



مجله علمی فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی، سال یازدهم، شماره ۲
شماره پیاپی ۴۶، تابستان ۱۴۰۵، بهاء ۴۰۰۰۰ ریال
Iran Polymer Technology; Research and Development



فهرست مطالب:

شناسنامه:

مقالات علمی

- مروری بر کاربردهای صنعتی رزورسینول-فرمالدهید ... ۵
محمد خلیلی ماهانی
- مروری بر رباتیک نرم مبتنی بر پلیمر و الاستومر ... ۱۳
علی اسمعیلی، محمدحسین خالصی، محمدرضا دوست‌محمدیان
- نقش توسعه هوش مصنوعی در صنعت پتروشیمی ... ۲۵
پارسا متقی، مهرنوش محمدی
- مهندسی هدفمند چارچوب‌های فلز-آلی متخلخل ... ۳۳
مائده عطوفی کاشانی، راحیل شکوهیان، وحید صفری فرد
- جاذب‌های تمایلی زیستی مبتنی بر بزرگ مولکول‌های ... ۴۷
مهنا چگنی، زهرا طالب‌پور
- پلیمرهای چاپ سه‌بعدی و چهاربعدی در استخراج ... ۵۷
سیده بنت الهدی حسینیان، مصیب واحدانوان، میلاد غنی

... تبلیغات

۸۳

صاحب امتیاز:

انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

مدیر مسئول:

دکتر مهرداد کوبی

سر دبیر:

دکتر محمدرضا مقبلی

دبیر اجرایی:

مهندس سیده‌آرزو میرقاسمی

ویراستار:

دکتر زهره دلجوی کج‌آباد

نشانی دفتر نشریه:

تهران، صندوق پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵

تلفن و دورنگار: ۴۴۷۸۷۰۶۰

پست الکترونیکی: irdpt.ips@gmail.com

پایگاه اینترنتی: www.irdpt.ir

چاپ و صحافی:

کانون تبلیغات معاصر

دارای مجوز رسمی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

مسئولیت صحت مطالب بر عهده نگارنده است.

اعضای هیئت تحریریه

شروین احمدی

استاد پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
Sh.Ahmadi@ippi.ac.ir

فرامرز افشار طارمی

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Afshar@aut.ac.ir

محمد حقیقت کیش

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mhkish@aut.ac.ir

اعظم رحیمی

استاد پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
A.rahimi@ippi.ac.ir

مهدی رزاقی کاشانی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Mehdi.razzaghi@modares.ac.ir

فاطمه رفیع منزلت

دانشیار دانشگاه اصفهان
Frafiamanzelat@sci.ui.ac.ir

احمد رمضانی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Ramazani@sharif.edu

اکبر شجاعی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Akbar.shojaei@sharif.edu

محمد حسین نوید فامیلی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Nfamili@modares.ac.ir

فرهنگ عباسی

استاد دانشگاه صنعتی سهند تبریز
F.abbasi@sut.ac.ir

مهرداد کوکبی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Mehrir@modares.ac.ir

نادره گلشن ابراهیمی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Ebrahimn@modares.ac.ir

فاطمه گوهر بی

دانشیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Goharpey@aut.ac.ir

محمدرضا مقبلی

استاد دانشگاه علم و صنعت
Mr_moghbeli@iust.ac.ir

حمید میرزاده

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mirzadeh@aut.ac.ir

مهدی نکومنش حقیقی

استاد پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
M.Nekoomanesh@ippi.ac.ir

ابراهیم واشقانی فراهانی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Evf@modares.ac.ir



عنوان و چکیده مقاله های این نشریه در پایگاه استنادی علوم جهان اسلام (ISC) درج می شود.

سخن نخست ...

در سال جاری (۱۴۰۵) فصل‌نامه علمی-ترویجی "پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران" قدم به ۱۰ سالگی خود گذاشت. جا دارد از همه بزرگواران و عزیزان در جامعه دانشگاهی و صنعتی کشور برای همکاری ارزشمند و ارسال نتیجه مطالعات خود به این نشریه، تشکر و قدردانی نماییم. بی‌شک همراهی شما عزیزان این مسیر را هموارتر و به رشد و شکوفایی نشریه کمک به‌سزایی خواهد کرد. لازم می‌داند گزارشی از آمار مقالات دریافتی و پذیرفته شده نشریه طی ۱۰ سال گذشته، به علاقه‌مندان این مجله با هدف دریافت نظرات هدایت بخش و منتقدانه آنان ارائه شود.

در طی ۱۰ سال گذشته، از مجموع ۴۹۷ مقاله دریافت شده، ۲۷۳ مقاله پذیرفته شده (حدود ۵۵ درصد)، ۱۷۱ مقاله عدم پذیرش (۳۵ درصد) و ۵۷ مقاله مرجوع (۱۲ درصد) شده‌است. نرخ پذیرش مقالات در محدوده ۵۵ تا ۷۰ درصد متغیر بوده‌است. علل عمده عدم پذیرش‌ها، اول نداشتن صبغه علمی-ترویجی برخی مقالات بوده‌است که با هویت علمی-ترویجی فصل‌نامه در تضاد است. دوم ارسال مقالاتی با محتوای قدیمی و متکی به مراجع تاریخ گذشته که نه تنها برای مخاطبان پیام جدیدی ندارد، بلکه برای محققان فعال در این عرصه‌ها ملال‌آور و دور از انتظار است. سوم عدم توجه به پیشرفت‌های سریع موضوعات علمی جذاب و عدم بهره‌گیری از مراجع روزآمد در نگارش و تدوین مقالات.

میزان بازدید و مشاهده چکیده مقالات طی یک سال اخیر، ۷۰۳۵۰ و دریافت فایل مقالات ۱۸۳۲۷ از طریق سکوی نشریه بوده‌است. طبق آخرین آمار، محور موضوعی "پلیمرها و نانو فناوری" رتبه اول یعنی بیشترین فراوانی موضوعی را طی این سال‌ها به خود اختصاص داده است و رتبه دوم محور موضوعی "پلیمرها در انرژی و کاربردهای بهداشتی و محیطی" بوده‌است.

سال	مقالات دریافتی	مقالات پذیرفته شده (در صد)	عدم پذیرش	مرجوعی برای اصلاح و ارسال مجدد
۱۳۹۵	۵۴	۲۸ (۵۲)	۱۹	۷
۱۳۹۶	۶۰	۲۸ (۴۷)	۳۰	۲
۱۳۹۷	۴۴	۲۹ (۶۶)	۱۴	۱
۱۳۹۸	۴۷	۲۸ (۶۰)	۱۴	۵
۱۳۹۹	۵۶	۳۲ (۵۷)	۱۳	۱۱
۱۴۰۰	۵۸	۲۸ (۴۸)	۲۲	۸
۱۴۰۱	۵۳	۲۷ (۵۱)	۲۰	۶
۱۴۰۲	۴۵	۲۶ (۵۸)	۱۲	۹
۱۴۰۳	۴۰	۲۵ (۵۷)	۹	۶
۱۴۰۴	۴۰	۲۲ (۵۸)	۱۸	۲
تعداد کل	۴۹۷	۲۷۳ (۵۵)	۱۷۱	۵۷

در آخر جا دارد از تلاش‌های بی‌شائبه اعضای دبیرخانه نشریه، ویراستار ارجمند و سایر دست‌اندرکاران فصل‌نامه تشکر و قدردانی کرده، با اتکال به یاری باریتعالی و حمایت‌های روزافزون شما عزیزان، شاهد شکوفایی هر چه بیشتر نشریه باشیم. این فصل‌نامه همچنان از مقالات کیفی اساتید، دانشجویان، پژوهشگران و به ویژه صنعتگران کشور در موضوعات متنوع پلیمری، متمرکز بر آخرین دست‌آوردها و طرح چالش‌های جدید استقبال می‌کند.

با آرزوی توفیق الهی
دبیرخانه مجله



فصلنامه علمی
سال یازدهم شماره ۲، شماره پیاپی ۴۲ تابستان ۱۴۰۵
Vol. 11, No. 2 Issue No. 42
Summer 2026, Quarterly
صفحه ۵۱۱

Iran Polymer Technology;
Research and Development

واژه‌های کلیدی:

رزورسینول-فرمالدهید،
چسب،
تایر،
پوشش ضد خوردگی،
آثروژل.

مروری بر کاربردهای صنعتی رزورسینول- فرمالدهید: از چسب‌های سردپخت تایر تا پوشش‌های ضد خوردگی و چسب‌های مقاوم به آب

محمد خلیلی ماهانی*

کرمان، دانشگاه شهید باهنر کرمان، بخش مهندسی شیمی

چکیده ...

رزین رزورسینول-فرمالدهید (RF) به دلیل واکنش پذیری بالا، پخت در دمای محیط و چسبندگی خوب، نقش محوری در صنایع گوناگون دارد. این مقاله مروری، پیشرفت‌های اخیر در کاربردهای صنعتی RF را بررسی می‌کند. در صنعت تایر، سامانه چسب RFL همچنان استاندارد است، اما جایگزین‌های غیرسمی مانند رزین‌های آرامینولیک تا ۳۰/۸ درصد بهبود چسبندگی را نشان داده‌اند. در صنعت چوب، چسب‌های تانن-رزورسینول-فرمالدهید (TRF) در ساخت الوارهای متقاطع-چندلایه عملکرد مکانیکی مناسب برای کاربردهای سازه‌ای دارند. پوشش‌های کامپوزیتی اپوکسی/RF، مقاومت به خوردگی را تا بیش از دو مرتبه بزرگی نسبت به اپوکسی خالص افزایش می‌دهند. همچنین نانوکوره‌های توخالی مزوپور RF با بارگذاری مهارکننده‌های خوردگی، محافظت هوشمندی را فراهم می‌کنند. در حوزه مواد پیشرفته، آثروژل‌ها و کربن آثروژل‌های حاصل از RF با سطح ویژه تا ۳۶۰۰ متر مربع بر گرم و رسانندگی حرارتی تا ۰/۰۲۳ وات بر متر-کلوین، کاربردهای گسترده در عایق‌های حرارتی، ذخیره‌سازی هیدروژن و ابرخازن‌ها یافته‌اند. با وجود چالش‌های زیست‌محیطی ناشی از سمیت مواد اولیه، نرخ رشد مرکب سالانه بازار RF حدود ۴ تا ۷/۵ درصد پیش‌بینی می‌شود که ناشی از تقاضا در خودروسازی و ساختمان است. این مرور نشان می‌دهد که RF با وجود رقابت جایگزین‌های سبز، به دلیل خواص منحصر به فرد خود همچنان ماده‌ای مهمی باقی مانده است.

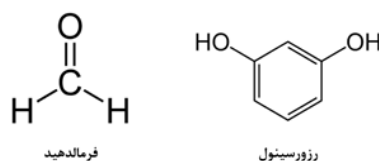
*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

khalilimahani80@gmail.com

۱ مقدمه

رزین رزورسینول-فرمالدهید (RF) یکی از مهم‌ترین پلیمرهای تراکمی گرماسخت است که از واکنش تراکمی رزورسینول ($C_6H_4(OH)_2$) و فرمالدهید (CH_2O) در حضور کاتالیزورهای قلیایی (مانند $NaHCO_3$ ، Na_2CO_3 یا $NaOH$) یا محیط اسیدی به دست می‌آید (شکل ۱). هسته آروماتیک رزورسینول که دارای دو گروه هیدروکسیل است، واکنش‌پذیری فوق‌العاده بالایی نسبت به فنل معمولی به آن می‌بخشد. در سازوکار سنتز این رزین، دو واکنش اصلی رخ می‌دهد: (الف) تشکیل مشتقات متیلول (هیدروکسی متیل) رزورسینول در اثر حمله الکترون دوست فرمالدهید به حلقه آروماتیک، و (ب) تراکم این مشتقات متیلول با یکدیگر برای ایجاد پل‌های متیلن و متیلن‌اتر که در نهایت به تشکیل شبکه سه‌بعدی پلیمری منجر می‌شود. مطالعات نشان داده‌اند که تغییر در نسبت مولی واکنش‌دهنده‌ها، نوع کاتالیزور و pH محیط می‌تواند به‌طور چشمگیری بر زمان ژل شدن، چگالی ظاهری و ریزساختار نهایی رزین تأثیر بگذارد. به عنوان مثال، استفاده از Na_2CO_3 با قدرت قطبش بالا موجب تشکیل پیش‌ماده‌هایی با تخلخل کمتر و مقاومت مکانیکی بهتر (استحکام خمشی ۲۱/۲ مگاپاسکال و استحکام فشاری ۵۲/۲ مگاپاسکال) می‌شود. همچنین، نسبت رزورسینول به کاتالیزور (R/C) که معمولاً در محدوده ۵۰ تا ۳۰۰ متغیر است، نقش تعیین‌کننده‌ای در اندازه حفرات نهایی و مورفولوژی ژل دارد [۱ و ۲].

خواص حرارتی و پایداری شیمیایی رزین RF آن را از بسیاری از رزین‌های فنولیک معمولی متمایز می‌سازد. مطالعات ترموگراویمتری (TGA) و کالریمتری روبشی تفاضلی (DSC) نشان داده‌اند که اصلاح رزین RF با منابع حاوی بور مانند فیل‌بورونیک اسید (PBA) می‌تواند پایداری حرارتی آن را افزایش دهد، به گونه‌ای که رزین حاوی ۶ درصد وزنی PBA بیشترین بازده حرارتی را از خود نشان می‌دهد و روش پخت ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت به عنوان بهینه‌ترین روش از نظر صرفه‌جویی انرژی معرفی شده است [۳]. کربن‌زایی (Carbonization) آئروژل‌های RF در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر گازی حاوی ۹۵ درصد نیتروژن و ۵



شکل ۱ طرح‌واره‌ی مولکول رزورسینول و فرمالدهید.

درصد هیدروژن، آئروژل کربنی با سطح ویژه بالای ۷۷۹/۲۲ متر مربع بر گرم و محدوده عملکرد حرارتی بیش از ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد تولید می‌کند که پایداری حرارتی بسیار بالاتری نسبت به آئروژل RF اولیه دارد. افزون بر این، زمان سوختن آئروژل کربنی نسبت به آئروژل RF دو برابر شده و رسانندگی گرمایی آن به ۵۳ میلی‌وات بر متر-کلوین می‌رسد، که این ماده را به یک عایق حرارتی کارآمد در دماهای بالا تبدیل می‌کند [۴]. با وجود خواص استثنایی، رزین RF با چالش‌های جدی زیست‌محیطی مواجه است. رزورسینول به عنوان ماده مختل‌کننده غدد درون‌ریز دسته ۱ و فرمالدهید به عنوان ماده سرطان‌زای دسته ۱ طبقه‌بندی می‌شوند که در قوانین اروپا محدودیت‌های شدیدی برای آن‌ها وضع شده است [۵]. در پاسخ، تحقیقات گسترده‌ای بر روی کاهش یا حذف این مواد متمرکز شده است. یکی از رویکردها، جایگزینی جزئی رزورسینول با تانن طبیعی است که می‌تواند مصرف فرمالدهید را تا ۳۳ درصد کاهش دهد [۶]. رویکرد دیگر، استفاده از رزین‌های آرامینولیک (مانند فناوری ResiCare شرکت میشلن) است که کاملاً عاری از رزورسینول و فرمالدهید بوده و در عین حال عملکرد چسبندگی مشابه دارد. همچنین اصلاح رزین RF با نانوذرات (نانونقره، نانورس، نانولوله‌های کربنی) خواص ضدباکتریایی، مکانیکی و الکتریکی آن را بهبود می‌بخشد [۷]. به طور کلی، کاربردهای صنعتی رزین RF در چند حوزه اصلی خلاصه می‌شود: (الف) صنعت تایلر به عنوان جزئی از سامانه چسب RFL برای اتصال طناب‌های نساجی و فلزی به لاستیک [۸]، (ب) صنعت چوب و ساختمان به عنوان چسب مقاوم به رطوبت در الوارهای متقاطع-چندلایه (Cross-Laminated Timber) و تخته‌های چندلایه دریایی، (ج) پوشش‌های ضدخوردگی و ضد زیست‌رسوب به ویژه در ترکیب با رزین اپوکسی [۹]، (د) پیش‌ماده برای سنتز آئروژل‌ها و کربن آئروژل‌ها در کاربردهای ذخیره‌سازی انرژی و عایق‌های حرارتی [۱۰] و (ه) نانوکره‌های توخالی برای رهایش کنترل‌شده مهارکننده‌های خوردگی یا داروها. بازار جهانی رزین RF در سال ۲۰۲۵ حدود ۱/۲ میلیارد دلار برآورد شده و پیش‌بینی می‌شود با نرخ رشد مرکب سالانه ۴/۱ تا ۷/۵ درصد تا سال ۲۰۳۴ به ۲/۵ میلیارد دلار برسد که ناشی از تقاضای فزاینده در خودروسازی (به ویژه خودروهای الکتریکی) و ساختمان‌های بلندمرتبه چوبی است [۱۱ و ۱۲].

