است، در آن صورت:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP}$$

که در این رابطه P بیانگر فشار جزئی گاز است.

محاسبه و اندازه‌گیری در شرایط آزمایشگاهی مشکل است و در عمل برای فشار گاز بسیار کم $KP \approx \theta$ و برای فشار گاز بالا $\theta \approx 1$ است.

اگر میزان حجم گاز مصرفی برای تشکیل یک لایه در شرایط استاندارد از لحاظ دما و فشار (STP) را با V_{mon} و حجم گاز جذب شده در فشار P با V نشان داده شود، میزان سطح پر شده θ برابر است با:

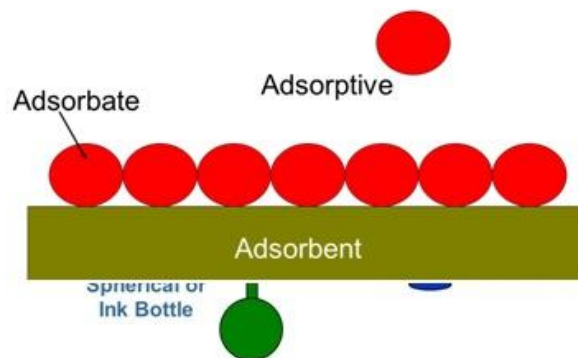
$$\theta = \frac{V}{V_{mon}}$$

که در این حالت رابطه خطی لانگمیر به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{K V_{mon} P} + \frac{1}{V_{mon}}$$

از طریق مقادیر مربوط به شیب و عرض از مبدأ خط حاصل از رابطه فوق می‌توان K و V_{mon} را به دست آورد.

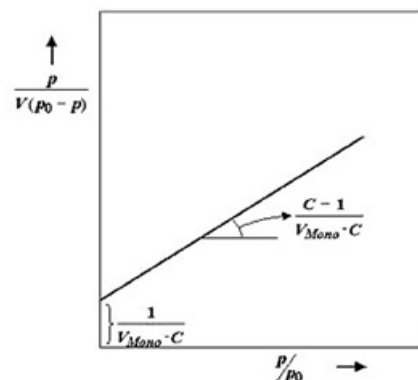
مقدار محاسبه شده V_{mon} مربوط به میزان مکان‌های پر شده توسط گاز است. به این صورت که با دانستن تعداد مولکول‌های جذب شده و دانستن سطح اشغال شده توسط هر مولکول می‌توان به راحتی سطح کل را محاسبه کرد [۸-۹].



شکل ۴- جذب تک لایه [۱۰].

۷- تئوری جذب BET

BET از حرف اول نام سه دانشمند به نام هایبرونر (Stephen Brunauer)، امت (Paul Hug Emmett) و تدر (Edward Teller) که این تئوری را در سال ۱۹۳۸ ارائه کرده بودند، گرفته شده است. این تئوری که گسترده شده تئوری لانگمیر است، بر اساس جذب چندلایه‌ای مولکول‌های گاز توسط ماده استوار است. سیستم BET بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع (۷۷ درجه کلوین) کار می‌کند. پس از قرار گرفتن سلول حاوی نمونه موردنظر در مخزن نیتروژن مایع، با افزایش تدریجی فشار گاز نیتروژن در هر مرحله میزان حجم گاز جذب شده توسط ماده محاسبه می‌شود. سپس با کاهش تدریجی فشار گاز، میزان واجذب ماده اندازه‌گیری می‌شود و در نهایت نمودار حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط ماده بر اساس فشار نسبی در دمای ثابت رسم می‌شود. نمودار BET که نمودار جذب و واجذب همدم (Adsorption/Desorption Isotherm) نیز نامیده می‌شود یک نمودار خطی است که میزان سطح مؤثر ماده از آن استخراج می‌شود.



شکل ۵- نمودار BET [۱۱].

معادله BET به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\frac{1}{\left[V_a \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right) \right]} = \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C}$$

P = فشار جزئی گاز جذب شده در حالت تعادل در دمای ۲۷۷/۴ بر حسب پاسکال

P_0 = فشار جزئی گاز جذب شده بر حسب پاسکال

V_a = حجم گاز جذب شده در شرایط استاندارد ($T=273.15K, P=1.013 \times 10^5$) بر حسب میلی لیتر

V_m = حجم گاز جذب شده در حالت استاندارد برای تولید یک تک لایه روی سطح نمونه بر حسب میلی لیتر

C = مقداری ثابت که به آنتالپی جذب گاز جذب شده روی نمونه پودری بستگی دارد

مقدار پارامتر C بر اساس رابطه زیر محاسبه می شود:

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

در این رابطه E گرمای جذب برای تشکیل تک لایه اول و E_L گرمای جذب برای ایجاد لایه دوم و لایه های بالاتر است و معادل گرمای مایع شدن گاز جذب شونده، در دیگر لایه ها است. مقدار ثابت C برای گاز نیتروژن بین ۲۰۰-۱۰۰ قرار دارد. رابطه BET در بازه ۰,۰۵ تا ۰,۵ برای به دست آوردن حجم گاز نیتروژن که به صورت تک مولکولی در شرایط استاندارد جذب سطحی شده است، از معادله زیر استفاده می شود:

$$V_m = \frac{1}{A + I}$$

$$c = 1 + \frac{A}{I}$$

I = عرض از مبدأ نمودار BET

A = شیب نمودار BET

V_m به دست آمده از رابطه بالا را روش چند نقطه ای (Multi Point BET) می نامند.

می توان طبق معادله زیر به شیوه ای ساده تر که روش تک نقطه ای (Single Point BET) نامیده می شود، V_m را به دست آورد اما دقت کمی کاهش می یابد.

$$V_m = V_a(1 - p/p^0) \quad \text{i.e.} \quad V_m = 1/\text{slope}$$

اگر فشار نسبی p/p^0 باشد، نتیجه به دست آمده از روش تک نقطه ای و روش چند نقطه ای تطابق خوبی خواهند داشت. سطح ویژه ماده (SBET) توسط معادله زیر تعریف می شود [۱۲]:

$$S = \frac{V_m N a}{m \times 22400}$$

N = عدد آووگادرو $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

a = سطح مقطع مؤثر یک مولکول جذب شده بر حسب میلی متر مربع

m = جرم نمونه تست شده بر حسب گرم

۲۲۴۰۰ = حجم اشغال شده توسط ۱ مول گاز جذب شده در حالت استاندارد بر حسب میلی لیتر

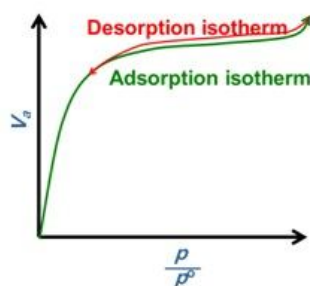
مقدار a برای گازهای مختلف در جدول زیر آمده است:

جدول ۱- گازهای مختلف در فرایند جذب [۲].

Gas	Temperature	Cross sectional area (nm ²)
N ₂	>-195.8 °C (liquid nitrogen) >-183 °C (liquid argon).	0.162
Ar	>-183 °C (liquid argon). >-195.8 °C (liquid nitrogen)	0.142
CO ₂	>-78 °C, -25 °C, 0 °C	0.195
CO	>-183 °C (liquid argon)	0.163
Kr	>-195.8 °C (liquid nitrogen)	0.205
O ₂	>-183 °C (liquid argon)	0.141
C ₄ H ₁₀	>0 °C, 25 °C	0.469

۷-۱- ایزوترم جذب

جذب معمولاً از طریق ایزوترم‌هایی بیان می‌شود که معادل میزان ماده جذب‌شونده بر روی سطح جاذب است که تابعی از میزان فشار (در مورد گازها) یا غلظت (در مورد مایعات) ماده جذب‌شونده در شرایط دمایی ثابت است. بالعکس ایزوترم واجذب به وسیله اندازه‌گیری مقدار گاز واجذب شده حاصل می‌شود. در شکل زیر به صورت شماتیک یک نمودار ایزوترم نشان داده شده است.

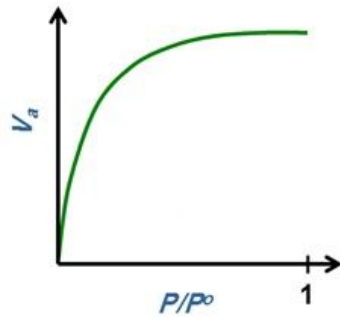


شکل ۶- ایزوترم جذب و واجذب [۱۳].

ایزوترم‌های جذب را می‌توان به شش گروه طبقه‌بندی کرد. در همه انواع ایزوترم‌های جذب، با افزایش فشار جزئی بخار ماده جذب‌شونده، مقدار ماده‌ای که جذب می‌شود افزایش می‌یابد تا زمانی که یک تک لایه روی سطح به وجود آید. افزایش فشار پس از این نقطه باعث به وجود آمدن بیش از یک لایه روی سطح می‌شود.

۷-۲- ایزوترم جذب نوع I

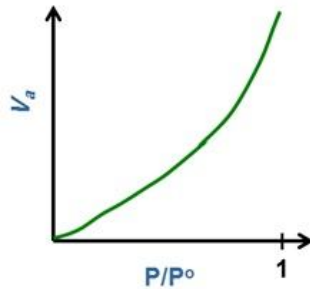
این نوع ایزوترم که اغلب با نام لانگمیر خوانده می‌شود، به ندرت در مواد غیرمتخلخل دیده می‌شود و برای ترکیباتی که دارای حفره‌های بسیار ریزی هستند ($< \text{nm}^2$)، مناسب است.



شکل ۷- ایزوترم جذب نوع 13 [I].