هدف اصلی این مقاله مروری، بررسی جامع پیشرفت‌های اخیر در زمینه کاربردهای صنعتی رزین رزورسینول-فرمالدهید است. در این مقاله به بررسی کمی داده‌های حاصل از تحقیقات معتبر جهانی در حوزه‌های مختلف از جمله صنعت تایلر

محیط زیست مبتنی بر رزین اپوکسی را به عنوان جایگزینی کامل برای سامانه RFL معرفی کرد. نتایج نشان داد که قدرت لایه لایه شونده گی (Peel Strength) کامپوزیت لاستیک / PET اصلاح شده با پوشش جدید، به ۱۴ نیوتن بر میلی متر می رسد که نسبت به نمونه شاهد اصلاح شده با RFL (با قدرت ۱۰/۷ نیوتن بر میلی متر) افزایش ۳۰/۸ درصدی را نشان می دهد. این نتایج نشان می دهد که جایگزینی کامل سامانه RF نه تنها امکان پذیر است، بلکه می تواند منجر به بهبود عملکرد نیز شود [۱۶].

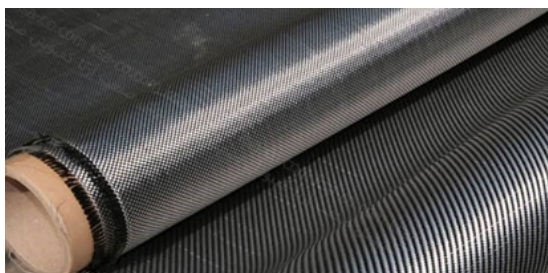
۳ کاربردها در صنعت چسب و فرآورده های چوبی

رزین RF و مشتقات آن مانند رزین فل-رزورسینول-فرمالدهید (PRF) به دلیل مقاومت استثنایی در برابر آب و هوازدگی، به طور گسترده در ساخت الوارهای متقاطع-چندلایه، تخته های چندلایه دریایی (Marine Plywood) و سازه های باربر چوبی استفاده می شوند. این چسب ها در دمای محیط عمل آوری می شوند و اتصالاتی با مقاومت بالا ایجاد می کنند [۱۷].

در یک مطالعه در سال ۲۰۲۳، عملکرد CLT شش لایه ساخته شده از گونه های چوبی با رشد سریع با استفاده از چسب تانن-رزورسینول-فرمالدهید ارزیابی شد. نتایج نشان داد که این CLT ها از نظر خواص فیزیکی و مکانیکی (مانند مدول گسیختگی MOR و مدول کشسانی MOE) برای کاربردهای سازه ای مناسب هستند. انتظار می رود بازار رزین RF در صنعت ساختمان با رشد روزافزون استفاده از چوب در سازه های بلند و پایدار، همراه باشد [۱۸].

۴ پوشش های ضد خوردگی و زیست دوست

خواص شیمیایی و فیزیکی رزین RF، آن را به ماده ماتریس ایده آل برای پوشش های ضد خوردگی تبدیل کرده است (شکل ۲). مطالعات اخیر نشان داده اند که ترکیب رزین RF با رزین اپوکسی منجر به ایجاد پوششی با عملکرد عالی در برابر خوردگی و رسوب زیستی (Biofouling) می شود [۱۹].



شکل ۲ پوشش ضد خوردگی RF.

(سامانه RFL)، صنعت چسب و فرآورده های چوبی (چسب PRF)، پوشش های ضد خوردگی و ضد زیست رسوب، و همچنین کاربردهای پیشرفته در سنتز آئروژل ها، کربن آئروژل ها و نانوکوره های مزوپور پرداخته خواهد شد. علاوه بر این، چالش های زیست محیطی مرتبط با سمیت مواد اولیه و تلاش های جهانی برای توسعه جایگزین های زیستی-پایه و کم فرمالدهید و همچنین تحلیل روندهای بازار و چشم انداز آینده این رزین راهبردی در صنایع خودروسازی، ساختمان و مواد پیشرفته مورد بحث قرار خواهد گرفت. با گردآوری و تحلیل داده های عددی از منابع معتبر علمی و گزارش های بازار منتشر شده، این مقاله مروری تلاش می کند تصویری دقیق، به روز و قابل استناد از جایگاه کنونی و مسیر پیش روی رزین RF در صنعت ارائه دهد.

۲ کاربردها در صنعت لاستیک و تایر

۲-۱ نقش رزین RF در سامانه چسب RFL

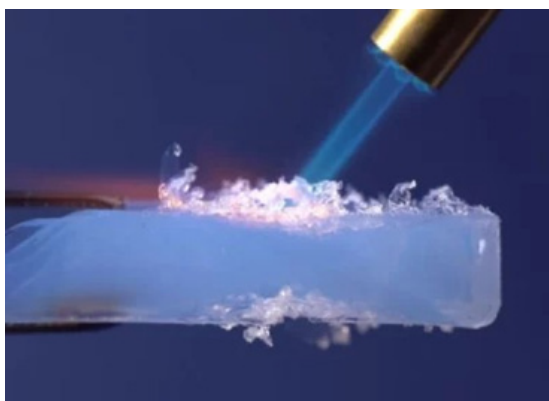
اساسی ترین کاربرد رزین RF در صنعت تایر، به عنوان جزئی از چسب RFL است. در این سامانه، رزین RF به عنوان چسب اولیه عمل کرده و همراه با لاتکس (معمولاً کوپلیمر وینیل پیریدین-استایرن-بوتادین، VP-SBR) لایه چسبنده روی طناب های تایر (نایلون، پلی استر، کولار و...) ایجاد می کند. تحقیقات نشان داده است که عملیات سطحی الیاف کولار با پیش پلیمر RF و لاتکس می تواند نیروی چسبندگی بین الیاف و لاستیک را تا ۴۰ درصد افزایش دهد [۱۳].

۲-۲ چالش های زیست محیطی و ظهور جایگزین ها

مقررات سختگیرانه زیست محیطی صنعت تایر را به سمت کاهش مصرف رزورسینول و فرمالدهید سوق داده است. در پاسخ به این چالش، شرکت میشلن (Michelin) فناوری جایگزینی به نام ResiCare را توسعه داده است. این فناوری که بر پایه رزین های فنولیک نووالاک (آرامینولیک) است، تمام سمیت ناشی از فرمالدهید و رزورسینول را حذف می کند و در عین حال عملکرد چسبندگی مشابه با نسل قدیمی (و گاهی کمی بهتر) را ارائه می دهد. تا سال ۲۰۲۵، بیش از ۱۰۰ میلیون تایر با استفاده از این رزین زیستی-پایه تولید شده است و قیمت اضافی آن برای هر تایر تنها ۴ سنت یورو (تقریباً ۴ سنت آمریکا) گزارش شده است [۱۴ و ۱۵].

۲-۳ داده های کمی عملکرد چسب RF

مطالعه ای در سال ۲۰۲۴ سامانه پوشش دهی دوستاندار



شکل ۳ آئروژل عایق حرارتی.

پلیمرشدن درجای رزورسینول، فرمالدهید و APTES پرداخت. آئروژل‌های حاصل دارای چگالی کم (تا ۰/۱۰ گرم بر سانتی‌متر مکعب)، رسانندگی حرارتی پایین (تا ۰/۰۲۳۰ وات بر متر-کلین) و خواص مکانیکی بهبودیافته بودند که آن‌ها را به‌عنوان عایق‌های حرارتی کارآمد معرفی می‌کند (شکل ۳) [۲۲].

۵-۲ کربن آئروژل‌ها برای ذخیره‌سازی هیدروژن و ابرخازن‌ها

کربن آئروژل‌های حاصل از کربن‌دارکردن آئروژل‌های RF به‌دلیل سطح ویژه بالا، گزینه‌های بسیار مناسبی برای ذخیره‌سازی گاز هیدروژن و الکترودهای ابرخازن‌ها هستند. نتایج تحقیقی در سال ۲۰۲۴ نشان داد که فعال‌سازی فیزیکی آئروژل کربنی حاصل از RF، سطح ویژه آن را به ۷۹۹/۶۸ متر مربع بر گرم افزایش می‌دهد. تیم تحقیقاتی دیگر با استفاده از یک روش سنتز سبزتر با حلال آلی (Isopropyl Alcohol) و فعال‌سازی فیزیکی با CO_2 ، موفق به دستیابی به سطح ویژه‌ای بین ۲۳۰۰ تا ۳۶۰۰ متر مربع بر گرم شدند [۲۳]. در ادامه خلاصه کاربردهای صنعتی رزین رزورسینول فرمالدهید در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ کاربردهای صنعتی RF.

کاربرد اصلی	عملکرد	چالش
صنعت تایر	افزایش چسبندگی طناب‌های نساجی به کشسانی	جایگزین زیستی ResiCare
صنعت چوب و پوشش‌های ضدخوردگی	چسب PRF برای الوارهای CLT / کامپوزیت RF + اپوکسی	پوشش حاوی نانوکوره‌های توخالی RF
آئروژل‌ها	عایق حرارتی / ذخیره‌سازی هیدروژن و ابرخازن	سمیت مواد اولیه

۴-۱ عملکرد ضدخوردگی

مطالعه‌ای در سال ۲۰۲۵ نشان داد که پوشش کامپوزیتی RF/EP-6 (حاوی نسبت خاصی از رزین RF) دارای شعاع امپدانس (معیاری مهم در طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی) برابر با $1/56 \times 10^9 \Omega \cdot cm^2$ است که بیش از دو مرتبه بزرگتر از شعاع امپدانس پوشش اپوکسی خالص یعنی $3/64 \times 10^6 \Omega \cdot cm^2$ است. این تفاوت فاحش نشان‌دهنده مقاومت بسیار بالاتر پوشش حاوی RF در برابر خوردگی است [۲۰].

۲-۴ نانوذرات توخالی RF برای رهایش مهارکننده‌های خوردگی

در رویکردی نوآورانه دیگر، محققان نانوکوره‌های توخالی مزوپور رزورسینول-فرمالدهید (MRFH) را سنتز کرده و آن را با ۸-هیدروکسی کوئینولین (8-HQ) به‌عنوان مهارکننده خوردگی بارگذاری کردند. افزودن ۴ درصد وزنی از این نانوذرات به پوشش اپوکسی، عملکرد ضدخوردگی آن را به‌طور چشمگیری افزایش داد. سازوکار این عملکرد شامل رهایش کنترل‌شده از نانوذرات و تشکیل لایه‌ی بازدارنده متراکم بر روی سطح آلیاژ آلومینیوم است که از خوردگی آن جلوگیری می‌کند [۲۱].

۵ آئروژل‌ها و کربن ژل‌های پیشرفته

واکنش تراکمی رزورسینول و فرمالدهید در شرایط سل-ژل (Sol-Gel) یکی از روش‌های استاندارد برای سنتز آئروژل‌های آلی و در نتیجه، کربن آئروژل‌ها است. این مواد به‌دلیل سطح ویژه بسیار بالا و تخلخل کنترل‌پذیر، در زمینه‌های جداسازی، کاتالیزور و ذخیره‌سازی انرژی کاربرد دارند.

۵-۱ آئروژل‌های عایق حرارتی

مطالعه‌ای در سال ۲۰۲۳ به سنتز کامپوزیت‌های آئروژل سیلیکای تقویت‌شده با فنول (Resorcinol-Aerogel) با استفاده از

۶ چالش‌های زیست‌محیطی و ایمنی

با وجود کاربردهای گسترده، ماهیت سمی مواد اولیه رزین RF، چالشی اساسی برای صنعت است. مقررات دولتی در اروپا و آمریکای شمالی، کاهش انتشار فرمالدهید را در محصولات مصرفی الزامی کرده‌اند. در پاسخ به این چالش‌ها، تحقیقات گسترده‌ای بر روی جایگزین‌های زیستی-پایه، مانند رزین‌های مبتنی بر لیگنین و تانن، متمرکز شده است. همچنین، مطالعه سم‌شناسی در سال ۲۰۲۴ بر روی موش‌های کوچک (Kun-ming Mice) نشان داد که نانوماده آئروژل رزورسینول-فرمالدهید در دوزهای مشخص‌شده، سمیت ذاتی بسیار پایینی دارد و به‌خوبی توسط بدن تحمل می‌شود، که این موضوع راه را برای کاربردهای زیست‌پزشکی این ماده هموار می‌کند [۲۴].

۷ نتیجه‌گیری

رزین رزورسینول-فرمالدهید ماده‌ای راهبردی در صنایع مختلف باقی مانده است. پیشرفت‌های اخیر نشان داده است که اگرچه این رزین از نظر زیست‌محیطی با چالش مواجه است، اما توانایی منحصربه‌فرد آن در ایجاد چسبندگی قوی و پایداری شیمیایی و حرارتی، آن را از بسیاری از جایگزین‌ها متمایز می‌کند. آینده رزین RF به تعادل بین حفظ عملکرد و کاهش اثرات منفی زیست‌محیطی وابسته است. به نظر می‌رسد که استفاده از آن در ترکیب با نانومواد، به‌عنوان پوشش‌های هوشمند و پیش‌ماده آئروژل‌های پیشرفته، رشد خود را ادامه خواهد داد، در حالی که در کاربردهای حساس تایر، جایگزین‌های زیستی-پایه به تدریج سهم بازار را در اختیار خواهند گرفت.