۷-۳- ایزوترم جذب نوع II

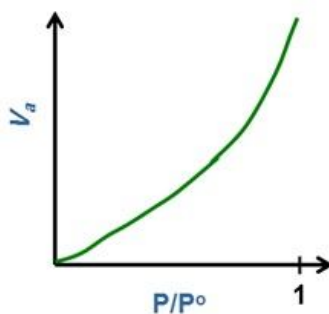
این نوع ایزوترم برای ترکیبات غیرمتخلخل قابل استفاده است. در نقطه‌ای که با حرف B مشخص شده است، تشکیل تک لایه روی سطح، کامل می‌شود.



شکل ۸- ایزوترم جذب نوع 13 [III]

۷-۴- ایزوترم جذب نوع III

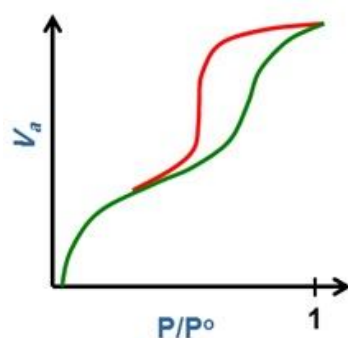
نوع نمایش داده شده در شکل زیر همواره یک خمیدگی رو به بیرون دارد و نقطه‌ای نظیر B در آن دیده نمی‌شود. این نوع ایزوترم بسیار کم مشاهده می‌شود و متعلق به سامانه‌هایی است که متخلخل نبوده و نیروی جذب در آن‌ها خیلی ضعیف است. هنگامی که سطح جذب با ماده جذب شونده مرطوب نمی‌شود، این نوع ایزوترم را می‌توان مشاهده کرد.



شکل ۹- ایزوترم جذب نوع 13 [III].

۷-۵- ایزوترم جذب نوع IV

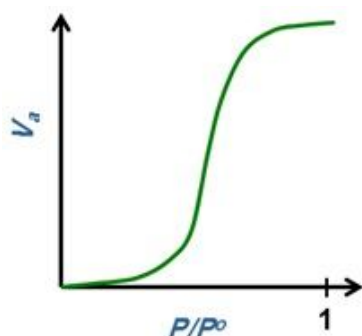
این نوع ایزوترم برای مواد متخلخل به کار برده می‌شود. در صورت کم بودن نسبت P/P^0 ، شبیه ایزوترم نوع II است ولی هنگامی که این نسبت خیلی بزرگ باشد، ماده دارای منافذ بسیار باریک و به صورت موئین است که در این حالت میزان جذب به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد و ماده جذب‌شونده روی سطح متراکم می‌شود. این نوع ایزوترم اغلب برای کاتالیست‌های صنعتی مشاهده می‌شود و منحنی مربوط برای تعیین توزیع اندازه منافذ استفاده می‌شود.



شکل ۱۰- ایزوترم جذب نوع IV [13].

۶-۷- ایزوترم جذب نوع V

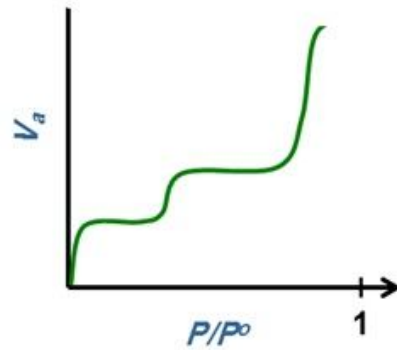
این نوع ایزوترم بسیار شبیه نوع III است، با این تفاوت که در مواد متخلخل حاوی مزوحفره دیده می‌شود و جهش منحنی در مقادیر P/P^0 بسیار بالاتر روی می‌دهد. این حالت به ندرت مشاهده می‌شود.



شکل ۱۱- ایزوترم جذب نوع V [13].

۷-۷- ایزوترم جذب نوع VI

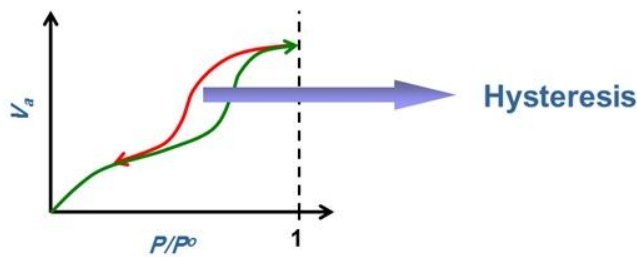
این نوع ایزوترم پله‌ای است که در مواد غیرمتخلخل با سطح کاملاً یکنواخت دیده می‌شود و شکل منحنی نشان‌دهنده جذب چندلایه روی سطح است.



شکل ۱۲- ایزوترم جذب نوع VI [13].

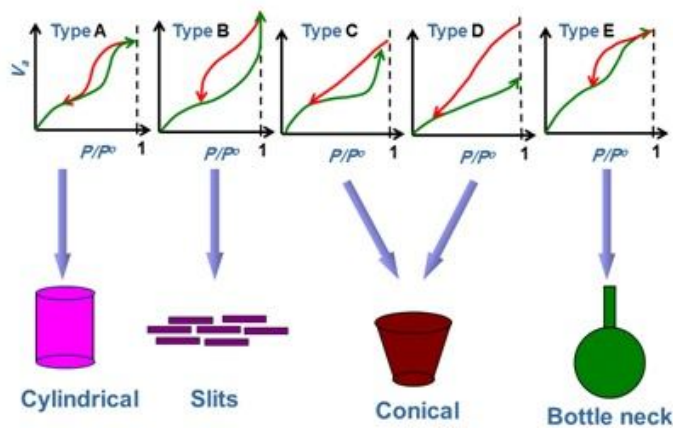
۷-۸- هیسترسیس جذب و واجذب

ایزوترم‌های نوع II، III و معمولاً برگشت‌پذیر هستند اما نوع I می‌تواند یک هیسترسیس داشته باشد. در نوع VI و VII نیز هیسترسیس دیده می‌شود.



شکل ۱۳- هیسترسیس جذب و واجذب [۱۳].

هیسترسیس نشان‌دهنده حضور مزوحفره در ماده است و با استفاده از آن می‌توان اطلاعاتی در رابطه با هندسه حفره‌ها به دست آورد. در شکل زیر ۵ نوع هیسترسیس با توجه به شکل حفره نشان داده شده است.

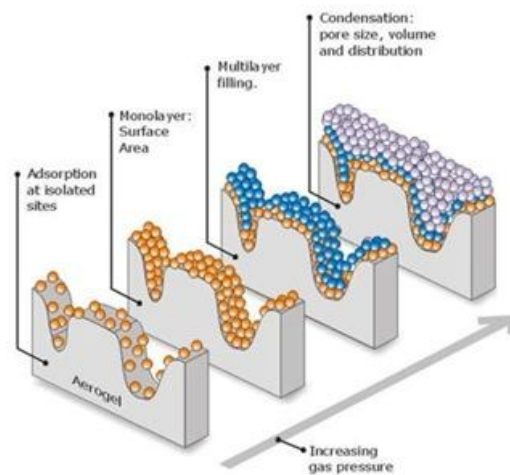


شکل ۱۴- انواع هیسترسیس با توجه به هندسه حفره [۲].

۸- آماده‌سازی نمونه

نمونه‌ها جهت آنالیز معمولاً به صورت پودر با ابعاد نانومتری بوده و این روش قادر به اندازه‌گیری ابعاد حفره $200-500$ نانومتر و سطوح ویژه حداقل 1 مترمربع برگرم است. مقدار ماده مورد نیاز به اندازه‌ای است که سطح کل آن بیش از 1 متر مربع شود. به طور معمول $1/0$ گرم از ماده جهت آنالیز استفاده شده و برای نمونه‌های با سطح کم در حدود $2/0$ گرم از ماده مورد نیاز است. آماده‌سازی نمونه‌ها شامل خشک کردن و گاززدایی بوده که برای این منظور می‌بایست نمونه‌ها در دمای 190°C - 180°C و به مدت 10 تا 15 دقیقه در خلأ حرارت داده شوند تا بخار آب، دی‌اکسید کربن یا سایر مولکول‌هایی که ممکن است حجم حفره‌های ماده را اشغال کرده باشند، حذف شوند. سپس نمونه‌ها تا دمای مایع شدن گاز نیتروژن خنک می‌شوند. البته میزان دما و زمان لازم جهت آماده‌سازی، به نوع و مشخصات نمونه بستگی دارد. در مرحله بعد، نمونه در معرض مقدار مشخصی از گاز نیتروژن قرار می‌گیرد و فرصت برقراری تعادل ایجاد می‌شود. با توجه به فشار گاز به هنگام تعادل و با استفاده از رابطه گازها، مقدار گاز جذب شده محاسبه می‌شود. این فرایند چندین بار تکرار می‌شود تا مجموعه‌ای از داده‌های مربوط به حجم گاز جذب شده در فشارهای تعادلی مختلف به دست آید. سطح مقطع مولکول گاز جذب شده (A_m) را می‌توان از چگالی مایع آن گاز تخمین زد. با شروع آزمایش، در مرحله اول، ابتدا گاز بر روی ماده جامد به صورت تک لایه می‌نشیند که در این مرحله ماده به 30% حالت اشباع می‌رسد. در مرحله دوم گازها به صورت چند لایه بر روی هم رسوب می‌کنند. همچنین بعضی از تخلخل‌ها در این مرحله شروع به پر شدن می‌کنند که در این حالت 70% حجم ماده پر شده است. در مرحله آخر گاز به طور کامل سطح ماده را پوشانده و همچنین تمامی تخلخل‌ها پر می‌شوند. در اینجا 100% ماده به حالت اشباع رسیده و پر می‌شود.

Pore filling



شکل ۱۵- شماتیکی از فرایند جذب با افزایش فشار گاز [۱۴].