مراجع

1. Ren Q., Sun R., Feng D., Ru H., Wang W., Zhang C., Resorcinol Formaldehyde Hydrogel: Synthesis, Polymerization, and Application in Ceramic Gel-Casting, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 647, 129192, **2022**.
2. Mulik S., Sotiriou-Leventis C., Leventis N., Time-Efficient Acid-Catalyzed Synthesis of Resorcinol-Formaldehyde Aerogels, *Chemistry of Materials*, 19, 25, 6138-6144, **2007**.
3. Aras S., Cavusoglu F.C., Unlu D., Synthesis, Characterization, and Thermal Pyrolysis Mechanism of Resorcinol-Formaldehyde Resin-Containing Phenylboronic Acid, *Advanced Engineering Materials*, 26, 15, 2400285, **2024**.
4. Alshrah M., Mark L. H., Buahom P., Lee J. H., Rezaei S., Naguib H. E., Park C. B., Next Generation Thermal Insulators for Operation in High-Temperature and Humid Environments Through Aerogel Carbonization, *Journal of Materials Chemistry C*, 11, 29, 9871-9879, **2023**.
5. Mullot J.U., Minier C., Vasseur P., Pariselli F., Billault I., Calvayrac C., Baltora-Rosset S., Resorcinol Affects Thyroid Function Leading to Harmful Effects – Proposed as SVHC under REACH. French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety (ANSES); **2023**.
6. Auliarta S., Sribudiani E., Somadona S., Resorcinol Formaldehyde Tannin's Adhesive Properties and Adherence to Acacia Mangium, *Perennial*, 17, 2, 35-44, **2021**.
7. Trisatya D.R., Santoso A., Abdurrachman A., Prastiwi D.A., Performance of Six-Layered Cross Laminated Timber of Fast-Growing Species Glued with Tannin Resorcinol Formaldehyde. *Journal of the Korean Wood Science and Technology*. 51, 81-97, **2023**.
8. Galaburda M., Zienkiewicz-Strzalka M., Blachnio M., Bogatyrov V., Kutkowska J., Choma A., Derylo-Marczewska A., Ag-Containing Carbon Nanocomposites: Physico-Chemical Properties and Antimicrobial Activity – Synthesized by Carbonization of RF Polymers Filled with Ag-containing Fumed Silica at 800 °C under Inert Atmosphere, . **2024**.
9. Cassereau P., Safe and Sustainable Bonding Systems for the Tire Industry – Resorcinol- and Formaldehyde-free Adhesives. Presented at: Tire Technology Expo 2024; March 19-21, **2024**.
10. Cheng X., et al., Resorcinol-Formaldehyde Resin Combining Epoxy Resin as Composite Coating with Efficient Anti-Corrosion Resistance and Anti-Biofouling Capacity, *Progress in Organic Coatings*, 203, 109177, **2025**.
11. Yang H., Zhang M., Guan X., Shang X., A Facile Alkali-Assisted Synthesis Strategy for Hierarchical Porous Carbon Aerogels for Supercapacitors. *Molecules*. 29, 5413, **2024**.
12. Reports and Data, Resorcinol Formaldehyde Resin Market Report-Valued at USD 1.2 Billion in 2024, Projected to Reach USD 2.5 Billion by 2034 at a CAGR of %7.5, *Reports and Data*, **2024**.
13. Research and Markets, Resorcinol - Global Strategic Business Report – estimated at US\$43.3millionin2024,projectedto reachUS\$43.3millionin2024,projectedtoreachUS\$690.7 million by 2030 at a CAGR of 4.1%, *Research and Markets*, **2024**.
14. Lee S., Ko Y.-D., Adhesion Properties of Rubber and Kevlar Modified With Resorcinol-Formaldehyde Resin and Rubber Latex, *Journal of the Korean Applied Science and Technology*, 24, 1, 23-30, **2007**.
15. Michelin, Q&A: Michelin Resicare on Road to RF-free Future, *European Rubber Journal*, July/August 2025, 3-49, **2025**.
16. Gao Z., He H., Yang Z., Jia L., Yu W., Liu F., Zheng Q., Improved adhesion of rubber composites by developing environmentally friendly fiber impregnation coatings with good interfacial modulus transition gradients, *Progress in Organic Coatings*, 189, 108325, **2024**.
17. Gao Z., He H., Yang Z., Jia L., Yu W., Liu F., Zheng Q., Improved Adhesion of Rubber Composites by Developing Environmentally Friendly Fiber Impregnation Coatings with Good Interfacial Modulus Transition Gradients, *Progress in Organic Coatings*, 189, 108325, **2024**.
18. Kamel M.M., Ghanem M.A., Rashwan S.M., Mahmoud M.A., El-Mekawy S.A., Mohammed K.M.H., Ibrahim H.E., Synthesis of a Resorcinol-based Derivative as a Corrosion Inhibitor for Low-carbon Steel in 0.5 mol L⁻¹ HCl Medium: Chemical, Electrochemical, and Theoretical Aspects, *RSC Advances*, 14, 27, 19428-19445, **2024**.
19. Kamel M.M., Ghanem M.A., Rashwan S.M., Mahmoud M.A., El-Mekawy S.A., Mohammed K.M.H., Ibrahim H.E., Synthesis of a Resorcinol-Based Derivative as a Corrosion Inhibitor for Low-Carbon Steel in 0.5 mol L⁻¹ HCl Medium: Chemical, Electrochemical, and Theoretical Aspects, *RSC Advances*, 14, 27, 19428-19445, **2024**.
20. Tang Y., Wu X., Zou S., Qin H., Sun K., Sun L., Hou J., Shi W., Li C., Guo F., Resorcinol-Formaldehyde Resin Combining Epoxy Resin as Composite Coating with Efficient anti-Corrosion Resistance and Anti-Biofouling Capacity, *Progress in Organic Coatings*, 203, 109177, **2025**.
21. Hao Y., Duan E., Long J., Song L., Shen Y., Liu S., Anticorrosion Mechanism of epoxy Coating Containing Mesoporous Resorcinol-Formaldehyde Hollow Nanosphere Loaded With 8-Hydroxyquinolin, *Applied Surface Science*, 677, 161014,

2024.

22. Ren J., Zhang T., Kong Y., Zhao Z., Zhu K., Zhang X., Shen X., Facile Synthesis of Phenolic-Reinforced Silica Aerogel Composites for Thermal Insulation Under Thermal-Force Coupling Conditions, *Ceramics International*, 49, 18, 29820-29828, **2023**.
23. Pargai N., Verma S.K., Shaz M.A., Physically Activated Resorcinol-Formaldehyde Derived Carbon Aerogels for Enhanced Hydrogen Storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, 141, 803-810, **2024**.
24. Zheng G., Zhu Y., Wu B., Xu X., Cheng J., Liu Y., Huang S., Chen J., Xiong Q., Chen J., Pilot Study of Acute and Sub-chronic Oral Toxicological Biosafety Evaluation of Resorcinol-Formaldehyde Aerogel Nanomaterial in Kunming Mice, *Journal of Applied Toxicology*, 45, 5, 721-735, **2024**.

مروری بر رباتیک نرم مبتنی بر پلیمر و الاستومر، از مواد تا عملگرها، حرکت و ناوبری

علی اسمعیلی، محمد حسین خالصی^{*}، محمدرضا دوست محمدیان
سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مکانیک

چکیده ...

رباتیک نرم با بهره‌گیری از مواد پلیمری و الاستومری، بدنه‌های پیوسته و انعطاف‌پذیری ذاتی، الگوی نوینی در خودکار گردانی پدید آورده و سازگاری و ایمنی بی‌نظیری در محیط‌های پیش‌بینی‌ناپذیر عرضه می‌کند. این مرور نظام‌مند، پیشرفت‌های اخیر را از چهار منظر به هم پیوسته واکاوی می‌کند: مواد و عملگرها، الگوهای حرکتی، راهبردهای ناوبری و افق‌های آینده. نخست، عملگرهای نرم مبتنی بر پلیمر و الاستومر، از پنوماتیک‌های الاستومری، الاستومرهای دی‌الکتریک، پلیمرهای فعال الکتریکی یونی، هیدروژل‌های پلیمری زیست‌سازگار و ماتریس‌های پلیمری مغناطیسی، همراه با ساخت افزایشی چندماده‌ای و پلیمرهای برنامه‌پذیر با پاسخ ذاتی، بستر یکپارچه‌سازی حسگری و عملگری را فراهم آورده است. دوم، ربات‌های پلیمری و الاستومری با سازوکارهای الهام‌گرفته از طبیعت، از خزیدن و جهیدن در خشکی با پوسته‌های الکتروهیدرولیکی، تا شنای ماهی‌سان با باله‌های پلیمری، پیش‌رانش جت با محفظه‌های الاستومری و پرواز بال‌زن با بال‌های انعطاف‌پذیر، توانایی حرکت چندحالتی در محیط‌های پیچیده را به نمایش می‌گذارند. سوم، الگوریتم‌های مسیریابی، کنترل پیکربندی و حسگری بلادرنگ شکل، ربات‌های پیوسته پلیمری را به ناوبری خودمختار و دقیق در محیط‌های پرمانع قادر ساخته‌اند. چالش‌های باقی‌مانده شامل تأمین انرژی بی‌سیم، توسعه پلیمرهای چندکاره با استحکام، زیست‌سازگاری و خودترمیمی هم‌زمان، کنترل تطبیقی و استانداردسازی است. همگرایی رباتیک نرم با هوش مصنوعی و مهندسی پلیمر، نویدبخش نسلی از ربات‌هاست که مرز میان ماشین و موجود زنده را محو می‌کنند.

واژه‌های کلیدی:

رباتیک نرم، مواد پلیمری و الاستومری، حرکت چندحالتی، ربات‌های پیوسته، ناوبری خودمختار.

^{*}پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

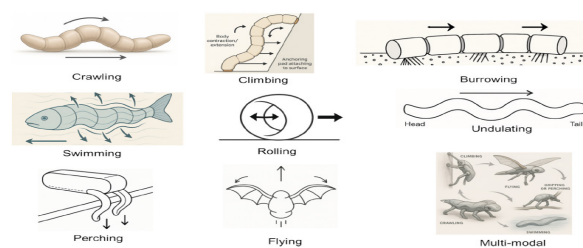
mhkhalesi@semnan.ac.ir

۱ مقدمه

رباتیک نرم به عنوان الگویی تحول آفرین در خودکارگردانی، با بدنه های پیوسته و به شدت کشسان خود، سازگاری و ایمنی بی نظیری برای مانور در محیط های درهم ریخته، ناهموار و پیش بینی ناپذیر فراهم می کند؛ قابلیت هایی همچون خزیدن، بالا رفتن، شناوری و حتی تغییر شکل، این ربات ها را قادر می سازد از موانع عبور کنند و از شکاف های باریک بگذرند، در حالی که ربات های صلب با بدنه خشک و مفاصل ثابت در چنین شرایطی ناکارآمدند [۱].

عملگرهای نرم به عنوان اجزای اصلی تولیدکننده حرکت و نیرو در این ربات ها، با تبدیل انرژی ورودی به حرکت مکانیکی، هسته عملکردی آن ها را شکل می دهند. در میان روش های مختلف تحریک، عملگرهای پنوماتیکی به دلیل دسترسی آسان به هوا و سادگی نسبی سامانه های کنترلی، بیشترین کاربرد را در رباتیک نرم به خود اختصاص داده اند [۲]. در کنار عملگرهای پنوماتیکی، عملگرهای الاستومر دی الکتریک با بهره گیری از تغییر شکل زیاد تحت میدان الکتریکی، پاسخ سریع و چگالی انرژی بالا، به عنوان گزینه ای کارآمد برای تحریک ربات های نرم متحرک مطرح شده اند [۳]. سامانه های نرم با بهره گیری از انعطاف پذیری و سازگاری ذاتی، به ویژه در محیط های زیر آب برای کاوش های اعماق دریا، پایش حیات دریایی و حسگری زیست محیطی بسیار نویدبخش ظاهر شده اند [۴].

با این حال، شکاف میان انعطاف پذیری ذاتی مواد مصنوعی و پیچیدگی سامانه های زیستی، پژوهشگران را به سوی مطالعه عمیق تر ساختارهای عملگری و حسی در جهان زنده سوق داده است. طیف متنوعی از راهبردهای حرکتی که ربات های نرم امروزی به کار می گیرند، در شکل ۱ به تصویر کشیده شده است. مطالعه ساختارهای عملگری و حسی در جهان زنده، به عنوان الگویی برای توسعه نسل جدید ربات های نرم با کارایی بی نظیر عمل کرده است [۵]. در این راستا، بهره گیری از روش های ساخت افزایشی چندماده ای مانند چاپ سه بعدی پردازش نور



شکل ۱. مروری بر راهبردهای حرکتی در رباتیک نرم، شامل خزیدن، شناکردن، بالارفتن، پرواز و حرکت موجی [۱].

دیجیتال، امکان یکپارچه سازی بی درنگ عملگری و حسگری را در پیکره ای واحد فراهم آورده و ربات های نرم را به سامانه هایی خودپایش گر و بی نیاز از حسگرهای بیرونی تبدیل کرده است [۶].

با وجود این پیشرفت ها، چاپ سه بعدی ربات های نرم هنوز با دشواری هایی چون انقباض غیریکنواخت، اتصال چندماده ای و نیاز به راهکارهای کنترلی نوین روبه روست [۷]. برای فایق آمدن بر این چالش ها، در سطح ماده، مواد نرم برنامه پذیر با بهره گیری از انرژی ذخیره شده یا پاسخ ذاتی به محرک های محیطی، می توانند تغییر شکل های برگشت پذیر و خودمختاری از خود نشان دهند که با سازوکارهای زیستی رقابت می کند [۸].

این دستاوردها در سطح ماده، شالوده لازم برای خلق ربات هایی با قابلیت های حرکتی پیچیده را فراهم آورده است. در این مسیر، رباتیک نرم با الهام از موجودات زنده به مدد پیشرفت در مواد محرک، حسگری و فناوری های ساخت، اکنون به بازآفرینی حرکت، پاسخ دهی و سازگاری شگفت انگیز سامانه های زیستی نزدیک شده است [۹]. برای نمونه، ربات نرم دوزیست و بی سیم با ساختاری ساده، با بهره گیری هم زمان از گرمایش القایی برای خزیدن، پشتک زدن و صعود به سطح آب و از نیروی لورنتس برای شنای هدایت شونده، گذار بی وقفه میان محیط های خشکی و آبی را ممکن ساخته است [۱۰]. هم چنین، میلی ربات نرم مغناطیسی که با پاسخ به رطوبت و دمای محیط ریخت خود را میان حالت پاماند برای راه رفتن دواندایی و حالت چرخ برای غلتش تغییر می دهد، ناوبری سازگار در سطوح ناهموار، پله ها و شکاف ها را به نمایش گذاشته است [۱۱]. حتی در سامانه هایی با ساختار صلب نیز بهره گیری از الگوهای حرکتی موجودات نرم تن، مانند سه مد حرکتی الهام گرفته از کرم اینچ با خزیدن سریع، خزش کند در فضاهای تنگ و دست ورزی چنددرجه آزادی امکان بازرسی سازه های پیچیده و عبور از موانع بزرگ را فراهم ساخته است [۱۲]. پیشرفت به سوی ربات های نرم خودمختار، با مفهوم چاپ چهاربعدی حلقه بسته شتاب گرفته است؛ در این رویکرد، حسگرها و عملگرهای چاپ شده به کمک مدل های یادگیری ماشین و کنترل کننده های پویا چنان یکپارچه می شوند که ربات بی نیاز از فرمان بیرونی می تواند در محیط های نامعین واکنش نشان دهد [۱۳]. این پیشرفت ها، طیف گسترده ای از ربات های نرم را با قابلیت های حرکتی و کنترلی متنوع پدید آورده است که بسته به سازوکار تحریک و نوع مواد سازنده برای کاربردهای ویژه عرضه می کنند.