در مرحله آماده‌سازی نمونه، برای محاسبه سطح ویژه جسم لازم است وزن نمونه اندازه‌گیری شود. به این منظور مراحل زیر انجام می‌گیرد:

- یکی از لوله‌های آزمایش را همراه با قفسه و چوب پنبه آن وزن کرده و وزن آن یادداشت می‌شود (W_T).
 - مقداری پودر به لوله آزمایش اضافه می‌شود و لوله آزمایش حاوی پودر وزن می‌شود (W_B).
 - لوله آزمایش بعد از گاززدایی و خنک شدن دوباره وزن می‌شود (W_C).
- وزن پودر وارد شده به سیستم از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$W_T - W_C = W_P$$

۹- روش انجام آنالیز

ابتدا سه لوله آزمایش به مدت ۱ ساعت تحت گاز نیتروژن قرار داده می‌شوند تا خشک شوند. سپس لوله‌های آزمایش از آون خارج شده و به مدت ۵ دقیقه در هوای آزاد قرار داده می‌شوند. یکی از لوله‌ها برای آنالیز و دو لوله دیگر برای کالیبره کردن فشار P . به کار برده می‌شوند. لوله آزمایش حاوی نمونه در محفظه گاززدایی قرار داده می‌شود. سپس با گذشت ۵ دقیقه و خنک شدن، نمونه از محفظه خارج می‌شود. دو لوله آزمایش دیگر با قرارگیری در دستگاه تحت گاز P . قرار می‌گیرند. محفظه‌ای که عایق شده است، از گاز نیتروژن پر می‌شود و لوله آزمایش حاوی نمونه و لوله دیگر در آن قرار داده می‌شود. سطح نیتروژن باید به طور مرتب چک شود و در صورت نیاز نیتروژن مایع اضافه شود. قبل از شروع آزمایش لازم است نوع ماده، فشار اشباع (738.52 mmHg) و نرخ خلأ به دستگاه داده شود. بعد از اتمام تست، پودر داخل لوله آزمایش خارج می‌شود. سپس لوله با آب و حمام اولتراسونیک شستشو داده شده و در آون با دمای 60°C خشک می‌شود. در شکل زیر دستگاه نشان داده شده است.



شکل ۱۶- دستگاه آنالیز تخلخل [۶].

در روش BET می‌توان از هر نوع گاز خنثی که قابلیت متراکم شدن دارد، استفاده کرد ولی برای انجام یک اندازه‌گیری قابل اطمینان، باید از گازهایی استفاده کرد که اندازه مولکول‌های آن کوچک و کروی شکل باشد و در دمای آزمایش به راحتی کنترل شود [۶].

گازهای کریپتون، آرگون و نیتروژن انتخاب‌های مناسبی برای این منظور هستند. گاز نیتروژن متداول‌ترین گاز مورد استفاده است زیرا دسترسی به آن معمولاً راحت است، در صورتی که آرگون و کریپتون گران‌قیمت هستند، همچنین میزان خلوص نیتروژن بیشتر از آرگون و کریپتون است [۶]. در مواردی که ماده حفرات ریزتری دارد از گاز آرگون استفاده می‌شود زیرا نفوذ آن بهتر است و دقت اندازه‌گیری میکروحفره‌ها افزایش می‌یابد. اگر ماده مورد آزمایش کربن فعال باشد، از گاز دی‌اکسید کربن استفاده می‌شود. آنالیز توسط گاز دی‌اکسید کربن زمان کمتری می‌برد و محدود به میکروحفره است.

۱۰- محدودیت‌های روش BET

روش BET یک تخمینی است و از این جهت که در آن فرض می‌شود جذب در لایه n م، هنگامی روی می‌دهد که لایه $n-1$ کاملاً پر شده باشد، مورد انتقاد جدی است. از این رو برای رفع این ایراد، لازم است ثابت C با توجه به برخی از پارامترهای تجربی، تصحیح شود. البته انجام این اصلاحات، میزان مساحت سطح محاسبه شده را چندان دچار تغییر نمی‌کند، زیرا هنگامی که نسبت p/p_0 در محدوده 0.05 و 0.3 قرار دارد، در بیشتر موارد، جذب چند لایه‌ای اتفاق نمی‌افتد. هنگامی که فشار نسبی p/p_0 بین 0.05 و 0.3 است، داده‌های جذب، تطابق خوبی با معادله BET نشان می‌دهند و در این هنگام معمولاً می‌توان اندازه‌گیری مساحت

سطح را با دقت انجام داد. ولی هنگامی که مقدار p/p بالاتر از حد فوق باشد، پیچیدگی‌هایی ناشی از انجام جذب در بیش از یک لایه یا انجام تراکم مشاهده می‌شود. هنگامی که نسبت p/p کمتر از حد فوق باشد، در بیشتر موارد، مقدار جذب آن قدر کم می‌شود که نمی‌توان اندازه‌گیری را با دقت انجام داد [۶].

در مواد متخلخل فقط حفره‌های راه به در اجازه عبور گاز را می‌دهند. اما روش BET سطح حفره‌های راه به در و حفره‌های بسته را اندازه‌گیری می‌کند. اگر نمونه حاوی مقادیر قابل توجهی حفره بسته باشد، روش BET مقدار سطح بیشتری اندازه‌گیری می‌کند که عملاً از مقداری از آن گاز عبور نمی‌کند. پس خطای اندازه‌گیری در این روش بالا است [۱۵]. همچنین این روش، یک روش زمان بر است و به اندازه کافی برای اندازه‌گیری سطوح کم، دقیق نیست و این تکنیک برای نمونه‌های پودری با سایز ذره میکرومتری مناسب نیست.

نتیجه‌گیری

از بین روش‌های مورد استفاده در تعیین میزان تخلخل و سطح، روش‌های مبتنی بر جذب به‌ویژه روش BET قابلیت اندازه‌گیری تخلخل‌های باز در اندازه ۴۰ تا ۵۰ نانومتر را داشته و همچنین سهولت اندازه‌گیری و قیمت پایین آن از مزایای آن محسوب می‌شود. همچنین این روش این امکان را می‌دهد که از روی نوع ایزوترم جذب حاصل، به نوع، میزان و شکل تخلخل موجود در ماده پی برد. از محدودیت‌های این روش می‌توان به زمان‌بر بودن، دقت پایین این روش برای سطوح کم و نیاز به نمونه‌های پودری اشاره کرد.

منابع و مراجع

- 1.- Sing, K. S. W. et al. "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid System", Pure & Appl. Chem. 57, 603-619(1985).
- 2.F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, "Adsorption by Powder and Porous Solids", Academic press, 1-25, (1999).
- 3.F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, "Adsorption by Powder and Porous Solids", Academic press, 1-25, (1999).
- 4.Langmuir, The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum, Journal of the American Chemical Society, Vol. 40 p 1361-1403(1918).
- 5.International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Physical Chemistry Division: Commission on Colloid and Surface Chemistry, Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units - Appendix II. Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Part II: Heterogeneous Catalysis, Pure and Applied Chemistry, Vol. 46 ,pp. 71—90(1976).
- 6.Seminar and Practical Training Short Course, "BET Surface Area Analyzer", Rice University, Houston TX, October 18-19, (2006). 11-S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309(1938).
- 7.-<http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/surface-area-bet/surface-area-bet-theory/>
- 8.S. Lowell & J. E. Shields, "Powder Surface Area and Porosity", 3rd Ed. Chapman & Hall, New York, (1991).

۹.فاطمه اهری هاشمی، سعید فتوره چیان "بررسی و مطالعه غیر مستقیم تعیین درصد تخلخل با استفاده از انواع چگالی‌ها در ساختار گرافیت"، مجله علوم و فنون مهندسی، شماره ۳۸، صفحات ۴۲-۴۸، (۱۳۸۵).

۱۰.صدیقه صادق حسنی، مجتبی نسب "اندازه‌گیری سطح فعال و حجم منافذ در نانو مواد"، ماهنامه فناوری نانو، سال دهم، اردیبهشت ۹۰، شماره ۲، پیاپی ۱۶۳.

۱۱. مهدی مشرف جوادی، محمد هادی مقیم. "مقدمه ای بر SEM و بر هم کنش پرتوی الکترونی با نمونه"

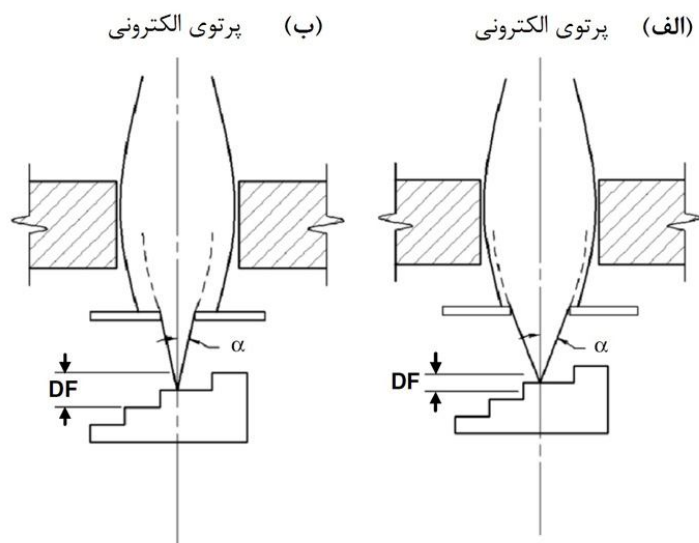
شاخص‌های کلیدی، آماده‌سازی نمونه؛ مزایا، محدودیت‌ها و کاربردها در SEM

نمونه مورد مطالعه در SEM، مانند تمامی روش‌های میکروسکوپی دیگر باید ویژگی‌هایی داشته باشد که مهم‌ترین آن‌ها ابعاد محدود و صلب بودن نمونه است. برای بررسی نمونه‌ها با میکروسکوپ SEM باید آن‌ها را آماده‌سازی کرد. رسانا بودن سطح نمونه، شرط لازم نمونه است تا بتوان آن را مورد بررسی قرار داد. به همین جهت برای نمونه‌های نارسانا، از یک پوشش نازک رسانا بر روی نمونه استفاده می‌شود. انجام مطالعات میکروسکوپی با SEM مزایای بسیاری چون عمق میدان بالا، بزرگنمایی و حد تفکیک زیاد، متنوع بودن نتایج، دستیابی به تصاویر سه بعدی و ... را به همراه دارد که باعث شده کاربردهای گسترده‌ای در علوم مختلف فیزیک، شیمی، زمین‌شناسی، کشاورزی، صنایع غذایی، پزشکی و مهندسی مواد، نساجی، عمران، مکانیک، بیوفناوری و نانوفناوری داشته باشد.