ربات های نرم امروزی، بنابر سازوکار تحریک و نوع مواد سازنده، طیفی گسترده از سامانه ها را تشکیل می دهند که هر

چندگانه، قابلیت تغییر شکل برگشت پذیر را با زیست سازگاری بالا تلفیق کرده، گزینه های ایده آلی برای رباتیک نرم و مهندسی پزشکی به شمار می آیند [۱۹]. در مقیاسی فراگیرتر، ربات های نرم پزشکی با بهره گیری از مواد منعطف هم سان با بافت های زیستی، مسیر تحول را از تشخیص و درمان کم تهاجمی تا توانبخشی و اندام های مصنوعی رباتیکی پیموده اند و ایمنی بیمار را با کاستن از تهاجم و بهبود ناوبری در معابر تنگ آناتومیک ارتقا می بخشند [۲۰]. در مرز میان زیست شناسی و مهندسی، ربات های زیست تلفیقی با ادغام بافت های زنده نظیر سلول های عضلانی و ریزاندامگان ها با اجزای مصنوعی، از بازده انرژی بالا، خودترمیمی و سازگاری ذاتی با محیط بهره می برند و مرز میان ماشین و موجود زنده را بازتعریف می کنند [۲۱]. این تنوع در مواد و شیوه های تحریک، شالوده قابلیت های حرکتی ربات های نرم را شکل می دهد و نحوه تعامل آن ها با محیط های گوناگون را تعیین می کند، موضوعی که در ادامه به تفصیل واکاوی می شود. حرکت در محیط های خشکی برخلاف ربات های صلب که با چرخ یا مفاصل مکانیکی بر زمین مسلط می شوند، ربات های نرم خشکی رو برای جابه جایی ناگزیر از گفت و گویی هوشمندانه با سطح زیرین خود هستند. در رویکردی مدولار، ربات خزنده تماماً نرم با الهام از کرمینه ها، از دو پودمان الکترو هیدرولیکی با پوسته پلیمری انعطاف ناپذیر و پرشده با مایع دی الکتریک تشکیل شده است. با اعمال ولتاژ، نیروی الکترواستاتیک مایع را به بخش بدون الکتروود می راند و پودمان سر رو به بالا خم می شود. این خمش از طریق قاب بدنه موجی طولی پدید می آورد که با کمک پدهای تماسی با ضریب اصطکاک ناهمسان، سازوکار لنگر متناوب کرمینه را بازآفرینی می کند: هنگام خمش، پد سر با اصطکاک بالا قفل می شود و پد دم را به جلو می کشد و هنگام بازگشت، پد دم مهار شده و پد سر می لغزد. این چرخه با وزنی تنها ۸ گرم، پیشروی پایدار ربات را روی سطوح گوناگون ممکن ساخته است [۲۲].

در مسیری دیگر، یک ربات میلی متری با بهره گیری از چاپ چهاربعدی و پاسخ هم زمان به گرما و میدان مغناطیسی، روی سطوح ناهموار می خزد، می غلتد و با هم افزایی دو سازوکار، از پله های بستر جامد بالا رفته، محموله را به نقطه هدف حمل می کند [۲۳]. این قابلیت های حرکتی در محیط های ناهموار و حتی بسترهای نرم زیستی، مکمل دیدگاه های کلان تری است که از مرور نظام مند طراحی ربات های نرم پادار به دست می آید. در این زمینه، مرورهای جامع طراحی ربات های نرم پادار نشان می دهد که الگوی گام برداری به شدت تابع محیط عملیاتی ربات است. در ربات های خزنده، گام دومهاره با درگیری متناوب

یک مزیت های منحصربه فردی برای کاربردهای ویژه عرضه می کنند. عملگرهای نرم پاسخگو به محرک های محیطی، با الهام از رفتارهای هوشمندانه زیستی همچون بسته شدن برگ گیاه قهقهه و حرکت کرم اینچ، قادرند با دریافت محرک هایی نظیر دما، رطوبت، نور و میدان های الکتریکی یا مغناطیسی، تغییر شکل های برگشت پذیر و قابل برنامه ریزی از خود نشان دهند و به دلیل انعطاف پذیری و سبکی ذاتی، گزینه های ایده آلی برای طیف گسترده ای از کاربردهای رباتیک نرم به شمار می آیند [۱۴]. تنوع محرک ها، مواد پاسخگو و گستره کاربردهای این عملگرها، یک جا در شکل ۲ به تصویر کشیده شده است.

در این میان، پلیمرهای فعال الکتریکی یونی با وزن سبک، فعال سازی با ولتاژ پایین و امکان بهره گیری از منابع تجدیدپذیر، گزینه هایی پایدار برای توسعه عملگرهای نرم، ماهیچه های مصنوعی و حسگرها به شمار می آیند [۱۵]. هم چنین، الیاف عضله مصنوعی الکتروشیمیایی با بهره گیری از تزریق یون میان رشته و الکترولیت، تغییر شکل برگشت پذیر و کنترل پذیری دقیق را با ولتاژ پایین و اثر گرمایی ناچیز فراهم می کنند و به دلیل ریخت شناسی رشته ای و سازوکار انقباضی، قرابت چشمگیری با ماهیچه های طبیعی دارند [۱۶]. در مسیری موازی، ربات های پیوسته مغناطیسی با بهره گیری از کنترل غیرتماسی میدان، قابلیت های برجسته ای در ناوبری فضاهای تنگ و دست ورزی دقیق مانند هدایت سیم راهنما درون رگی و جراحی کم تهاجمی از خود نشان داده اند [۱۷]. در حوزه پزشکی، ربات های نرم مغناطیسی ساخته شده از ذرات مغناطیسی نشانه در ماتریس های پلیمری منعطف، با بهره گیری از طراحی های ساختاری برگرفته از اورینگامی و کیریگامی، چشم انداز تازه ای در دارورسانی هدفمند، جراحی کم تهاجمی و تشخیص بیماری ها گشوده اند [۱۸]. عملگرهای هیدروژلی زیست الهام نیز با بهره گیری از طراحی های ساختاری ناهمسانگرد و پاسخ دهی به محرک های

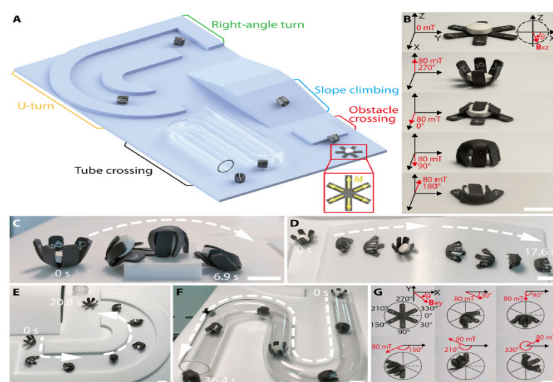


شکل ۲ طرح واره کلی از عملگرهای نرم پاسخگو به محرک های محیطی و کاربردهای آن در حوزه های گوناگون [۱۴].

کشسان، اعمال خمش موضعی به ناحیه‌ای از حلقه، با علامتی مخالف انحنای ذاتی آن، مرکز جرم ربات را چنان جابه‌جا می‌کند که وقتی جابه‌جایی از نصف طول تماس با زمین فراتر رود، گشتاور گرانشی پدیدآمده ربات را یک گام به جلو می‌غلطاند. این سازوکار با تغییر شکل کوچک (نرخ تغییر شکل ۰/۰۹) و سرعت متوسط ۱۸۳ میلی‌متر بر ثانیه (۰/۹۴ طول بدنه بر ثانیه)، ربات را قادر می‌سازد از پله‌هایی به بلندی ۱۵ میلی‌متر بالا رود، شیب ۱۲/۴ درجه را بپیماید و از شکافی به پهنای ۱۰۰ میلی‌متر (۰/۵۳ طول بدنه) عبور کند [۲۸]. ربات‌های مغناطیسی نرم با قابلیت بازیکربندی نیز می‌توانند با غلتش بر روی بازوهای خود جابه‌جا شوند؛ برای نمونه، ربات شش‌بازویی که با روش مغناطیسی کردن تک‌مرحله‌ای، گشتاور مغناطیسی شعاعی را در هر بازو ذخیره می‌کند، تحت میدان دوار پشتک می‌زند و پیش می‌رود، در حالی که جسمی را در آغوش گرفته، می‌تواند از پله ۴ میلی‌متری بالا رود، شیب ۱۶ درجه را بپیماید و در لوله شیشه‌ای S شکل ناوبری کند [۲۹]. توانایی این ربات شش‌بازویی در غلتش، حمل هم‌زمان محموله، بالا رفتن از پله و شیب و ناوبری در مسیرهای مارپیچ، در شکل ۳ به‌نمایش درآمده است. بدین ترتیب، ربات‌های نرم خشکی‌رو، از خزندگان مدولار الکتروهایدرولیکی گرفته تا پرشگران پنوماتیکی چشم‌اندازی نویدبخش برای ناوبری مستقل در زمین‌های پیچیده ترسیم کرده‌اند.

حرکت در محیط‌های آبی

ربات‌های مینباتوری زیرآب، به‌واسطه ابعاد کوچک، نوفه کم و چابکی بالا، به‌ابزاری کارآمد برای کاوش‌های دریایی، پایش

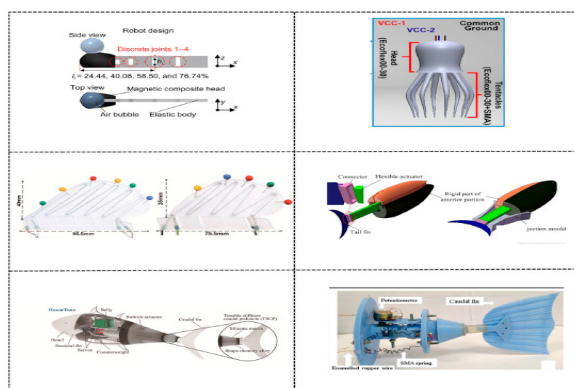


شکل ۳ ربات مغناطیسی نرم شش‌بازویی در حال اجرای مانورهای گوناگون: غلتش و حمل هم‌زمان قرص، بالا رفتن از پله‌ای به بلندی ۴ میلی‌متر، بالا و پایین رفتن از شیب ۱۶ درجه، انجام چرخش‌های تند و عبور از لوله شیشه‌ای S شکل [۲۹].

پاهای جلویی و عقبی و انقباض و انبساط بدنه، کارآمدترین راهکار پیش‌رانش است و بسته به ترتیب تعویض تکیه‌گاه پاها، به دو شیوه پله‌ای و پشتک‌زدن تقسیم می‌شود. در ربات‌های راه‌رونده، تقارن توزیع پاها پایداری ایستایی را افزایش می‌دهد، حال‌آنکه گام قطری در ربات‌های چهارپا سرعت بیشتری با کمترین اتکای هم‌زمان پاها فراهم می‌کند و ربات‌های شش‌پا با گام سه‌پایی متناوب پایدارترند. چالش کلیدی در همه این پیکربندی‌ها ایجاد اصطکاک ناهمسانگرد است که در ساده‌ترین حالت با طراحی پاهای شیب‌دار و در طرح‌های پیشرفته‌تر با پاهای چندماده‌ای و ضرایب اصطکاک متغیر تأمین می‌شود [۲۴]. در افق پیشرفته‌تر، یادگیری تقویتی عمیق نیز به کمک طراحی گام ربات‌های چهارپای نرم آمده است؛ در نمونه‌ای، رباتی با چهار پای پیوسته تاندون-محرك، بدون نیاز به مدل ریاضی صریح، از طریق الگوریتم سافت اکتور-کریٹیک و یادگیری برنامه درسی، گام بهینه خود را فراگرفت و با تصحیح خودکار انحراف مسیر، توانست ابزارهای دستی را تا مقصد حمل کند [۲۵].

افزون بر بهینه‌سازی گام، دسته‌ای دیگر از ربات‌های نرم با بهره‌گیری از ناپایداری کمانش پوسته‌های کروی دوقطبی، جهش را برای عبور از موانع بزرگ برمی‌گزینند. این فراسازه‌های مدولار بادشونده، با موتناژ پودمان‌های Snap متشکل از محفظه بادی و پوسته الاستومری دوپایدار طراحی شده‌اند و با رسیدن فشار به آستانه بحرانی، انرژی کشسان ذخیره‌شده را به‌صورت ناگهانی آزاد می‌کنند. این سازوکار با ورودی فشار واحد، جهش‌های چندمسیره بازگشت‌پذیر و تغییر ریخت میان پیکربندی تخت برای خزیدن و استوانه‌ای برای بالارفتن از کابل را ممکن می‌سازد [۲۶]. در مسیری موازی، پرشگر نرم پنوماتیکی جهت‌دار با بهره‌گیری از کمانش نامتقارن پوسته‌ای نیمه‌باز با شکاف T شکل طراحی شده است؛ در این سازوکار، با افزایش فشار داخلی، پوسته به‌طور نامتقارن دچار وارونگی ناگهانی می‌شود و بخشی از آن پیش از بخش دیگر به زمین برخورد می‌کند، که این برخورد مایل، گشتاوری کوچک ایجاد کرده و ربات را در جهتی مشخص پرتاب می‌کند. با پیش‌تنظیم فشار هوای ورودی، مسیر پرش به دقت قابل کنترل است و ربات می‌تواند بر سکوهایی با فاصله و ارتفاع گوناگون بپرد، از درون بطری عمیق خارج شود و از روی موانعی چون ماسه و سنگ‌فرش عبور کند [۲۷].

سازوکار غلتش در ربات‌های نرم با رویکرد بارگذاری خمش موضعی نیز به‌خوبی تحلیل شده است؛ در رباتی با پیکربندی بیضی‌وار و هشت عملگر پنوماتیک توزیع‌شده روی یک حلقه



شکل ۴ کاربرد ساختارهای سفتی متغیر گرمایی در ربات‌های ماهی‌سان؛ نمونه‌هایی از شناگر نرم موجی لاروماند، ربات هشت‌پای نرم چندماده‌ای، ربات ماهی با باله‌های نرم پستی و منحنی، ربات ماهی نرم با مازول‌های عضله مصنوعی، ربات ماهی با ساقه دم تنظیم‌پذیر و ربات ماهی کارانژیفرم مبتنی بر آلیاژ حافظه‌دار [۳۲].

به گیره امکان می‌دهد از روزنه‌ای تنگ وارد محفظه‌ای بسته شود، موانع را دور بزند و شی هدف را گرفته بازیابی کند کاری که بازوی رباتیک به‌تنهایی قادر به انجام آن نیست [۳۳].

در مرز میان شنا و تعامل با بستر، سامانه رباتیکی زیست‌الهام با بهره‌گیری از جت آب برای روان‌سازی موضعی، خود را درون ماسه‌های اشباع زیرآب فرو می‌برد و سپس با یک سازوکار نرم و بی‌سیم مبتنی بر انبساط شعاعی چرخه‌ای همانند صدف تیغی، از دل رسوبات بیرون می‌آید [۳۴].

در مرز نوآوری پیش‌رانش زیرآب، رانشگر جت مصنوعی پیژوالکتریک با ابعاد فشرده $3 \times 3 \times 1/5$ سانتی‌متر و مقاوم به فشار ۲۰ مگاپاسکال معادل عمق ۲۰۰۰ متر، طراحی شده که با بهره‌گیری از تغییر شکل سریع لرزاننده‌ی پیژوالکتریک تحت موج مربعی، در هر چرخه دو بار جت رو به بیرون تولید می‌کند و به بیشینه رانش $16/4$ میلی‌نیوتن و سرعت متوسط $9/4$ سانتی‌متر بر ثانیه دست می‌یابد. این پودمان‌ها که بدون هرگونه سازوکار انتقال یا درزگیر پویا کار می‌کنند، می‌توانند به‌صورت بازپیکربندی‌پذیر به یکدیگر متصل شوند و دو پیکربندی رباتیکی متمایز Driller برای فرو رفتن و نمونه‌برداری چرخشی از بستر و Catcher برای حرکت چابک، گرفتن هدف و بازگشت را شکل دهند و بدین‌ترتیب راهکاری نویدبخش برای مأموریت‌های اکتشافی در فضاها تنگ و اعماق دریا ارائه کنند [۳۵].

بدین‌ترتیب، ربات‌های نرم زیرآب با بهره‌گیری از طیف گسترده‌ای از سازوکارهای پیش‌رانش از نوسان باله‌ها و پیش‌رانش جت گرفته تا خزیدن، نفوذ در بستر و شناوری

محیط‌های آبی و بازرسی فضاها تنگ زیرآب بدل شده‌اند. این ربات‌ها با الهام از جانداران آبی، شش‌الگوی حرکتی اصلی شامل شنای ماهی‌سان، پیش‌رانش جت، پارو زنی، خزیدن زیرآبی، حرکت تازک‌سان و شیوه‌های ترکیبی را به کار می‌گیرند که هر یک متناسب با شرایط محیطی و نیازهای مأموریتی برگزیده می‌شود [۳۰].

در ربات‌های ماهی‌سان، پیش‌رانش عمدتاً به دو شیوه تحقق می‌یابد: نوسان بدن و باله دم که موجی گذرا را در طول بدن به‌سوی دم گسیل می‌دهد و بسته به میزان درگیری بدنه، به زیرگروه‌های مارماهی‌وار، زیرکارانژیفرم، کارانژیفرم و تون‌ماهی‌وار تقسیم می‌شود و نوسان باله‌های میانی و جفتی که در آن باله‌های پشتی، منحنی و سینه‌ای با حرکات مواج یا نوسانی نیروی رانش تولید می‌کنند و مانورپذیری بالاتری در شتاب‌گیری و چرخش‌های درجا فراهم می‌آورند. در کنار این دو، پیش‌رانش جت با پرتاب ناگهانی آب از محفظه بدن، شتاب‌های لحظه‌ای بالایی ایجاد می‌کند و پارو زنی با زائده‌های انعطاف‌پذیر، حرکت کم‌صدا و سازگار با محیط را ممکن می‌سازد [۳۱].

افزون بر الگوهای حرکتی، تنظیم سفتی بدن نیز عاملی کلیدی در شنای کارآمد به‌شمار می‌رود؛ ماهی‌های طبیعی با تغییر سفتی عضلات خود، ویژگی‌های مکانیکی بدن را با بسامد نوسان و شرایط جریان هم‌آهنگ می‌کنند و ربات‌های ماهی‌سان نیز با بهره‌گیری از ساختارهای سفتی‌متغیر شامل مواد هوشمند، سازوکارهای متخاصم، سامانه‌های سیالی و رویکردهای پیوندی می‌توانند به‌طور بی‌درنگ صلیبیت بدنه را تغییر دهند تا بیشینه رانش، بازده پیش‌رانشی و مانورپذیری در طیف گوناگونی از سرعت‌ها و مانورها تأمین شود [۳۲]. نمونه‌هایی از ربات‌های ماهی‌سان از میلی‌شناگرهای لاروماند تا ربات‌های مجهز به آلیاژهای حافظه‌دار، در شکل ۴ به‌تصویر کشیده شده‌اند.

در مرز میان دست‌ورزی و جابه‌جایی، گیره نرم زیرآبی با شش بازوی مستقل و مکنده‌های توزیع‌شده روی هر بازو، فراتر از نقش مرسوم گیره‌های انتهایی بازوهای رباتیک، قادر است خود به‌تنهایی بخزد و شنا کند. این گیره با الهام از هشت‌پا، سریع‌ترین گام خزیدن خود را با تحریک هر دو بازوی جداشده با بازوی غیرفعال به دست می‌آورد و می‌تواند در شش جهت حرکت کند و مسیرهای مربع، مثلث و ۸ را با چابکی بالا بپیماید. با تحریک هم‌زمان شش بازو، شنای عمودی ممکن می‌شود و با ایجاد اغتشاش نامتقارن حین شنای عمودی، شنای مایل و فرود جهت‌دار نیز به‌دست می‌آید. این قابلیت‌های حرکتی همه‌جانبه، همراه با توانایی گرفتن اجسامی به‌مراتب بزرگ‌تر از ابعاد خود،

مکعبی خود به طور ذاتی قفل می شود، بدین معنا که هیچ نیروی فشاری یا گشتاوری بر صفحه فوقانی نمی تواند آن را تا کند، با عبور تاندون ها از درون صفحات جانبی و بهینه سازی مسیر آن ها برای کاهش اصطکاک، تنها با یک موتور از حالت تخت به مکعب کامل باز می شود. فنرهای پیچشی نصب شده در لولاها، نیروی لازم برای استقرار خودکار را تأمین می کنند و با تنظیم تعداد فنرها یا طول تاندون ها، می توان ترتیب باز شدن پودمان های متوالی یا موازی را برنامه ریزی کرد. نتیجه، بازوی رباتیکی است با نسبت تاشوندگی طولی بالا، حدود ۳/۷، وزن کم و قابلیت تحمل بار فشاری محوری در حالت قفل شده، که چشم انداز روشنی برای کاربرد در مأموریت های فضایی، پناهگاه های تاشو و ربات های بازپیکربندی پذیر ترسیم می کند [۳۷].

گامی فراتر از تغییر شکل صلب، مفهوم هواپیمای برخاست و فرود عمودی نرم (Soft-PVTOL) نشان می دهد که چگونه تغییر شکل پذیری پیوسته می تواند دینامیک پرواز را به طور بنیادین دگرگون کند. در این پیکربندی، پیش ران ها بر بازوهای نرمی سوار شده اند که با مدل انحنای ثابت توصیف می شوند؛ انحنای بازوها به عنوان ورودی کنترلی مجازی عمل کرده، سامانه را کاملاً عملگر می سازد، ویژگی ای که در پرنده PVTOL معمولی فرومحرک دست نیافتنی است. این قابلیت به Soft-PVTOL اجازه می دهد تا موقعیت و وضعیت را مستقل از یکدیگر ردیابی کند، از جمله شناور ماندن در زاویه پیچ ۹۰ درجه، در حالی که کنترل کننده مبتنی بر انفعال، پایداری نمایشی سراسری خطای ردیابی را تضمین می کند [۳۸].

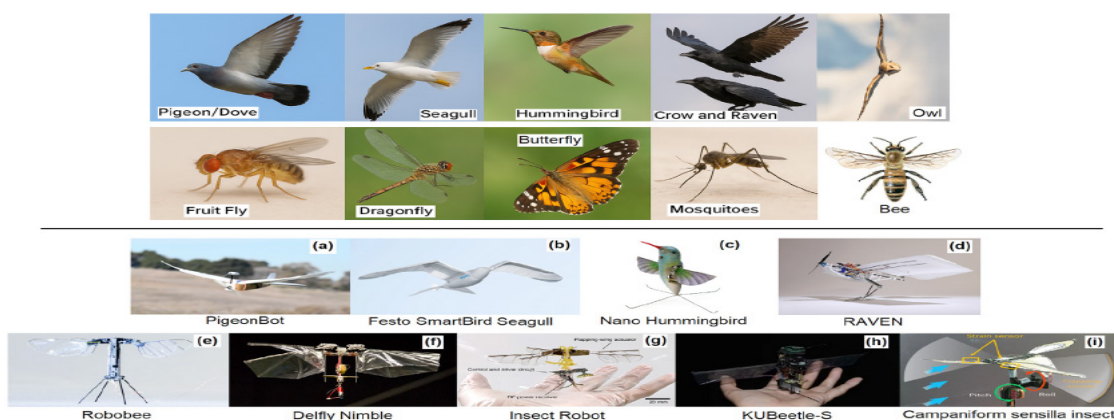
یک ریزپرنده بالزن چندحالت با الهام از سوسک های مهاجر، تلفیق پرواز و جابه جایی زمینی را با یک موتور واحد به پیش می راند. بال های انعطاف پذیر الیاف کربنی با رگ بندی شعاعی،

چندحالت و با کمک مواد پاسخگو، ساختارهای سفتی متغیر و طراحی های بازپیکربندی پذیر، اکنون قادرند مأموریت های پیچیده اکتشافی و عملیاتی را در محیط های چالش برانگیز آبی به انجام رسانند.

حرکت در هوا و سازوکارهای نشست و قفل شونده

ربات های پرنده بالزن در مقیاس میکرو، با الهام از حشرات و مرغ های مگس خوار، از سازوکارهای آیرودینامیکی ناپایا مانند گردابه لبه حمله، بازچرخانی بال و کف زدن و پرتاب برای تولید برآ و پیش رانش در اعداد رینولدز پایین بهره می برند. در این پرنده های کوچک، بال های انعطاف پذیر که به طور سازه ای با بسامد تشدید کوک شده اند، بخش عمده ای از انرژی اینرسی را در چرخه بال زدن ذخیره و آزاد می کنند و مصرف انرژی را کاهش می دهند. فراتر از پرواز ایستا و پیش رونده، مانور نشست بر سطوح عمودی یا وارونه یکی از چالش برانگیزترین مهارت ها در این ربات هاست که نیازمند هماهنگی دقیق میان ترمز آیرودینامیکی، بازجهت دهی زاویه پیچ و انطباق بدنه برای چسبیدن یا قفل شدن بر سطح است. حسگرهای کوچک بینایی، جریان نوری و واحدهای اندازه گیری اینرسی، همراه با کنترل کننده های بازتابی سریع، نقش کلیدی در پایداری پرواز و اجرای موفق نشست ایفا می کنند [۳۶]. پیوند میان پروازگران طبیعی و نمونه های مهندسی شده الهام گرفته از آن ها، در شکل ۵ به تصویر کشیده شده است.

در حوزه سازه های جمع شونده و قفل شونده، بازوهای رباتیکی تاندون-محرک با الهام از اوریگامی مکعبی، نمونه دیگری از تلفیق هوشمندانه طراحی سازه ای و تحریک ساده هستند. در این طرح، ساختار اوریگامی تخت پذیر و صلب که در پیکربندی



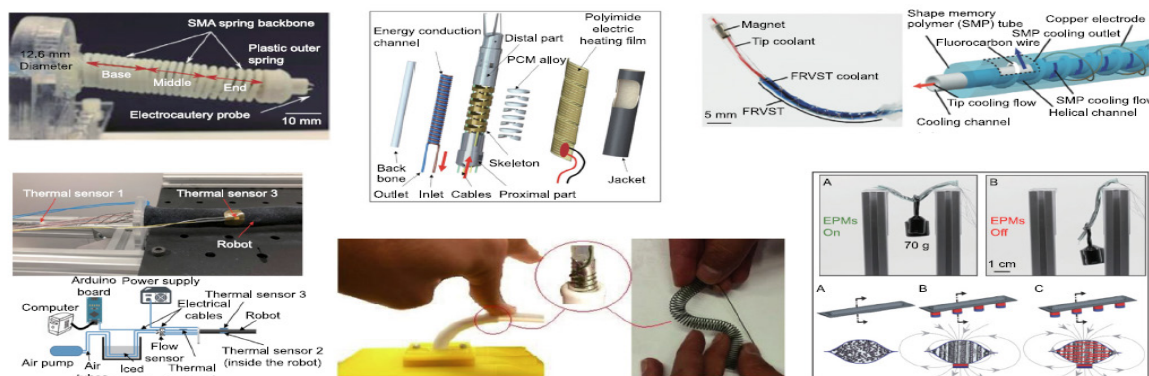
شکل ۵ نمای کلی از پروازگران طبیعی شامل پرندگان و حشرات در نیمه بالایی و نمونه های مهندسی شده ریزپرنده های بالزن زیست الهام در نیمه پایینی [۳۶].

پیکربندی ربات‌های پیوسته در محیط‌های پرممانع، به دلیل درجات آزادی بالا و افزونگی ذاتی، همواره با چالش محاسبات سنگین سینماتیک معکوس و نرخ موفقیت پایین در یافتن راه‌حل‌های شدنی روبه‌رو بوده است. در نوآوری الگوریتمی، پژوهشگران با بهره‌گیری از الگوریتم درخت تصادفی سریع‌الکشف (RRT)، مسیر اولیه بدون برخورد را در فضای کاری ربات می‌یابند و سپس آن را با سه منحنی بزیه مرتبه دوم، که هر یک متناظر با قطعه‌ای از ربات سه‌قطعه‌ای است، برازش می‌کنند. در این فرایند، قیده‌های پیوستگی و انحنای یکنواخت با واداشتن برابری بردارهای مماس در نقاط اتصال قطعات و کنترل فاصله میان نقاط کنترل تأمین می‌شود و خطای طولی میان منحنی برازش‌شده و طول واقعی هر قطعه به‌عنوان معیار پذیرش پیکربندی به‌کار می‌رود. این روش، کاملاً بی‌نیاز از محاسبات سینماتیک معکوس است و در آزمون‌های شبیه‌سازی با شش چیدمان مانع مختلف، نرخ موفقیت دستیابی به پیکربندی شدنی را تا ۹۶/۵٪ رسانده است، دست‌کم ۱۴/۸٪ بیش از الگوریتم مرسوم FABRIK، درحالی‌که میانگین زمان محاسبه را بیش از ۵۵ کاهش داده، خطای انتهایی را در نمونه اولیه فیزیکی ربات شیردار نیتینولی به حدود ۰/۶۷ میلی‌متر رسانده است [۴۱].

در چشم‌اندازی فراگیرتر، مرور نظام‌مند راهبردهای ناوبری خودمختار در جراحی‌های درون‌مجرای و درون‌رگی نشان می‌دهد که سطح خودمختاری ناوبری، از هدایت غیرفعال (سطح ۱) تا خودمختاری مشروط با برنامه‌ریزی حرکت بلادرنگ (سطح ۳)، مستقیماً به انتخاب و بلوغ الگوریتم‌های برنامه‌ریزی حرکت وابسته است. الگوریتم‌های گراف‌منا مانند ای‌استار و دیکسترا برای مسیرهای ایستا با انحنای کم مناسبند، اما در محیط‌های دینامیک و بافت‌های تغییرشکل‌پذیر، روش‌های نمونه‌برداری فضایی مانند RRT و نقشه‌راه احتمالاتی،

بازده برآ را تا ۲۲ درصد افزایش می‌دهند و در مد زمینی، میله پیش‌بال تاشو عرض ربات را از ۳۵/۶ به ۱۰/۲ سانتی‌متر کاهش داده، گذر از شیب ۱۰ درجه و سطوح ناهموار را ممکن می‌سازد [۳۹]. فراتر از یک سازوکار منفرد، مرور نظام‌مند روش‌های سفتی متغیر در ربات‌های انعطاف‌پذیر جراحی نشان می‌دهد که این روش‌ها در سه خانواده جای می‌گیرند: تقابل نیروهای داخلی، با افزایش هم‌زمان کشش تاندون‌ها یا فشار بادی برای مقاومت در برابر خمش؛ محدودسازی حرکت نسبی، با جرم‌شدگی دانه‌ای، لیفی یا لایه‌ای، یا با قفل‌کننده‌های مکانیکی که درگیری دندان‌های یا مغناطیسی را فعال می‌کنند و بهره‌گیری از مواد پاسخگو، از جمله آلیاژهای ذوب‌شونده و پلیمرهای حافظه‌دار شکلی که با گرمایش نرم و با سرمایش صلب می‌شوند، یا سیالات رئولوژیک که تحت میدان مغناطیسی یا الکتریکی گرانش خود را تغییر می‌دهند. هر روش موازنه‌ای متفاوت میان پیوستگی تنظیم، نسبت تغییر سفتی، سرعت پاسخ، حجم اشغالی و پیچیدگی سامانه کمکی ارائه می‌دهد و انتخاب نهایی به نیازهای بالینی، از جمله قطر مجرای آناتومیک، آستانه آسیب گرمایی بافت و ضرورت قفل‌شدگی بدون مصرف انرژی، گره خورده است [۴۰]. نمونه‌هایی از ربات‌های جراحی انعطاف‌پذیر که با بهره‌گیری از مواد پاسخگو، سفتی خود را تغییر می‌دهند، در شکل ۶ نشان داده شده است.