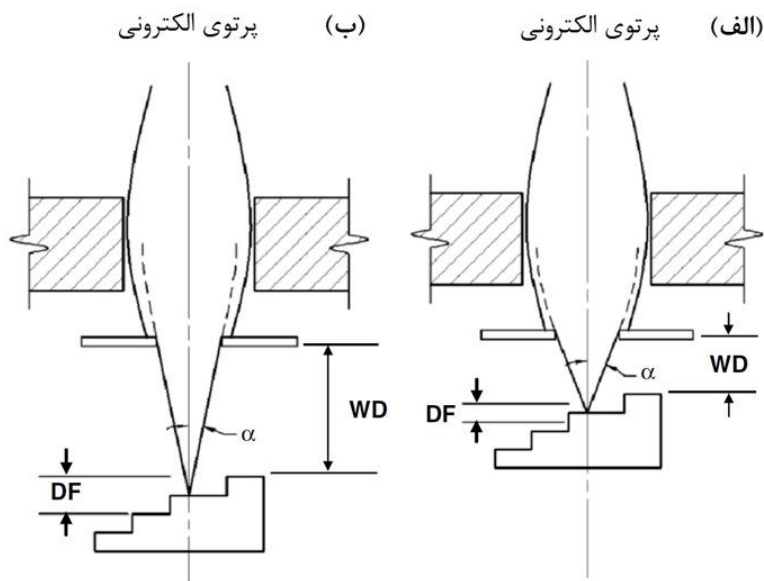
- شاخص‌های کلیدی در SEM

۱-۱- عمق میدان (Depth of Field)

عمق میدان بزرگ یکی از مزایای SEM است. عمق میدان فاصله‌ای است که می‌توان جسم را درون آن جابه‌جا کرد، بدون آن که چشم، تغییری در کیفیت تصویر آن تشخیص دهد و بتوان به طور همزمان تصویر واضحی از آن تهیه کرد. چندرسانه‌ای ۱: عمق میدان در میکروسکوپ الکترونی روبشی - عمق میدان فاصله‌ایست که اگر جسم درون آن جابه‌جا شود، چشم تغییری در کیفیت تصویر آن تشخیص ندهد، یعنی منطقه‌ای بر روی نمونه است که به طور متمرکز ظاهر می‌شود. عمق میدانی که توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داده می‌شود به دلیل زاویه واگرایی کوچک به دست آمده است. عمق میدان در SEMها، در بزرگنمایی‌های کمتر، بسیار بیشتر است. به طور مثال، عمق میدان در بزرگنمایی‌های زیر ۲۰، حدود ۲ میلی‌متر است. به علاوه، در یک بزرگنمایی ثابت، عمق میدان یک SEM بیش از ۱۰۰ برابر عمق میدان میکروسکوپ نوری است. شکل ۲ به خوبی اثر عمق میدان بالای یک SEM را در تهیه تصویر نشان می‌دهد. جهت افزایش عمق میدان می‌توان از دو روش استفاده کرد: (۱) کاهش اندازه روزنه نهایی با استفاده از روزنه‌های ریزتر (شکل ۳) و (۲) افزایش فاصله سطح نمونه با لنز نهایی که منجر به کاهش زاویه تصویرسازی می‌شود (شکل ۴) [۱]. چندرسانه‌ای ۱ نیز تأثیر کاهش اندازه روزنه نهایی بر عمق میدان را نمایش می‌دهد.



شکل ۳- اثر اندازه روزنه نهایی بر عمق میدان: روزنه کوچکتر (ب) عمق میدان بیشتری را نسبت به روزنه بزرگتر (الف) فراهم می‌کند [۳].



شکل ۴- اثر فاصله سطح نمونه با لنز نهایی بر عمق میدان: فاصله کاری کمتر (الف) عمق میدان کمتری را نسبت به فاصله کاری بزرگتر (ب) فراهم می‌کند [۳].

۲-۱- قدرت تفکیک (Resolution)

طبق تعریف، قدرت تفکیک عبارت است از حداقل فاصله دو نقطه غیرمشابه (با خصوصیت تصویری متفاوت) (Separate Features) از نمونه که به صورت دو نقطه متفاوت (قابل تشخیص) بر روی تصویر دیده می‌شود. قدرت تفکیک در میکروسکوپها با رابطه زیر بیان می‌شود:

$$r = \frac{0.61\lambda}{\mu \sin\alpha}$$

که در آن λ طول موج پرتوی تصویرساز، μ ضریب شکست محیط تصویر و α زاویه تصویرسازی است. به کمک این رابطه به خوبی می‌توان قدرت تفکیک میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی را مقایسه کرد. زاویه تصویرگیری در میکروسکوپ‌های الکترونی بسیار کمتر از میکروسکوپ‌های نوری است و از همه مهم‌تر طول موج پرتوهای الکترونی بسیار کمتر از پرتوهای نور مرئی است (طول موج فوتون‌های نور مرئی ۳۹۰ تا ۷۵۰ نانومتر و طول موج پرتوهای الکترونی رایج در میکروسکوپ‌های الکترونی کمتر از ۰.۰۶ نانومتر است. این مقدار با افزایش ولتاژ شتاب‌دهنده میکروسکوپ الکترونی کاهش پیدا می‌کند). با توجه به اثر بسیار بزرگ تفاوت طول موج پرتوهای نوری و الکترونی، اثر تغییرات ضریب شکست ناچیز خواهد بود. بنابراین قدرت تفکیک میکروسکوپ الکترونی بسیار بهتر از میکروسکوپ نوری است. لازم به ذکر است که قدرت تفکیک همواره از قطر پرتوی الکترونی ورودی بزرگ‌تر است [۱،۴،۵].

الکترون‌های ثانویه دارای حد تفکیک بسیار بالایی هستند؛ علت این ویژگی این است فضایی که الکترون‌های ثانویه از آن خارج می‌شوند، تقریباً برابر با قطر پرتوی الکترونی اولیه است. به علت حد تفکیک کوچک‌تر الکترون‌های ثانویه، در بزرگنمایی‌های بسیار بالا تنها از تصاویر الکترون‌های ثانویه استفاده می‌شود [۶].

۳-۱- بزرگنمایی (Magnification)

در میکروسکوپ‌های نوری، لنزها در مسیر پرتوهای عبور یافته یا منعکس شده از سطح نمونه قرار گرفته و با تغییر زاویه حرکت پرتو و به دنبال آن تغییر محل تقاطع پرتوها، منجر به بزرگنمایی می‌شوند. این موضوع در مورد لنز شیئی در میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نیز صادق است. اما در SEM این طور نیست. نکته بسیار مهم و جالب در رابطه با مکانیزم بزرگنمایی در SEM این است که لنزها تنها مشخصات پرتوی الکترونی اولیه را تنظیم می‌کنند و بر مشخصات پرتوهای ساطع شده از نمونه تأثیری ندارند. از این رو می‌توان گفت که لنزها در بزرگنمایی تصاویر SEM تأثیر مستقیمی ندارند. با این وجود باید به خاطر داشت که قطر و سایر مشخصات پرتوهای ساطع شده از نمونه متأثر از پرتوی الکترونی اولیه است که توسط لنزهای تعبیه شده در ستون اپتیکی آماده‌سازی شده است.

مکانیزم بزرگنمایی در میکروسکوپ الکترونی، در واقع نتیجه یک نسبت هندسی بوده و بر اساس رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$M = \frac{L_{\text{CRT-Raster}}}{L_{\text{Sample-Raster}}}$$

که در آن، بزرگنمایی عبارت است از نسبت طول خط تصویری CRT به طول خط تصویری روی نمونه (یا نسبت ضلع مربع تحت اثر پرتو (روی نمونه) به ضلع مربع CRT). با توجه به ثابت بودن مشخصات CRT به عنوان یک عامل سخت‌افزاری، با کاهش اندازه مربع تحت اثر پرتو (که به آن قاب تصویر (Frame Store) می‌گویند)، می‌توان بزرگنمایی را افزایش داد. بنابراین بزرگنمایی در SEM به وسیله جریان سیم پیچ‌های روبش X و Y مشخص می‌شود. به عنوان مثال اگر پرتوی الکترونی، سطحی به اندازه ۱۰ در ۱۰ میکرومتر مربع را روی نمونه روبش کند و تصویر روی CRT، صد در ۱۰۰ میلی‌متر مربع باشد، بزرگنمایی خطی ۱۰ هزار برابر خواهد بود. حال اگر بخواهیم بزرگنمایی خطی را به ۱۰۰ هزار برابر برسانیم، با توجه به ثابت بودن سخت‌افزاری ابعاد CRT، باید سطح روبش شده توسط پرتوی الکترونی را به مربعی با اضلاعی به اندازه ۰.۱ میکرومتر کاهش دهیم. ممکن است به جای بزرگنمایی خطی از بزرگنمایی سطح و به جای استفاده از نسبت طول‌ها از نسبت مساحت ۱ استفاده شود [۱،۷،۸].

۳-۲- خصوصیات نمونه‌های SEM

در اکثر SEMها، نمونه‌ها بر روی یک نمونه‌گیر متصل به یک پایه نصب می‌شوند و به طور مستقیم یا پس از عبور از یک محفظه میانی، وارد محفظه اصلی می‌شوند. ابعاد نمونه با توجه به ابعاد هندسی محفظه و تجهیزات سخت‌افزاری عملیات روبش و آشکارسازی محدود می‌شود. این محدودیت ابعادی از جهت X، Y و Z وجود دارد که البته میزان این محدودیت به مدل دستگاه بستگی دارد. به دلیل محدودیت ابعادی نمونه‌ها معمولاً نیاز به کوچک کردن نمونه‌های اصلی وجود دارد.

صلب بودن نمونه مورد مطالعه از دیگر خواص لازم است. جامد بودن شرط لازم برای صلب بودن است، اما شرط کافی نیست. با توجه به مکش بسیار شدیدی که در حین برقراری خلأ در محفظه وجود دارد، علاوه بر جامد بودن نمونه، خشک بودن و عدم خروج مواد فرار، رطوبت و انواع چربی از نمونه بسیار حائز اهمیت است. خروج این مواد از نمونه می‌تواند باعث آلوده شدن محفظه، منافذ و مجاری سیستم خلأ و تداخل در مسیر و پراکندگی پرتوهای الکترونی شود [۱].

۳- آماده‌سازی نمونه‌های SEM

۳-۱- تمیز کردن

هرگونه آلودگی و ماده اضافی موجود روی نمونه بر پردازش با اشعه ایکس و الکترون و حصول تصویر مناسب تأثیر می‌گذارد. این لایه‌ها و ذرات مزاحم، علایم جعلی تولید کرده و نتایج را تغییر می‌دهند. برای تمیز کردن نمونه از حلال‌های آلی چون استون، اتانول و متانول یا مخلوطی از آن‌ها استفاده می‌شود.

۳-۲- ثابت کردن نمونه

برخی از نمونه‌ها به صورت پودری یا به صورت ترد (مانند دوده) هستند. اگر این نمونه‌ها در هنگام کار با SEM در محل نمونه‌گیر محکم نشوند، صدمات جدی به دستگاه و سیستم خلأ وارد می‌کنند. نمونه‌گیری از نمونه‌های پودری باید با دقت زیادی انجام شود. نمونه‌سازی با پودر معمولاً با استفاده از چسب‌های دوطرفه انجام می‌شود. این چسب‌ها از یک طرف به سطح نمونه‌گیر واسطه و از طرف دیگر با پودر تماس داده می‌شوند. برای پراکنده‌سازی خوب پودرها می‌توان از روش اولتراسونیک استفاده کرد. نمونه‌ها در هنگام کار با میکروسکوپ باید کاملاً ثابت باشند که برای این منظور نمونه‌گیرهایی اختصاص داده شده است. اگر نتوان نمونه را در نمونه‌گیر جای داد، از انواع چسب‌های هادی مقاوم در برابر خلأ استفاده می‌شود.

۳-۳- برقراری اتصال الکتریکی

به دو علت نمونه یا حداقل سطح نمونه باید رسانای الکتریسیته باشد: (۱) عملیات روبش الکترونی انجام گیرد و امکان حرکت الکترون‌های پرتوی الکترونی روی سطح فراهم شود و (۲) پرتوهای الکترونی بازگشتی از نمونه در یک ناحیه تجمع نکنند. بدین ترتیب، باید سطح نمونه‌های SEM با نمونه‌گیر، پایه و ... یک مدار الکتریکی تشکیل دهند. پس اولاً سطح نمونه‌ها باید رسانا باشد و دوماً اتصال الکتریکی آن با نمونه‌گیر برقرار باشد. اگر رسانایی سطح نمونه به طور کامل برقرار نشود، الکترون‌ها تجمع کرده و این باعث شکسته شدن پرتوی الکترونی و تغییر مسیر الکترون‌ها می‌شود. پیامد نامطلوب این پدیده، سفید شدن قسمت‌هایی از تصویر است که در این صورت امکان تشخیص جزئیات تصویر در منطقه سفید شده وجود نخواهد داشت.

چندرسانه‌ای ۲: رسانایی نمونه در میکروسکوپ الکترونی روبشی

این پدیده شارژ سطحی الکترون (Electron Surface Charging) نام دارد. نمونه‌هایی که در مانت غیرهادی (Mount) قرار گرفته‌اند نیز باید با محل نمونه‌گیر اتصال الکتریکی برقرار کنند. این کار با اتصال چسب رسانا، از نمونه داخل مانت به سطح زیرین انجام می‌شود. چندرسانه‌ای ۲ تأثیر وجود لایه رسانا بر روی نمونه نارسانا را نمایش می‌دهد.

برای رسانا کردن سطح نمونه‌های نارسانا معمولاً از بخار فلزاتی چون طلا، نقره، پالادیم، پلاتین، اوسمیم، ایریدیم، تنگستن، کروم یا پوشش‌های کربنی استفاده می‌شود که به روش رسوب فیزیکی از فاز بخار (Physical Vapor Deposition) یا کندوپاش (Sputtering) بر سطح اعمال می‌شود. نمونه این دستگاه در شکل ۵ مشاهده می‌شود. ضخامت پوشش ایجاد شده بسیار کم است و تأثیری بر مورفولوژی سطحی نمونه ندارد. حداقل ضخامت پوشش به ناهمواری سطح بستگی داشته و از ۵ آنگستروم برای سطوح میکروسکوپی تا ۱۰۰ آنگستروم برای سطوح صاف و ۱۰۰۰ آنگستروم برای سطوح زبر و خشن متغیر است [۱،۴،۷،۹]. شکل ۶ یک عنکبوت را نشان می‌دهد که با طلا پوشش داده شده تا برای بررسی با SEM آماده شود [۷].



شکل ۵- شمایی از دستگاه کندوپاش جهت پوشش‌دهی نمونه SEM [۱۰]



شکل ۶- عنکبوت پوشش داده شده با طلا جهت بررسی با SEM [۷]

۴-۳- اچ کردن

هنگامی که از کانتراست عدد اتمی استفاده می‌شود، اچ کردن نیاز نیست چرا که اختلاف عدد اتمی خود باعث مشخص شدن فازها می‌شود. بدین صورت که فاز با عدد اتمی کمتر، تیره‌تر و فاز حاوی عناصر سنگین‌تر روشن‌تر ظاهر می‌شود. اچ کردن در هنگام استفاده از کانتراست توپوگرافی نیاز است تا بتوان پستی‌ها و بلندی‌های سطح را با اچ کردن نمایان کرد. برای این منظور می‌توان از اچ یونی یا الکترولیتی استفاده کرد [۴].

۴- کاربردها

SEM در مطالعات بسیاری از مواد نظیر فلزات، آلیاژها، مواد مغناطیسی، ابررساناها، نیمه‌رساناها، سرامیک‌ها، کامپوزیت‌ها، دوفلزی‌ها، پودرها، بلورهای یونی، پلیمرها، عایق‌ها، لاستیک‌ها و پلاستیک‌ها به کار برده می‌شود. چندرسانه‌ای ۳: میکروسکوپ الکترونی روبشی همراه با آنالیز قطبش (SEMPA) - یکی از کاربردهای میکروسکوپ الکترونی روبشی، استفاده از آن به همراه آنالیز قطبش است (SEMPA) که روشی برای مشاهده میکروساختارهای مغناطیسی است. در این روش نمونه فرومغناطیس تحت تابش الکترون با انرژی بالا، الکترون‌های ثانویه را نشر می‌دهد که از طریق قطبش نهان در اسپین‌های نمونه می‌توان به خواص مغناطیسی موضعی نمونه دست یافت.

چندرسانه‌ای ۴: کاربرد میکروسکوپ الکترونی روبشی در میکروسکوپ جریان القایی پرتو الکترونی - به علت تنوع سیگنال‌های حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی، این دستگاه گستره وسیعی از کاربردها را داراست. یکی از آن‌ها در میکروسکوپ جریان القایی پرتو الکترونی (EBIC) است که در آن رفتار موضعی الکترون‌ها و حفره‌ها بررسی می‌شود. این تکنیک برای شناسایی ابزارها و ساختارهای نیمه‌رسانا مناسب است. این تحقیقات در شاخه‌های گوناگونی چون رشد بلور و دانه، انجماد، جهات دوقلویی و بلوری، شکست، بازیابی، تبلور مجدد، خستگی، خوردگی، اکسیداسیون، سایش، فرسایش، تغییرشکل مکانیکی، اتصالات الکتریکی، مغناطیس‌ها، اجزای نیمه‌رسانا، مدارهای الکترونی و پوشش‌دهی صورت می‌گیرد. با بررسی با SEM می‌توان اطلاعاتی در حوزه‌های مورفولوژی، توپوگرافی، ترکیب و کریستالوگرافی به دست آورد [۴].

چندین نمونه از کاربردهای SEM عبارتند از [۱،۲،۴،۸]:

• شکست‌نگاری (Fractography)

(۱) ارزیابی کلی سطح شکست و تعیین عامل شروع شکست

(۲) تعیین مکانیزم شکست

(۳) بررسی شکست‌های ناشی از خستگی (Fatigue)

• متالوگرافی (در بزرگنمایی‌های بالا)

(۱) تعیین اندازه دانه

(۲) تعیین ساختار متالوگرافی در نمونه‌های مختلف

(۳) بررسی مرزدانه‌ها حتی در حالت اچ نشده

(۴) ارزیابی چگونگی حضور فازهای مختلف در ساختار، خصوصاً فازهای رسوبی

(۵) ارزیابی گرادیان ترکیب شیمیایی روی سطح نمونه‌ها در فواصل میکرو و نانومتری

(۶) بررسی گسترش و مسیر انتشار ترک‌ها نسبت به اجزای ساختاری (مرزدانه‌ها، درون دانه، رسوبات، آخال‌ها و ...) در نمونه پولیش و اچ شده

• ریخته‌گری و انجماد

(۱) بررسی ساختار دندریتی حاصل از انجماد

(۲) بررسی پدیده جدایش فازی در حین انجماد

(۳) بررسی ساختار کامپوزیت‌های ریخته‌گری

• مهندسی سطح

(۱) شناسایی حفره‌ها

(۲) بررسی ساختار پوشش‌ها

(۳) تریبولوژی و بررسی سایش

• خوردگی

(۱) تشخیص نوع و مکانیزم خوردگی

علاوه بر موارد ذکر شده، SEM کاربردهای بسیاری نیز در فناوری نانو دارد که از این جمله می‌توان اندازه‌گیری محدوده اندازه نانوذرات و بررسی مورفولوژی آن‌ها، بررسی ساختار نانوکامپوزیت‌ها، ساختار نانولوله‌ها، تغییرات نانوساختارها در عملیات مختلف، نانوالیاف، پوشش‌های نانوساختار، نانوساختارهای دارویی، نانوفیلترها، ساختار نانوفلورها (Nano Flowers)، نمونه‌های بیولوژیک و بررسی پدیده‌ها و استحاله‌ها در مقیاس نانو را نام برد [۱].