بدین ترتیب، ربات‌های پرنده نرم با بهره‌گیری از سازوکارهای پیشرفته پرواز، طراحی‌های جمع‌شونده و قفل‌شونده و روش‌های سفتی متغیر، اکنون قادرند میان پرواز، نشستن، خزیدن و حتی پیکربندی مجدد جابه‌جا شوند. این قابلیت‌های حرکتی و ساختاری، همراه با الگوریتم‌های پیشرفته مسیریابی و حسگری شکل، موضوعی است که در ادامه به تفصیل واکاوی می‌شود. برنامه‌ریزی مسیر و کنترل پیکربندی در ربات‌های پیوسته کنترل



شکل ۶ ربات‌های جراحی انعطاف‌پذیر با قابلیت تغییر سفتی از طریق مواد پاسخگو؛ از چپ به راست، ربات پیوسته با فنرهای آلیاژ حافظه‌دار، بازوی جراحی با آلیاژ ذوب‌شونده، کاتر مغناطیسی با بدنه ذوب‌شونده، ربات پیوسته با لوله‌های پلیمری و ربات نرم با سیال رئولوژیک مغناطیسی [۴۰].

این پیشرفت‌ها نشان می‌دهند که ربات‌های پیوسته اکنون به بلوغی رسیده‌اند که می‌توانند مسیر خود را در محیط‌های پیچیده بیابند، پیکربندی خود را با قیدهای انحنای تطبیق دهند و شکل واقعی خود را برای تصحیح بی‌درنگ مسیر حس کنند؛ قابلیت‌هایی که تا همین اواخر تنها در داستان‌های علمی-تخیلی یافت می‌شدند.

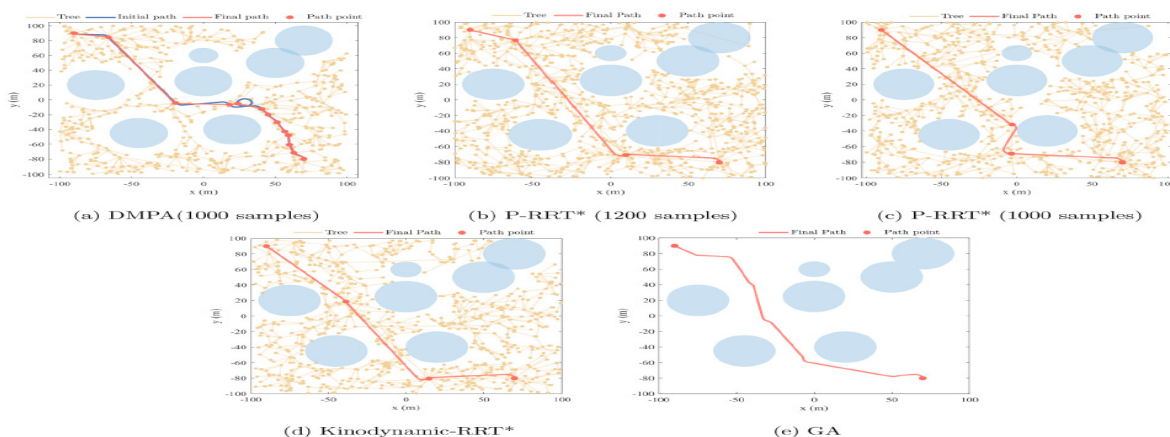
نتیجه‌گیری و افق‌های آینده

مرور نظام‌مند ارائه‌شده در این مقاله نشان می‌دهد که رباتیک نرم در طول دو دهه اخیر، از ایده نوظهور در حاشیه رباتیک کلاسیک، به یکی از پویاترین و میان‌رشته‌ای‌ترین شاخه‌های پژوهشی تبدیل شده است. در بعد مواد و عملگرها، جامعه پژوهشی اکنون به جعبه‌ابزار غنی از مواد پاسخگو و سازوکارهای تحریک دست یافته است: از عملگرهای پنوماتیکی با نیروی بالا و کنترل ساده گرفته تا الاستومرهای دی‌الکتریک با پاسخ سریع و چگالی انرژی بالا، از پلیمرهای فعال الکتریکی یونی با ولتاژ پایین و زیست‌سازگاری مناسب تا رشته‌های عضله مصنوعی الکتروشیمیایی که با سازوکار انقباضی خود قرابت چشمگیری با ماهیچه‌های طبیعی دارند و از ربات‌های مغناطیسی با قابلیت ناوبری غیرتماسی در فضاهای تنگ تا عملگرهای هیدروژلی زیست‌الهام با قابلیت تغییر شکل برگشت‌پذیر و زیست‌سازگاری بالا. در انتهای این طیف، ربات‌های زیست‌تلفیقی با ادغام بافت‌های زنده و اجزای مصنوعی، مرز میان ماشین و موجود زنده را بازتعریف می‌کنند. این تنوع مواد و شیوه‌های تحریک، شالوده قابلیت‌های حرکتی ربات‌های نرم را شکل داده است. در بعد حرکت و ناوبری، ربات‌های نرم امروزی دیگر به یک یا دو الگوی حرکتی محدود نیستند. در محیط‌های خشکی، آن‌ها

به‌ویژه وقتی با بهینه‌سازی محلی یا یادگیری تقویتی تلفیق شوند، انعطاف‌پذیری بیشتری عرضه می‌کنند [۴۲].

در همین امتداد، برای وسایل نقلیه دابینز، مانند هواپیماهای بدون سرنشین بال‌ثابت و ربات‌های زیرآبی خودمختار، که شعاع گردش کمینه دارند، الگوریتم MDR-RRT* با بهره‌گیری از بزرگ‌سازی شعاع ایمنی، برخوردیابی مسیرهای دابینز را به برخوردیابی پاره‌خط‌های ساده با حاشیه امن تبدیل می‌کند و با راهبرد نمونه‌برداری تطبیقی، زاویه ورود گره‌های میانی را چنان تنظیم می‌کند که از انحنای زائد جلوگیری شود. سپس، الگوریتم CCPOA با بسط نظریه دابینز سه‌نقطه‌ای به مسئله کوتاه‌ترین مسیر مقید به انحنای، زوایای راه‌نقاط را از طریق حل تکراری معادلات مثلثاتی بهینه می‌کند و طول مسیر نهایی را بدون نیاز به برنامه‌ریزی غیرخطی پرحجم به کمینه می‌رساند. نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهد که این رویکرد تلفیقی، اکتشاف سریع با MDR-RRT* و بهینه‌سازی زاویه با CCPOA، در محیط‌های پرممانع، مسیرهایی هموارتر و کوتاه‌تر از الگوریتم‌های kinody-namc-RRT* و ژنتیک تولید می‌کند [۴۳]. در شکل ۷ مقایسه روند مسیریابی این الگوریتم‌ها در محیط دارای مانع نمایان شده است.

سرانجام، هر راهکار مسیریابی و کنترل پیکربندی، هرچقدر هم دقیق، زمانی در عمل کارآمد خواهد بود که ربات بتواند شکل واقعی خود را در لحظه حس کند. در اینجا است که شبکه حسگری شکل تلفیقی (FSN)، با تصحیح خطاهای ذاتی مدل انحنای ثابت قطعه‌ای با استفاده از داده‌های IMU، حداکثر خطای موقعیت را بر روی نمونه دو متری پنج‌قطعه‌ای به ۱۲/۳۸ میلی‌متر می‌رساند و با زمان استنتاج متوسط ۸/۲ میلی‌ثانیه، بازخورد بلادرنگ را برای حلقه کنترل فراهم می‌کند [۴۴].



شکل ۷ مقایسه کوتاه‌ترین مسیرهای برنامه‌ریزی‌شده توسط DMPA، P-RRT*، Kinodynamic-RRT و الگوریتم ژنتیک در محیط پرممانع [۴۳].



شکل ۸ مروری بر کاربردهای واقعی رباتیک نرم در حوزه‌های گوناگون، شامل پزشکی، کشاورزی و تعاملی [۱].

اما شکاف میان شبیه‌سازی و واقعیت، هزینه بالای گردآوری داده و دشواری تعبیه حسگرهای چندحالتی در بدنه‌های نرم، موانعی هستند که باید برطرف شوند. گستره کاربردهای واقعی ربات‌های نرم در حوزه‌های گوناگون، از پزشکی و کاوش‌های زیرآب گرفته تا کشاورزی و تعامل انسان-ربات، در شکل ۸ به‌نمایش درآمده است.

در افق پیش رو، هم‌گرایی رباتیک نرم با هوش مصنوعی، مواد هوشمند و زیست‌مهندسی، نویدبخش نسلی از ربات‌هاست که نه‌تنها از موجودات زنده الهام می‌گیرند، بلکه می‌توانند با بدن انسان و محیط‌های طبیعی چنان سازگار شوند که مرز میان ماشین و موجود زنده را محو کنند. تحقق این چشم‌انداز به همکاری بین‌رشته‌ای پایدار میان رباتیک، علم مواد، زیست‌شناسی، پزشکی و علوم رایانه گره خورده است؛ هم‌افزایی‌ای که رباتیک نرم را به یکی از تأثیرگذارترین حوزه‌های علمی قرن بیست‌ویکم بدل خواهد کرد.

می‌توانند با بهره‌گیری هوشمندانه از اصطکاک، تغییر شکل بدنه و ناپایداری‌های کشسان، بخزند، راه بروند، بجهند و بغلطند. در محیط‌های آبی، از شنای ماهی‌سان و پیش‌رانش جت گرفته تا خزیدن در بستر و نفوذ در رسوبات، طیف گسترده‌ای از سازوکارهای پیش‌رانش را به‌کار می‌گیرند. در هوا نیز ربات‌های بال‌زن با الهام از حشرات، همراه با طراحی‌های جمع‌شونده و قفل‌شونده و روش‌های سفتی متغیر، قادرند میان پرواز، نشستن، خزیدن و حتی پیکربندی مجدد جابه‌جا شوند. هم‌زمان، پیشرفت‌های چشمگیر در الگوریتم‌های برنامه‌ریزی مسیر و کنترل پیکربندی مانند روش‌های مبتنی بر RRT که بی‌نیاز از سینماتیک معکوس عمل می‌کنند و الگوریتم‌های بهینه‌ساز مسیرهای مقید به انحنا همراه با حسگری بلادرنگ شکل از طریق شبکه‌های یادگیری عمیق، ربات‌های پیوسته را به بلوغ رسانده است که می‌توانند مسیر خود را در محیط‌های پرمانع بیابند، پیکربندی خود را با قیدهای انحنا تطبیق دهند و شکل واقعی خود را برای تصحیح بی‌درنگ مسیر حس کنند.

با وجود این دستاوردهای خیره‌کننده، رباتیک نرم هنوز در آستانه بلوغ کامل قرار دارد و چالش‌های مهمی پیش روی آن است. تأمین انرژی و توان برای سامانه‌های کاملاً بی‌سیم، به‌ویژه در کاربردهای پزشکی و کاوش‌های زیرآب، همچنان گلوگاه اساسی به‌شمار می‌رود. در حوزه مواد و ساخت، نیاز به توسعه مواد چندکاره‌ای که هم‌زمان استحکام مکانیکی، زیست‌سازگاری، خودترمیمی و پاسخ‌دهی به محرک‌ها را داشته باشند، همراه با روش‌های ساخت افزایشی دقیق‌تر و مقیاس‌پذیرتر، برای عبور از نمونه‌های آزمایشگاهی به محصولات تجاری ضروری است. پیچیدگی دینامیک غیرخطی ربات‌های نرم نیز الگوریتم‌های کنترلی مبتنی بر یادگیری را بیش از پیش ضروری می‌سازد،

مراجع

1. Eyvazian A., Song Y., Hovhannes C., Savari A., Sawaran Singh N.S., State-of-the-Art Soft Robotic Systems for Unstructured and Real-World Environments: A Systematic Review, *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 73, 102264, **2025**.
2. Liu J., Cheng Q., Sun T., Liu Z., Xu J., Wang Y., Design, Fabrication, and Measurement of Pneumatic Soft Actuators: A Review, *Sensors and Actuators A: Physical*, 398, 117326, **2025**.
3. Xi S., Yang S., Xiang C., Chen Y., Niu Y., Yang J., He X., Advancements and Challenges in Dielectric Elastomer Actuator-Based Biomimetic Mobile Robots, *Sensors and Actuators A: Physical*, 380, 116024, **2024**.
4. Hasib S.A., Gulzar M.M., Oishy S.R., Maaruf M., Habib S., Shakoor A., An Investigation of Innovative Strategies in Underwater Soft Robotics, *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 70, 102123, **2025**.
5. Ren L., Li B., Wei G., Wang K., Song Z., Wei Y., Ren L., Liu Q., Biology and Bioinspiration of Soft Robotics: Actuation, Sensing, and System Integration, *iScience*, 24, 103075, **2021**.
6. Miao Y., Liu X., Yang S., Ma J., Fabrication of Self-Sensing Soft Robots via Multi-Material Digital Light Processing 3D Printing of Hydrogels, *Materials & Design*, 257, 114394, **2025**.
7. Arivendan A., Thangiah W.J.J., Palanisamy S., Palaniappan M., Karuppiyah G., 3D Printing Technologies for Soft Robotics—An Overview, Sustainable Composites for Automotive Engineering, Woodhead Publishing, First Edition, Cambridge, UK, 295-320, **2026**.
8. Hebner T.S., White T.J., Dickey M.D., Hayward R.C., Ware T.H., Programmable Soft Matter: Shaping Function, *Matter*, 9, 102526, **2026**.
9. Chen Z., Chen J., Jung S., Kim H.-Y., Lo Preti M., Laschi C., Ren Z., Sitti M., Full R.J., Yang G.-Z., Bioinspired and Biohybrid Soft Robots: Principles and Emerging Technologies, *Matter*, 8, 102045, 1-56, **2025**.
10. Yang X., Leanza S., Ze Q., Zhao R.R., Electromagnetic-Stimulated Untethered Amphibious Soft Robot with Multimodal Locomotion, *Materials Today*, 87, 11-19, **2025**.
11. Zhong S., Nie R., Zheng Z., Hou Y., Shi Q., Huang Q., Fukuda T., Wang H., Magnetically Controlled Multimodal Motion for Environmentally Adaptive Soft Millirobots with Transformable Wheel-Leg Morphology, *The Innovation*, 7, 101146, 1-11, **2026**.
12. Tang Y., Liu C., Ma X., Zhang L., Wang J., Inchworm-Inspired Climbing Robot for Steel Structures with Three Bionic Operating Modes, *Automation in Construction*, 181(Part C), 106665, **2026**.
13. Zolfagharian A., Kaynak A., Kouzani A., Closed-Loop 4D-Printed Soft Robots, *Materials & Design*, 188, 108411, **2020**.
14. Sun L., Li Z., Zhang Y., Lu Y., Zhang S., Stimuli-Responsive Shape-Morphing Soft Actuators: Metrics, Materials, Mechanism, Design and Applications, *Progress in Materials Science*, 155, 101531, **2025**.
15. Dayyoub T., Zadorozhnyy M., Ladokhin D.G., Askerov E., Filippova K.V., Iudina L.D., Iushina E., Telyshev D.V., Maksimkin A., Ionic Electroactive Polymers as Renewable Materials and Their Actuators: A Review, *Journal of Renewable Materials*, 13, 1267-1292, **2025**.
16. Deng J., Ren M., Dong L., Li W., Di J., Recent Progress and Challenges of Electrochemical Artificial Muscle Fiber, *Materials Today*, 92, 780-800, **2025**.
17. Li P., Chen Y., Lin X., Ye C., Zhang J., Fang D., Liang C., A Survey on Magnetically Driven Continuum Robots for Biomedical Application, *Robotics and Autonomous Systems*, 198, 105316, **2025**.
18. Li B., Xu N., Liu H., Li R., Zhang Y., Zhang Y., Wu R., Lyu Y., Liu X., Magnetic Robotization in Clinic Medicine: A Review, *Magnetic Medicine*, 1, 100037, **2025**.
19. Li C., Pan K., Xu Q., Chen H., Research Progress in Bio-inspired Hydrogel Actuators: From Structural Design to Actuation Mechanisms, Performance Optimization, and Applications, *Materials Today Chemistry*, 48, 102917, **2025**.
20. Fei G., Zhang S., Li Y., Peng M., Tang Z., Gu X., Li X., Zhang K., Xie J., Ni Y., Zhou K., Tu M., Emerging Soft Medical Robots for Clinical Translations from Diagnosis through Therapy to Rehabilitation, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 165, 100990, **2025**.
21. Li Y., Zhang C., Zhang Q., Guo J., Yang L., Liang W., Liu L., Construction and Control of Bio-Syncretic Robots Actuated by Living Materials, *Biomimetic Intelligence and Robotics*, 5, 100263, **2025**.
22. Kim S., Cha Y., A Soft Crawling Robot with a Modular Design Based on Electrohydraulic Actuator, *iScience*, 26, 106726, **2023**.
23. Hu X., Ge Z., Wang X., Jiao N., Tung S., Liu L., Multifunctional Thermo-Magnetically Actuated Hybrid Soft Millirobot Based on 4D Printing, *Composites Part B: Engineering*, 228, 109451, **2022**.
24. Yu Z., Duan A., Zhu Z., Zhang W., Biomimetic Soft-Legged