۵- مزایا [۶،۱۱،۱۲]

• امکان بررسی تقریباً تمامی انواع نمونه‌ها چه هادی و چه غیرهادی
چندرسانه‌ای ۵: میکروسکوپ الکترونی روبشی محیطی (ESEM) - میکروسکوپ الکترونی روبشی محیطی (ESEM) تکنیکی است که در آن، محیط پیرامون گازی امکان جدیدی از عملکرد و تصویربرداری را برای نمونه‌های خشک و تر و مایع و جامد و عایق و رسانا فراهم می‌کند. به عنوان مثال الکترون‌های ثانویه تولید شده با مولکول‌های آب برخورد کرده و سیگنال SE را به الکترون با ولتاژ مثبت تحویل می‌دهند. یون‌های آب با بار الکتریکی مثبت ایجاد شده، بارهای انباشته روی سطح نمونه عایق را خنثی می‌کند.

- عدم نیاز به نمونه‌های شفاف (به دلیل مکانیزم عمل که بر اساس برهم‌کنش پرتوی الکترونی با نمونه است)
- امکان تصویربرداری در سه بعد X ، Y و Z
- امکان برقراری ارتباط و تنوع نتایج با استفاده از آشکارسازهای مختلف
- راحت بودن کار با دستگاه با وجود آموزش‌های مناسب و پیشرفت‌های کامپیوتری همراه با نرم‌افزارهای ویژه
- سریع بودن کار با دستگاه
- نیاز به آماده‌سازی اولیه کم برای اغلب نمونه‌ها

۶- محدودیت‌ها [۶،۱۱،۱۲]

- گران، بزرگ و نیاز به محیطی عاری از تداخل‌های الکتریکی، مغناطیسی و ارتعاشی
- وضوح پایین، معمولاً در بیشتر از چند ده نانومتر
- سیاه-سفید بودن تصاویر به دلیل استفاده از پرتوی الکترونی (با این حال در سیستم‌های مدرن که مجهز به نرم‌افزار آنالیز تصویر هستند، می‌توان با ایجاد رنگ‌های مصنوعی (Pseudo-color) تصاویر نسبتاً رنگی به دست آورد)
- نیاز به خلأ بالا در سیستم
- نیاز به آموزش ویژه و تجربه جهت دستیابی به نتایج عالی و تشخیص نتایج گمراه‌کننده (Artifacts)

۷- بحث و نتیجه‌گیری

عمق میدان بالا، حد تفکیک و بزرگنمایی زیاد، از مزایای SEM محسوب می‌شود. عمق میدان در SEM بیش از ۱۰۰ برابر میکروسکوپ نوری است که می‌توان با کاهش اندازه روزنه نهایی و افزایش فاصله کاری آن را افزایش داد. حد تفکیک و بزرگنمایی بالای دستگاه نیز به علت استفاده از پرتوی الکترونی با قطر کم و طول موج کم است. نمونه‌های مورد مطالعه در دستگاه باید ابعاد مشخصی داشته باشند و صلب باشند. مهم‌ترین مراحل آماده‌سازی، تمیز کردن، ثابت کردن، برقراری اتصال الکتریکی و اچ کردن است. برقراری اتصال الکتریکی برای نمونه‌های نارسانا با ایجاد یک لایه پوشش نازک رسانا بر روی آن‌ها حاصل می‌شود. امروزه SEM با مزایای بسیاری که دارد به یکی از مهم‌ترین و رایج‌ترین دستگاه‌های شناسایی مواد تبدیل شده است. در فیلم زیر مطالبی درباره عمق میدان، قدرت تفکیک، بزرگنمایی و مکانیزم تصویرسازی در SEM بیان شده است. بعد از آن، درباره مشخصات نمونه‌های مورد استفاده در SEM و اصول نمونه‌سازی در این میکروسکوپ توضیحاتی ارائه شده است.

منابع و مراجع

۱. م. کرباسی، "میکروسکوپ الکترونی روبشی و کاربردهای آن در علوم مختلف و فناوری نانو"، چاپ اول، اصفهان: جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، (۱۳۸۸).

2. Goodhew, P. J., Humphreys, J., Beanland, R., "Electron Microscopy and Analysis", 3rd Edition. London: Taylor & Francis, (2001).
3. Zhou, W., Wang, Z. L. (Editors), "Scanning Microscopy for Nanotechnology - Techniques and Applications", New York: Springer, (2006).

۴. ی. خرازی و ا. ش. غفور، "ابزار شناسایی ساختار مواد"، چاپ اول، تهران: دانشگاه علم و صنعت ایران، (۱۳۸۰).

5. http://en.wikipedia.org/wiki/Visible_spectrum.

6. Goldstein, J. I., Newbury, D., Joy, D. C., Lyman, C. E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J. R., "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", 3rd Edition. New York: Kluwer Academic/Plenum, (2003).

7. http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope.

۸. پ. مرعشی، س. کاویانی، ح. سرپولکی و ع. ذوالفقاری، "اصول و کاربرد میکروسکوپ‌های الکترونی و روش‌های نوین آنالیز - ابزار شناسایی دنیای نانو"، ویرایش دوم. چاپ دوم، تهران: دانشگاه علم و صنعت ایران، (۱۳۸۹).

9. Echlin, P., "Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", New York: Springer, (2009).

10. http://www.theanchorsite.com/wp-content/uploads/2009/06/carbon_coating.jpg.

11. www.eng.utah.edu/~lzung.

12. <http://www.microscopemaster.com/scanning-electron-microscope.html>.

معرفی طیف‌نگار الکترونی افت انرژی (EELS)

طیف‌نگاری الکترونی افت انرژی (Electron energy loss spectroscopy) به عنوان تکنیکی با کیفیت بالا محسوب می‌شود که برای آنالیز نمونه‌های نازک مورد استفاده قرار می‌گیرد. اساس این روش بر مبنای برخورد‌های غیرالاستیکی است که در طی برخورد الکترون‌ها به نمونه ایجاد می‌شود. بعضی از الکترون‌هایی که متحمل پراکنش غیرالاستیک می‌شوند، بدون اینکه در مسیر حرکت آن‌ها تغییر قابل توجهی به وجود آید، مقداری از انرژی خود را از دست می‌دهند. بنابراین آن‌ها در باریکه الکترونی عبوری به همراه الکترون‌های پراکنش نیافته حضور خواهند داشت. مقدار افت انرژی که الکترون‌ها در طی پراکنش غیرالاستیک دارند، تابعی از عمل پراکنش تحمیلی است. این الکترون‌ها اصطلاحاً الکترون‌های افت انرژی EELS نامیده شده و جهت تصویر یا میکروآنالیز شیمیایی می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند. بنابراین الکترون‌های ورودی که مقداری از انرژی خود را در طی این فرایند از دست می‌دهند، منبع اطلاعات EELS هستند. برای هر نوع اتمی که برهمکنش می‌دهد، مقدار مشخصی انرژی از دست می‌رود. با اندازه‌گیری انرژی الکترون پراکنش یافته و کسر آن از انرژی الکترون ورودی، مقدار انرژی از دست رفته قابل محاسبه است. این افت انرژی مشخص کننده این است که چه نوع اتمی با الکترون ورودی برهمکنش داده، که در نهایت امکان شناسایی نمونه فراهم می‌شود [۱].

مقدمه

زمانی که الکترون‌ها به نمونه برخورد می‌کنند، با اجزای تشکیل دهنده نمونه از طریق نیروهای الکترواستاتیک کولمبی برهمکنش می‌کنند. در نتیجه این نیروها، برخی از الکترون‌ها پراکنده شده، جهت حرکت آن‌ها تغییر کرده یا در بسیاری موارد مقداری از انرژی خود را به نمونه انتقال می‌دهند. بر این اساس می‌توان پراکندگی الکترون‌ها را در برخورد به نمونه به دو دسته الاستیک و غیرالاستیک طبقه بندی کرد.

پراکندگی الاستیک شامل برهمکنش کولمبی الکترون با هسته اتم است. هر هسته تمرکز بالایی از بار را نشان می‌دهد و میدان الکتریکی در نزدیکی آن از شدت بالایی برخوردار است، در نتیجه زمانی که الکترون برخوردی به آن نزدیک می‌شود، با زاویه زیاد منحرف می‌شود. این نوع پراکندگی به پراکندگی رادرفورد معروف است زیرا توزیع زاویه‌ای این پراکندگی مشابه با محاسبات انجام گرفته توسط رادرفورد برای پراکندگی ذرات آلفا است.

اکثر الکترون‌ها در فاصله بیشتری از هسته یک اتم حرکت می‌کنند، جایی که میدان هسته ضعیف‌تر است و در حقیقت هسته توسط الکترون‌های اتم مورد محافظت قرار می‌گیرد. در نتیجه بیشتر الکترون‌های برخوردی در زوایای کوچک‌تری پراکنده می‌شوند، که عمدتاً در مورد انرژی برخوردی 100 keV در حد چند درجه ($100-10$ میلی رادیان) است. در گاز یا جامد آمورف، اتم‌ها یا مولکول‌ها به طور مستقل از یکدیگر در پراکندگی نقش دارند، اما در جامد بلوری ماهیت موجی الکترون‌های برخوردی

نمی‌تواند نادیده گرفته شود و تداخل بین امواج الکترونی پراکنده شده، پیوستگی توزیع شدت پراکندگی را تغییر می‌دهد و در زوایایی که مشخصه فاصله اتمی است، پیک‌های تیزی ایجاد می‌شود [۳].

چندرسانه‌ای ۱: طیف‌نگار الکترونی افت انرژی (EELS) - اساس روش طیف‌نگار الکترونی افت انرژی، برخوردهای غیرالاستیکی است که در اثر برخورد الکترون‌ها با نمونه ایجاد می‌شود. در این روش، انرژی سینتیکی الکترون‌ها پس از اینکه در برخورد غیرالاستیک بخشی از انرژی‌شان را از دست دادند، تجزیه و تحلیل می‌شود و از این طریق طیفی از اطلاعات نمونه نظیر ترکیبات عنصری، حالت پیوند اتمی و ضخامت بلور و... به دست می‌آید.

۱- پراکندگی غیرالاستیک

پراکندگی غیرالاستیک ناشی از برخورد بین الکترون برخوردی با الکترون‌های اتمی اطراف هر اتم است. پراکندگی غیرالاستیک یک عبارت کلی است که به هر فرآیندی که باعث می‌شود الکترون اولیه مقدار محسوسی از انرژی خود ΔE را از دست بدهد، اطلاق می‌شود. برای تجهیزاتی که معمولاً در میکروسکوپ‌های الکترونی به کار می‌رود، ΔE باید بسیار بیشتر از $eV \cdot 0.1$ باشد تا قابل مشاهده شود. فرایندهای بسیاری وجود دارد که باعث از دست رفتن انرژی الکترون اولیه و انتقال آن به الکترون‌ها یا اتم‌های نمونه می‌شوند. فرایندهای تفرق غیرالاستیکی (احتمالاً به صورت ترکیبی) باعث توقف یک الکترون توسط یک جامد می‌شوند. تقریباً تمام انرژی سینتیک الکترون اولیه، در نمونه به حرارت تبدیل می‌شود. بخش کوچکی از انرژی ممکن است به صورت پرتو X ، نور یا الکترون‌های ثانویه فرار کند.

۱-۱- پراکندگی فونون

فونون‌ها کوانتای ارتعاشات اتمی در جسم جامد هستند. یک الکترون اولیه می‌تواند با تولید یک فونون، انرژی از دست داده و انرژی حرارتی به جسم وارد کند. مقدار افت انرژی در این تفرق (معمولاً کمتر از $eV 1$) و پویش آزاد میانگین برای الکترون‌ها (معمولاً در محدوده میکرومتر) بسیار کوچک هستند. این حقیقت بدین معناست که تفرق فونون بی‌اهمیت بوده و قابل اندازه‌گیری نیست. باید به این نکته توجه شود که تمام الکترون‌هایی که در جسم باقی می‌مانند، احتمال دارد که بعد از این که مقادیر بیشتری از انرژی را به روش‌های دیگر از دست دادند، نهایتاً فونون ایجاد کنند. همچنین وقتی تفرق اتفاق می‌افتد، الکترون متفرق شده معمولاً تحت زاویه نسبتاً بزرگی (بیش از 10° درجه) منحرف می‌شود [۲].

۱-۲- پراکندگی پلاسمون

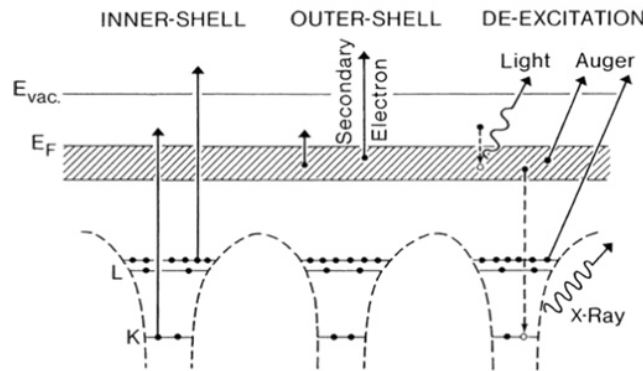
پلاسمون یک موج ایجاد شده توسط دریای الکترون‌های باند هدایت فلزات است. در غیرفلزات نیز اثرات مشابهی در الکترون‌های پیوندهای اتمی به وجود می‌آید. در پراکندگی پلاسمون، پرتو اولیه 5 تا 30 الکترون ولت از دست داده و پویش آزاد میانگین کوچکی (برای اغلب مواد حدود چند صد نانومتر) برای الکترون ثانویه ایجاد می‌کند. این نوع تفرق، در واکنش الکترون-جسم جامد بسیار اتفاق می‌افتد.

۱-۳- برانگیختگی تک الکترون ظرفیت

احتمال کمی وجود دارد که یک الکترون اولیه به جای دریای الکترون، مقداری انرژی به یک تک الکترون ظرفیت منتقل کند. پویش آزاد میانگین برای این فرایند بزرگ (در حد میکرومتر) و افت انرژی کوچک (حدود 1 الکترون ولت) و زاویه تفرق هم کوچک است. این فرایند در میکروسکوپ الکترونی اهمیت زیادی ندارد.

۱-۴- برانگیختگی مدار داخلی

یک شکل نادر ولی با ارزش تفرق غیرالاستیک، بیرون کردن یکی از الکترون‌های مدار داخلی است. از آنجا که انرژی پیوند الکترون‌های مدار K و L بزرگ است، افت انرژی الکترون اولیه هم بسیار بزرگ خواهد بود. به عنوان مثال، 508.69 الکترون ولت برای بیرون کردن یک الکترون تنگستن K و 1100 الکترون ولت برای بیرون کردن یک الکترون مس L لازم است [۲].



شکل ۱- دیاگرام سطح انرژی یک جامد، شامل لایه K و L و باندهای ظرفیت حالات غیرمستقر، E_F سطح فرمی و E_{vac} سطح خلأ است [۳].

۲- طیف‌نگار

طیف‌نگار الکترونی بعد از نمونه نصب می‌شود و معمولاً آخرین قسمت میکروسکوپ را تشکیل می‌دهد. اصول کار دستگاه این است که از یک میدان مغناطیسی برای انحراف تمام الکترون‌ها در زاویه حدود ۹۰ درجه استفاده می‌شود. هرچه انرژی الکترون‌ها بیشتر باشد، میزان انحراف آن‌ها کمتر است و بنابراین پرتو الکترونی به طیفی از انرژی‌های مختلف تقسیم می‌شود.

چندرسانه‌ای ۲: فیلتر کردن انرژی با استفاده از روش طیف‌نگار الکترونی افت انرژی (EELS)

دو راه برای آشکارسازی طیف وجود دارد. اگر فقط یک آشکارساز وجود داشته باشد، می‌توان با تغییر دادن قدرت میدان، طیف را در مقابل شکاف آشکارساز، اسکن کرده و به این ترتیب هر انرژی به نوبت آشکار می‌شود. اما با استفاده از آشکارساز حساس به موقعیت می‌توان تمام طیف را به صورت همزمان آشکار کرد. این را طیف نگار موازی می‌نامند و این تکنیک به عنوان طیف‌نگاری موازی افت انرژی الکترون نامیده می‌شود. اغلب طیف‌نگارهای اولیه از نوع سری بودند. اگرچه امروزه طیف‌نگارهای موازی به دلیل راندمان بالا بسیار متداول شده‌اند. فرض کنید برای طیفی شامل یک هزار نقطه، شمارش الکترون‌هایی با یک هزار انرژی متفاوت لازم باشد. یک طیف‌نگار سری یک هزارم وقت آنالیز را صرف شمارش یک انرژی می‌کند، در حال که یک طیف‌نگار موازی تمام انرژی‌ها را در تمام طول زمان آنالیز می‌شمارد. بعضی عدم کارایی‌ها در آشکارساز موازی باعث می‌شود که مزیت آن کاملاً هزار به یک نباشد ولی به هر حال سیستم‌های آشکارساز موازی در حال حاضر اکثریت طیف‌نگارها را تشکیل می‌دهند [۳].

۳- طیف آنالیز کمی

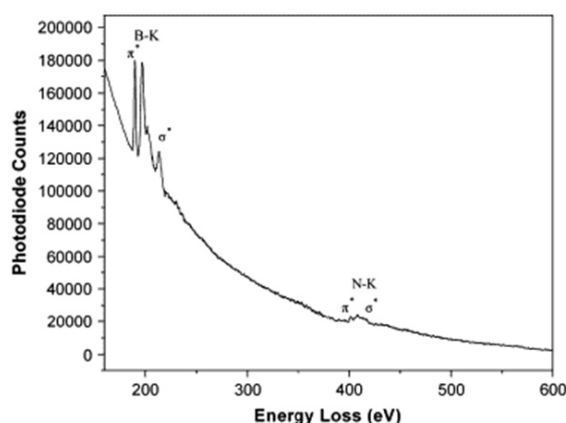
معمولاً طیف EEL از سه ناحیه تشکیل می‌شود:

- الکترون‌هایی که تفرق غیرالاستیک قابل توجهی ندارند؛ این الکترون‌ها که معمولاً اکثریت الکترون‌ها را تشکیل می‌دهند، پیک صفر را تشکیل می‌دهند.

- ناحیه با افت انرژی کم که شامل الکترون‌هایی است که تا 50 eV انرژی از دست داده‌اند. این ناحیه معمولاً در اثر تفرق پلاسمون پدیدار می‌شود. همچنین ممکن است چند پیک مربوط به افت پلاسمون در طیف وجود داشته باشد. اولین پیک، مربوط به الکترون‌هایی است که در طی عبور از نمونه، یک پلاسمون به وجود آورده‌اند. این در حالی است که دومین پیک پلاسمون و پیک‌های بعدی مربوط به الکترون‌هایی است که دو پلاسمون یا بیشتر را ایجاد کرده‌اند. پیک‌های پلاسمون چندان برای آنالیز مناسب نیستند.