- Robotic Locomotion, Interactions and Transitions in Terrestrial, Aquatic and Multiple Environments, *Sustainable Materials and Technologies*, 40, e00930, **2024**.
25. Ji Q., Fu S., Tan K., Thorapalli Muralidharan S., Lagrelius K., Danelia D., Andrikopoulos G., Wang X.V., Wang L., Feng L., Synthesizing the Optimal Gait of a Quadruped Robot with Soft Actuators Using Deep Reinforcement Learning, *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, 78, 102382, **2022**.
 26. Park J.-S., Ki K., Lee A., Sun J.-Y., Kim H.-Y., Snap Inflatable Modular Metastructures for Multipath, Multimode Morphing Machines, *Cell Reports Physical Science*, 6, 102448, **2025**.
 27. Li M., Zhang H., Fang W., Wu J., Feng X.-Q., Directional Soft Jumper by Harnessing Asymmetric Snapping of a Semi-Open Shell, *Extreme Mechanics Letters*, 72, 102242, **2024**.
 28. Yang P., Gao L., Huang R., Xiong Y., Mao Y., Huang F., Dang F., Rolling Mechanism and Performance of a Soft Robot Driven by Local Curvature Loading, *Robotics and Autonomous Systems*, 195, 105212, **2025**.
 29. Ju Y., Hu R., Xie Y., Yao J., Li X., Lv Y., Han X., Cao Q., Li L., Reconfigurable Magnetic Soft Robots with Multimodal Locomotion, *Nano Energy*, 87, 106169, **2021**.
 30. Wang P., Liu X., Song A., Actuation and Locomotion of Miniature Underwater Robots: A Survey, *Engineering*, 51, 195-214, **2025**.
 31. Koiri M.K., Sharma A.K., Jha A., Kumar J., A Comprehensive Review of Bio-Inspired Swimming in Robotic Fishes, *Sensors and Actuators A: Physical*, 394, 116913, **2025**.
 32. Shao H., Lin C., Yang Z., Deng L., Yang J., He X., Xie F., Variable Stiffness Structures in Biomimetic Robotic Fish: A Review of Mechanisms, Applications, and Challenges, *Biomimetics*, 11, 219, **2026**.
 33. Wu M., Afridi W.H., Wu J., Afridi R.H., Wang K., Zheng X., Wang C., Xie G., Octopus-Inspired Underwater Soft Robotic Gripper with Crawling and Swimming Capabilities, *Research*, 7, 0456, **2024**.
 34. Nayak A., Seo H., Gravish N., Tolley M.T., Burrowing and Unburrowing in Submerged Granular Media through Fluidization and Shape-Change, *Frontiers in Robotics and AI*, 12, 1546407, **2025**.
 35. Li K., Zhang H., Chen Z., Li L., Chen S., Zhang L., Reconfigurable Underwater Robots with Dual-Jet Piezoelectric Synthetic Jet Thruster, *International Journal of Mechanical Sciences*, 300, 110510, **2025**.
 36. Hashim H.A., From Insects to Bio-Inspired Micro Flapping Wing Aerial Vehicles Intelligent Flight: A Review, Design Principles, and Future Prospects, *Defence Technology*, 11, 100114, **2026**.
 37. Liu F., Terakawa T., Liang Z., Komori M., A Self-Locking Tendon-Driven Robotic Arm Inspired by Cubic Origami, *Mechanism and Machine Theory*, 217, 106230, **2025**.
 38. Flores G., Spong M.W., The Soft-PVTOL: Modeling and Control, *Robotics and Autonomous Systems*, 187, 104925, **2025**.
 39. Zhu H., Zhang W., Sun J., Multimodal Bioinspired Flapping-Wing Vehicle (M-BioFMAV): Design and Aerodynamic Optimization for Agricultural Plant Protection in Greenhouses, *Computers and Electronics in Agriculture*, 241, 111261, **2025**.
 40. Lin B., Song S., Wang J., Variable Stiffness Methods of Flexible Robots for Minimally Invasive Surgery: A Review, *Biomimetic Intelligence and Robotics*, 4, 100168, **2024**.
 41. Pan Q., Wang H., Feng Y., Guo S., Luo J., RRT-Based CPC: A Configuration Planning Method for Continuum Robots Using Rapidly-Exploring Random Tree Algorithm, *Robotics and Autonomous Systems*, 195(Part C), 105190, **2025**.
 42. Pan M., Ma C., Wang K., Su Y., Zhang Z., Li M., Liang K., A Systematic Review of Autonomous Navigation Strategies in Robot-Assisted Interventional Surgery, *Applied Soft Computing*, 186(Part B), 114141, **2026**.
 43. Wang J., Bi C., Liu F., Shan J., Dubins-RRT Motion Planning Algorithm Considering Curvature-Constrained Path Optimization, *Expert Systems with Applications*, 296(Part B), 128390, **2026**.
 44. Zhang Y., Zhang J., Jin T., Ma G., Chen L., Li L., IMU-Based Fusion Shape Network for Shape Sensing in Continuum Robot, *Sensors and Actuators A: Physical*, 401, 117630, **2026**.

واژه‌های کلیدی:

هوش مصنوعی،
پتروشیمی،
تحلیل اقتصادی.

نقش توسعه هوش مصنوعی در صنعت پتروشیمی

پارسا متقی^{۱*}، مهرانوش محمدی^۲

۱. تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، دانشجوی کارشناسی مهندسی شیمی

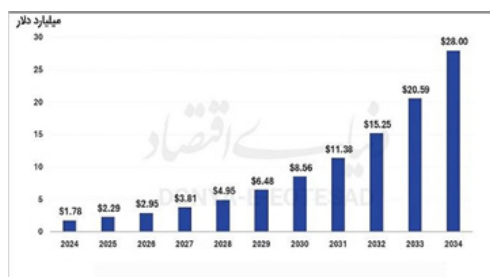
۲. تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، عضو هیئت علمی کارشناسی مهندسی شیمی

چکیده ...

صنعت پتروشیمی به عنوان یکی از ستون‌های اصلی اقتصاد جهانی، همواره با چالش‌هایی نظیر پیچیدگی فرایندهای شیمیایی، نسبت هزینه‌های بالای انرژی و ضرورت حفظ ایمنی در محیط‌های پرخطر روبرو بوده است. ظهور هوش مصنوعی و فناوری‌های مبتنی بر داده، الگوهای سنتی مدیریت و کنترل در این صنعت را به شدت تغییر داده است. این مقاله با هدف بررسی نقش تحول‌آفرین هوش مصنوعی در بهینه‌سازی فرایندهای تولید، توسعه محصولات نوآورانه، اجرای برنامه‌های نگهداری پیش‌بینانه، مدیریت زنجیره تأمین، ارتقای ایمنی عملیاتی و خودکارسازی تصمیم‌گیری‌های هوشمند نگاشته شده است. در این پژوهش، علاوه بر تبیین مبانی نظری، کاربرد این فناوری‌ها در شرکت‌های پیشرو بین‌المللی و شرکت‌های مشابه در صنعت پتروشیمی ایران مورد تحلیل قرار گرفته است. همچنین با رویکردی انتقادی، ابعاد فنی، چالش‌های اجرایی و تحلیل‌های اقتصادی از جمله میزان مقرون به صرفه بودن و بازگشت سرمایه در پیاده‌سازی این سامانه‌ها در مقایسه با روش‌های سنتی، بررسی و ارزیابی شده است. علاوه بر این، تأثیر این فناوری‌ها بر کاهش نوسانات عملیاتی، افزایش طول عمر تجهیزات و کاهش خطاهای انسانی مورد واکاوی قرار گرفته است. یافته‌های این مطالعه نشان می‌دهد که اگرچه پیاده‌سازی هوش مصنوعی نیازمند سرمایه‌گذاری اولیه قابل توجه در زیرساخت‌ها و نیروی انسانی متخصص است، اما کاهش هزینه‌های عملیاتی و افزایش بهره‌وری در بلندمدت، آن را به ضرورتی اجتناب‌ناپذیر برای رقابت‌پذیری در بازارهای جهانی تبدیل کرده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

parsamotaghi216@gmail.com



شکل ۱ ارزش بازار هوش مصنوعی در صنایع شیمیایی در سالهای ۲۰۲۴-۲۰۳۴.

۱ مقدمه

صنعت پتروشیمی، به عنوان یکی از پیچیده ترین بخش های صنایع فرایندی در جهان، با حجم عظیمی از داده های تولید شده در هر ثانیه مواجه است. این داده ها که از حسگرهای مختلف در واحدها، برج های تقطیر، واکنشگاه ها و سامانه های کنترل جریان استخراج می شوند، حاوی اطلاعات حیاتی برای مدیریت بهینه عملیات هستند. با این حال، روش های سنتی تحلیل داده ها و کنترل های مبتنی بر مدل های ریاضی کلاسیک، اغلب در مواجهه با تغییرات ناگهانی شرایط عملیاتی، پیچیدگی های غیرخطی فرایندها و نیاز به پیش بینی دقیق خرابی ها، با محدودیت هایی روبرو هستند. در سال های اخیر، تحول رقومی و ظهور هوش مصنوعی، مسیر جدیدی را پیش روی این صنعت گشوده است. برخلاف سامانه های کنترلی قدیمی که تنها بر پایه واکنش به تغییرات موجود کار می کردند، سامانه های مبتنی بر هوش مصنوعی با بهره گیری از یادگیری ماشین، شبکه های عصبی و الگوریتم های بهینه سازی، توانایی یادگیری از الگوهای گذشته و پیش بینی رویدادهای آینده را دارند. این فناوری تنها به معنای خودکار سازی ساده نیست، بلکه به معنای ارتقای سطح هوشمندی در تصمیم گیری های حساس عملیاتی است. و نیازمند به افزایش بازدهی انرژی، کاهش اثرات زیست محیطی، مدیریت هزینه های سنگین نگهداری تجهیزات و ارتقای سطح ایمنی در برابر حوادث ناگوار از جمله محرک های اصلی حرکت به سمت هوشمندسازی در پتروشیمی ها هستند. در دنیای رقابتی امروز، شرکت هایی که بتوانند از کلان داده ها برای پیش بینی تقاضای بازار، بهینه سازی زنجیره تأمین و کاهش مصرف منابع استفاده کنند، مزیت راهبردی قابل توجهی نسبت به رقبای خواهند داشت. این مقاله با هدف ارائه دیدگاهی جامع و علمی، به بررسی دقیق کاربردهای هوش مصنوعی در حوزه های کلیدی صنعت پتروشیمی می پردازد. در این راستا، علاوه بر بررسی مبانی علمی، تلاش شده است تا با استفاده از مطالعات درمورد شرکت های پیشرو جهانی و بررسی وضعیت صنعت در ایران، ابعاد عملیاتی، چالش های اجرایی و همچنین جذابیت های اقتصادی این فناوری مورد واکاوی قرار گیرد. هدف نهایی این پژوهش، ارائه الگویی تحلیلی است که بتواند بین قابلیت های نظری هوش مصنوعی و واقعیت های اجرایی در واحدهای پتروشیمی، پیوند برقرار کند. در نمودار (۱) ارزش بازار هوش مصنوعی در صنایع شیمیایی در سال های ۲۰۲۴-۲۰۳۴ مشاهده می شود.