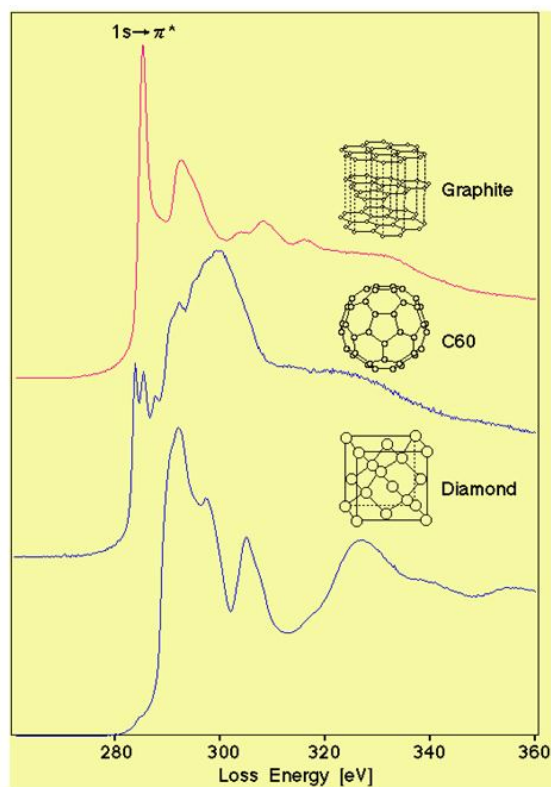
- برای مقاصد مشخصه‌یابی مواد، مطالعه لبه‌های مشخصه در مقادیر بیشتر افت انرژی مفیدتر است. تعداد الکترون‌هایی که لبه‌های مشخصه را می‌سازد، الکترون‌هایی که انرژی زیادی از دست می‌دهند، کم است. اما انرژی‌های لبه‌های مربوط به تحریک لایه‌های داخلی، به اندازه پیک‌های پرتو X مشخصه، عناصر مورد بررسی هستند. این لبه‌ها هستند که معمولاً برای آنالیز EELS استفاده می‌شوند.

آنالیز کیفی با تعیین انرژی هر لبه قابل مشاهده، معمولاً ۲۰۰۰-۱۰۰۰ الکترون ولت، و مقایسه آن‌ها با جداول مربوط به عناصر انجام می‌شود. شکل ۲ قسمتی از طیف EEL نیتريت بور را نشان می‌دهد. در این شکل لبه σ با انرژی ۱۸۸ eV از انتقال K مربوط به عنصر بور ناشی می‌شود. این در حالی است که لبه σ با انرژی ۳۹۹ eV مربوط به نیتروژن است.



شکل ۲- قسمتی از طیف EEL از نیتريت بور که لبه‌های K مربوط به بور و نیتروژن را نشان می‌دهد. لبه‌های انرژی EELS و پرتو X مشخصه، به دلیل منشأ مشترک دارای انرژی‌های تقریباً مشابه هستند. البته اصولاً لبه‌های انرژی (جذب) EELS باید کمی بالاتر از پیک‌های (انتشار) پرتوهای X مربوطه باشند. یکی از نقاط قوت EELS آن است که می‌توان از آن برای آشکارسازی لبه‌های عناصری که پرتو X نمی‌توانند آن را آشکار کنند (هلیوم، لیتیم و بریلیم)، استفاده کرد. در اصل استنتاج ترکیب شیمیایی یک نمونه از روی طیف EEL انجام می‌پذیرد. اندازه هر لبه با تعداد اتم‌های آن عنصر در ناحیه آنالیز شده نمونه، متناسب است. اگر بتوان لبه هر عنصر در نمونه را شناسایی و اندازه هر لبه را اندازه‌گیری کرد، می‌توان ترکیب شیمیایی نمونه را محاسبه کرد. این اساس آنالیز کمی است اما انجام آنالیز مقداری نیز پیچیده است. چندرسانه‌ای ۳: کاربرد طیف‌نگار الکترونی افت انرژی (EELS) در شناسایی ترکیب شیمیایی نمونه باید ابتدا احتمال این که الکترون‌هایی با انرژی مشخص، یک اتم را تحریک کنند در نظر گرفته شود. این احتمال با استفاده از یک سطح مقطع احتمالی برای تحریک مدار داخلی استنتاج می‌شود. سطح مقطع لازم برای تحریک یک لایه به خصوص (معمولاً از لایه K به عنوان مثال در نظر گرفته می‌شود)، به نوع عنصر، محدوده زوایایی که الکترون‌هایی که درون طیف سنچ پذیرفته می‌شوند β ، و محدوده انرژی Δ که در نظر گرفته می‌شود، بستگی دارد. سطح مقطع برای عناصر با عدد اتمی بالا کاهش می‌یابد. این در حالی است که با افزایش β یا Δ سطح مقطع افزایش می‌یابد. طیف‌نگاری با β ثابت، لبه‌های عناصر سبک را با شدت بسیار بیشتری از عناصر حتی با عدد اتمی متوسط نشان می‌دهد. از آنجا که لبه‌های عناصر با جرم اتمی متوسط، بسیار کوچک هستند، تکنیک EELS خصوصاً برای آنالیز عناصر سبک، ابزاری قدرتمند است. یکی از محدودیت‌های عمده آنالیز EELS این است که هر لبه همانند ناحیه با افت انرژی کم، پهن می‌شود. به عبارت دیگر هر الکترونی که یک مدار داخلی را تحریک می‌کند، می‌تواند یک یا چند پلاسمون نیز ایجاد کند. این باعث می‌شود که لبه در طیف حاصله در افت انرژی بالاتری ظاهر شود و در نتیجه شکل ایده‌آل لبه از دست می‌رود و پهن شود. با ضخیم‌تر شدن نمونه این اثر شدیدتر می‌شود. تیزترین لبه‌ها توسط نواحی بسیار نازک نمونه تولید می‌شوند. اما معمولاً آنالیز مناطقی که آنقدر نازک باشند که پلاسمون‌های کمی را ایجاد کند، عملی نیست. همچنین در این

موارد سیگنال (یعنی تعداد شمارش‌های طیف) بسیار کوچک و صحت آماری هم بسیار پایین است. بنابراین در اغلب موارد آنالیز، باید شرایط بهینه‌ای بین قدرت و سیگنال و عدم وضوح لبه، برقرار شود. مثالی از آنالیز EELS در شکل ۳ از الماس، گرافیت و C60 نشان داده شده است. این مواد از نظر ترکیب شیمیایی تنها از کربن ساخته شده‌اند و به دلیل وجود کربن در ساختار آن‌ها، همگی آن‌ها با پیک‌های جذبی در حدود ۲۴۸ eV در EELS مشخص شده‌اند. از آنالیز شکل پیک‌های جذب، اختلاف پیوند و وضعیت الکترونی آن‌ها می‌تواند آشکار شود [۲].



شکل ۳- مقایسه پیک‌های جذب (EELS) الماس، گرافیت و C60.

۴- اطلاعات مورد استفاده از روش EELS

۱- آنالیز ترکیب عنصری

چندرسانه‌ای ۴: کاربرد طیف‌نگار الکترونی افت انرژی (EELS) در EDXS - طیف‌نگار الکترونی افت انرژی به عنوان تکنیکی با کیفیت بالا جهت آنالیز نمونه‌های نازک به کار می‌رود که یکی از کاربردهای آن در روش EDXS است. از برهمکنش الکترون‌های لایه داخلی اتم‌های نمونه و پرتو الکترونی، فوتون‌های اشعه ایکس تحریک می‌شوند، که از مقایسه شدت پیک‌های اشعه ایکس غلظت نسبی هر عنصر در نمونه مشخص می‌شود.

۲- اطلاعات در مورد پیوندهای شیمیایی

۳- پراکندگی اتم‌های مجاور

۴- ضخامت بلور

۵- اطلاعات مربوط به ظرفیت

۶- تابع دی‌الکتریک کمپلکس

۵- معایب روش EELS

- ۱- همراه با دستگاه TEM ساخته می‌شود، بنابراین تکنیک پرهزینه‌ای است که با تخریب نمونه نیز همراه است.
- ۲- آماده‌سازی نمونه خیلی وقت‌گیر است.
- ۳- ابعاد نمونه کوچک است.
- ۴- گرچه EELS قادر به استخراج اطلاعات به کمک انرژی است، اما تفکیک مکانی آن توسط دستگاه TEM محدود می‌شود [۲].

نتیجه‌گیری

طیف‌نگاری الکترونی افت انرژی به عنوان تکنیکی با کیفیت بالا محسوب می‌شود که برای آنالیز نمونه‌های نازک مورد استفاده قرار می‌گیرد. از این تکنیک جهت دستیابی به اطلاعاتی نظیر آنالیز ترکیب عنصری، پیوندهای شیمیایی، پراکندگی اتم‌های مجاور، ضخامت بلور، ظرفیت اتم و تابع دی‌الکتریک کمپلکس استفاده می‌شود.

منابع و مراجع

۱. پیروز مرعشی، سعید کاویانی، حسین سرپولکی و علیرضا ذوالفقاری، اصول و کاربرد میکروسکوپ‌های الکترونی و روش‌های نوین آنالیز ابزار شناسایی دنیای نانو، چاپ اول، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۳.

۲. مرتضی رزم آرا، مبنای و کاربرد میکروسکوپ‌های الکترونی و روش‌های آنالیز پیشرفته، مشهد، ارسلان، ۱۳۸۴.

3. R. F. Egerton, "Electron Loss Energy Spectroscopy in Electron Microscope", 2nd Edition, plenum press, (1996).