۱ بهینه سازی فرایندهای تولید

بهینه سازی فرایندها در صنعت پتروشیمی به معنای دستیابی به

بالاترین میزان بازدهی تولید با کمترین میزان مصرف مواد اولیه و انرژی است [۱]. در واحدهای فرایندی، متغیرهای متعددی از جمله دما، فشار، نرخ جریان و ترکیب شیمیایی مواد ورودی، بر کیفیت محصول نهایی و مصرف انرژی تأثیر مستقیم دارند [۲]. سامانه های سنتی کنترل فرایند اغلب با محدودیت هایی در مدیریت روابط غیرخطی و متداخل روبرو هستند [۳]. هوش مصنوعی با استفاده از الگوریتم های یادگیری ماشین و کنترل پیش بینی مبتنی بر مدل، می تواند الگوهای پیچیده میان این متغیرها را شناسایی کرده، تنظیمات بهینه را به صورت لحظه ای اعمال کند [۴]. این امر منجر به کاهش نوسانات عملیاتی و پایداری بیشتر فرایند می شود [۵]. شرکت اکسون موبیل از مدل های پیشرفته یادگیری ماشین و تحلیل داده های عظیم در واحدهای تقطیر و اصلاح آن استفاده می کند. با به کارگیری این سامانه ها، اکسون موبیل توانسته است تنظیمات دقیق عوامل فرایندی را حتی در زمان تغییر در کیفیت خوراک در واحدهای پالایش و تقطیر حفظ کند. در این سامانه کاهش چشمگیر مصرف سوخت در کوره ها و افزایش دقت در کنترل کیفیت محصولات مشاهده می شود؛ هر چند نیاز بسیار بالا به زیرساخت های محاسباتی قدرتمند و چالش یکپارچه سازی داده های قدیمی با مدل های جدید دارد. از دیدگاه اقتصادی با توجه به مقیاس عظیم عملیات، هر درصد بهبود در بازدهی انرژی منجر به صرفه جویی میلیون دلاری در هزینه های سوخت می شود. اگرچه هزینه سرمایه ای برای زیرساخت های محاسباتی و مجوزهای نرم افزاری بسیار بالا است، اما نرخ بازگشت سرمایه به دلیل کاهش هزینه های عملیاتی انرژی بسیار سریع است. در ایران، شرکت پتروشیمی فراگیر ماهتاب (و واحدهای مشابه در مجتمع های دیگر پتروشیمی) تلاش هایی برای استفاده از سامانه های کنترل پیشرفته مبتنی بر هوش مصنوعی به منظور کنترل کیفیت محصول انجام داده اند. این سامانه ها با تحلیل داده های حسگرها، از انحراف کیفیت محصول از محدوده استاندارد در واحد عملیاتی واحدهای تولید پلی اتیلن و پلی پروپیلن جلوگیری می کند. پیاده سازی

خواص فیزیکی و شیمیایی مواد جدید پیش از انجام آزمایش‌های فیزیکی استفاده می‌کند. همچنین این روش کاهش زمان لازم برای چرخه تحقیق و توسعه و کاهش هزینه‌های آزمایشگاهی را فراهم می‌کند. هر چند وابستگی شدیدی به کیفیت و حجم داده‌های آزمایشگاهی برای آموزش دقیق دارد. با توجه به این که توسعه محصولی جدید می‌تواند سال‌ها زمان ببرد، استفاده از هوش مصنوعی باعث کاهش هزینه‌های تحقیق و توسعه شده، با سرعتی تر وارد بازار شدن محصولات نوآورانه، سودآوری شرکت را به شدت افزایش می‌دهد؛ بنابراین، این سرمایه‌گذاری در بلندمدت بسیار مقرون به صرفه است. شرکت‌های تولیدکننده مواد افزودنی و کاتالیزورهای پتروشیمی ایران در برخی از واحدهای تحقیقاتی خود، از ابزارهای محاسباتی و مدل‌های ریاضی برای شبیه‌سازی رفتار پلیمرهای اصلاح شده استفاده می‌کنند تا خواص آن‌ها (مانند مقاومت حرارتی) بهبود یابد و باعث کمک به توسعه محصولات با ارزش افزوده بالاتر و کاهش وابستگی به واردات مواد افزودنی خاص شود و کمک به کمبود نرم‌افزارهای تخصصی و محدودیت در دسترسی به پایگاه‌های داده جهانی برای مدل‌سازی‌ها شود. از نظر مقایسه و تحلیل تطبیقی هم‌سطح فناوری، شرکت‌های خارجی مانند آرامکو از هوش مصنوعی در سطح بنیادی‌ترین مراحل کشف مواد استفاده می‌کنند، درحالی‌که در شرکت‌های داخلی، تمرکز بیشتر بر بهبود و اصلاح محصولات موجود است و از نظر اقتصادی، مدل خارجی بر پایه کاهش هزینه‌های تحقیق و توسعه در مقیاس جهانی است، اما مدل داخلی بیشتر بر پایه کاهش وابستگی به واردات و جایگزینی محصولات داخلی با محصولات خارجی بنا شده است؛ همچنین چالش اصلی در نمونه خارجی، مدیریت پیچیدگی داده‌های مولکولی است، درحالی‌که در نمونه داخلی، چالش اصلی دسترسی به ابزارهای محاسباتی به‌روز و پایگاه‌های داده معتبر است.

۳ نگرانی و تعمیرات پیش‌بینانه

در صنایع پتروشیمی، توقف‌های ناگهانی تجهیزات به دلیل خرابی‌های غیرمنتظره می‌تواند منجر به خسارات مالی بسیار سنگین و خطرات ایمنی جدی شود [۱۱]. روش‌های سنتی نگهداری، عمدتاً بر دو پایه «نگهداری اصلاحی» و تعمیر پس از خرابی یا «نگهداری پیشگیرانه» (تعویض قطعات بر اساس زمان یا کارکرد مشخص) استوار هستند [۱۲]. این رویکردها اغلب یا منجر به توقف‌های غیرضروری می‌شوند یا نمی‌توانند از خرابی‌های لحظه‌ای جلوگیری کنند [۱۳]. هوش مصنوعی با استفاده از فنون پایش وضعیت و تحلیل داده‌های حاصل از

هوش مصنوعی در این واحد پتروشیمی باعث کاهش ضایعات تولید و محصولات خارج از استاندارد و پایداری بیشتر در کیفیت محصول نهایی شده است. ولی محدودیت‌هایی به منظور دسترسی به سخت‌افزارهای پیشرفته و نیاز به نیروی متخصص داخلی برای نگهداری و آموزش کادر وجود دارد؛ اما از نظر اقتصادی کاهش میزان محصولات خارج از استاندارد، مستقیماً به معنای کاهش ضرر مالی ناشی از بازفراوری یا فروش با قیمت پایین است این سرمایه‌گذاری برای واحدهای تولیدی ایران با توجه به محدودیت‌های اقتصادی، بسیار مقرون به صرفه است؛ زیرا هزینه‌های سرمایه‌ی کمتری نسبت به شرکت‌های خارجی دارد و بازگشت سرمایه از طریق کاهش ضایعات، سریع محقق می‌شود. از منظر مقایسه فنی، شرکت‌های خارجی به دلیل بهره‌گیری از زیرساخت‌های عظیم داده‌ای و مدل‌های پیچیده محاسباتی، در سطح بسیار بالاتری از خودکارسازی قرار دارد و تمرکز اصلی آن بر بهینه‌سازی انرژی است. در مقابل، شرکت‌های داخلی بیشتر بر جنبه‌های کنترل کیفیت و کاهش ضایعات تمرکز دارند. در حالی که شرکت‌های خارجی سرمایه‌گذاری‌های کلان را برای رسیدن به بازدهی انرژی انجام می‌دهند، صنایع داخلی با سرمایه‌گذاری‌های هدفمند و کوچک‌تر بر روی کاهش ضایعات، به دنبال سودآوری سریع‌تر هستند اما چالش اصلی در نمونه‌های داخلی، نبود زیرساخت‌های محاسباتی یکپارچه است، درحالی که در شرکت‌های خارجی، چالش اصلی مدیریت حجم عظیم و پراکنده داده‌هاست.

۲ شناسایی ترکیبات جدید و توسعه محصولات نوآورانه

در صنعت پتروشیمی، فرایند تحقیق و توسعه برای کشف مواد شیمیایی جدید و بهینه‌سازی ساختار مولکولی، نیازمند آزمایش‌های آزمایشگاهی متعدد و هزینه‌بر است [۶]. روش‌های سنتی مبتنی بر آزمون و خطا، نه تنها زمان بسیار زیادی را می‌طلبند، بلکه احتمال خطای انسانی و محدودیت در بررسی تمامی ترکیب‌های ممکن را نیز به همراه دارند [۷]. هوش مصنوعی با استفاده از روش‌های محاسباتی پیشرفته مانند یادگیری عمیق و شبیه‌سازی‌های مولکولی، می‌تواند فضای ترکیب‌های شیمیایی را جستجو کرده، ویژگی‌های مواد جدید را پیش‌بینی کند [۸]. این فناوری با ایجاد مدل‌های رابطه ساختار-ویژگی، سرعت کشف کاتالیزورهای جدید و پلیمرهای با خواص مکانیکی خاص را به شدت افزایش می‌دهد [۹]. همچنین، هوش مصنوعی می‌تواند با تحلیل داده‌های طیف‌سنجی و سوانگاری، فرایند شناسایی دقیق ترکیبات را در محصولات نیمه‌ساخته تسريع کند [۱۰]. شرکت آرامکو از مدل‌های یادگیری پیشرفته ماشین برای پیش‌بینی

هماهنگی دقیق میان تأمین کنندگان، واحدهای تولیدی و مشتریان نهایی است [۱۷]. نوسانات قیمت مواد اولیه، عدم قطعیت در تقاضای بازار و اختلالات احتمالی در مسیرهای حمل و نقل، همگی می‌توانند منجر به انباشت بیش از حد موجودی یا کمبود محصولات شوند [۱۸]. هوش مصنوعی با استفاده از الگوریتم‌های پیش‌بینی توالی‌های زمانی و تحلیل داده‌های کلان، می‌تواند تقاضای بازار را با دقت بسیار بالایی پیش‌بینی کند [۱۹]. همچنین، مدل‌های بهینه‌سازی ریاضی و یادگیری تقویت‌شده می‌توانند مسیرهای بهینه حمل‌ونقل را تعیین کرده، سطح بهینه موجودی را در انبارها، با هدف کاهش هزینه‌های نگهداری، مدیریت کنند [۲۰]. این فناوری امکان هماهنگی لحظه‌ای میان تولید و تقاضا را فراهم می‌آورد [۲۰]. شرکت بی‌بی (BP) از سامانه‌های هوشمند برای مدیریت زنجیره تأمین جهانی و پیش‌بینی دقیق میزان تقاضا در بازارهای مختلف استفاده می‌کند. ازدیدگاه اقتصادی با مدیریت بهینه موجودی، شرکت می‌تواند هزینه‌های سرمایه‌ای مربوط به فضای انبارداری را کاهش داده، هزینه‌های عملیاتی مربوط به حمل‌ونقل اضطراری را به حداقل برساند. این امر منجر به بهبود جریان نقدی و افزایش نرخ بازگشت سرمایه در بخش زنجیره تأمین می‌شود. در برخی از شرکت‌های بزرگ پتروشیمی و بخش محصولات پلیمری ایران تلاش‌هایی برای استفاده از سامانه‌های مدیریت موجودی و برنامه‌ریزی تولید بر اساس پیش‌بینی از داده‌های فروش، انبارداری و برنامه‌ریزی تولید صورت گرفته است و از محاسن این روش می‌توان به کاهش محصولات انبارشده و تلاش برای هماهنگی بهتر بین برنامه تولید و نیازهای بازار داخلی اشاره کرد و از معایب آن می‌توان به عدم یکپارچگی داده‌ای بخش‌های مختلف (فروش، تولید و انبار) و استفاده از روش‌های سنتی در بخش حمل و نقل اشاره کرد. این کار به‌طور مستقیم سودآوری را از طریق کاهش هزینه‌های نگهداری و مدیریت بهتر جریان کالا بهبود می‌بخشد. از نظر سطح بلوغ فناوری، شرکت‌های خارجی مانند بی‌بی پی از سامانه‌های خودکار و یکپارچه برای مدیریت جهانی استفاده می‌کنند که در آن تصمیمات به صورت خودکار بر اساس داده‌ها اتخاذ می‌شود. در مقابل، شرکت‌های داخلی بیشتر در سطح سامانه‌های پشتیبان تصمیم‌گیری (که به انسان کمک می‌کنند) فعالیت می‌کنند. از نظر اقتصادی، تمرکز شرکت‌های خارجی بر بهینه‌سازی هزینه‌های تدارکاتی جهانی و مدیریت نوسانات قیمت است، اما در شرکت‌های داخلی، هدف اصلی کاهش هزینه‌های انبارداری و جلوگیری از انباشت محصولات فاقد تقاضا است. چالش اصلی در شرکت‌های خارجی، مدیریت داده‌های پراکنده در سطح جهانی است، در

حسگرهای ارتعاش، دما، فشار و جریان، می‌تواند الگوهای نشانگر خرابی را شناسایی کند [۱۴]. الگوریتم‌های یادگیری ماشین قادرند با تحلیل روند تغییرات عوامل عملیاتی، زمان دقیق وقوع خرابی را پیش‌بینی کنند [۱۵].

این امر امکان انتقال از راهبرد نگهداری زمان‌بندی‌شده به سمت نگهداری مبتنی بر وضعیت را فراهم می‌آورد [۱۶]. واحد تعمیرات و نگهداری شرکت آرامکو از فناوری دوقلوی رقومی و مدل‌های یادگیری عمیق برای پایش مداوم تجهیزات حساس نظیر کمپرسورها و توربین‌های عظیم استفاده می‌کند. هوش مصنوعی سبب شناسایی زود هنگام علائم فرسایش و جلوگیری از توقف‌های ناگهانی در خطوط تولید اصلی می‌شود. با توجه به هزینه بسیار بالای توقف هر واحد تولیدی در آرامکو، استفاده از این سامانه‌ها منجر به کاهش چشمگیر هزینه‌های عملیاتی می‌شود؛ اگرچه هزینه‌های سرمایه‌ای برای نصب حسگرهای پیشرفته و زیرساخت‌های رقومی بالاست، اما جلوگیری از حتی یک توقف غیرمنتظره در سال، نرخ بازگشت سرمایه را بالا می‌برد. در واحدهای نیروگاهی و پتروشیمی‌های بزرگ کشور مانند مجتمع‌های اتیلن از سامانه‌های پایش ارتعاش و دمای تجهیزات برای نظارت بر وضعیت موتورها و پمپ‌های اصلی استفاده می‌شود. بدیهی است افزایش طول عمر قطعات و پیش‌بینی زمان مناسب برای تعمیرات دوره‌ای برای جلوگیری از توقف ناگهانی باعث جلوگیری از هدررفت منابع می‌شود. این رویکرد باعث بهبود سودآوری بلندمدت از طریق مدیریت بهینه هزینه‌های تعمیرات و کاهش ضررهای ناشی از توقف تولید می‌شود. در مقایسه از نظر سطح فناوری، شرکت آرامکو در مرحله استفاده از «دوقلوی رقومی» قرار دارد که بالاترین سطح شبیه‌سازی است، درحالی‌که شرکت‌های داخلی بیشتر در سطح «پایش وضعیت» فعالیت می‌کنند. از نظر اقتصادی، تمرکز شرکت‌های خارجی بر مدیریت مخاطرات در مقیاس کلان و کاهش هزینه‌های عملیاتی است. در حالی که در شرکت‌های داخلی، هدف اصلی مدیریت بهتر، کاهش هزینه‌های مربوط به قطعات یدکی و افزایش طول عمر تجهیزات موجود در شرایط دشوار است. به نظر می‌رسد چالش اصلی در شرکت‌های خارجی، دقت مدل‌های شبیه‌سازی بوده درحالی‌که چالش اصلی در شرکت‌های داخلی دسترسی به تجهیزات پایش هوشمند و توان تحلیل داده‌هاست.

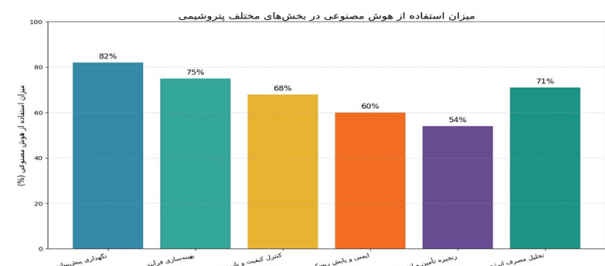
۴ مدیریت زنجیره تأمین

مدیریت زنجیره تأمین در صنایع پتروشیمی به دلیل ماهیت پیچیده مواد اولیه، محصولات واسطه و توزیع گسترده، نیازمند

پایداری سودآوری شرکت را تضمین می‌کند. در برخی از واحدهای پتروشیمی بزرگ کشور، تلاش‌هایی برای به‌کارگیری سامانه‌های پایش هوشمند برای نظارت بر تجهیزات ایمنی و شناسایی نشت‌های احتمالی در خطوط لوله صورت گرفته است. از دیدگاه اقتصادی با توجه به اهمیت حفظ سلامت نیروی کار و جلوگیری از توقف‌های ناشی از حوادث، این سرمایه‌گذاری بسیار ارزشمند است و منجر به کاهش هزینه‌های مربوط و توقف‌های ناخواسته تولید می‌شود که مستقیماً به بهبود سودآوری کمک می‌کند؛ در مقایسه از نظر سطح فناوری، شرکت ادنوک از رویکرد «پیش‌بینانه و خودکار» استفاده می‌کند که در آن سامانه‌ها به‌طور فعال به دنبال کشف مخاطره هستند، درحالی‌که شرکت‌های داخلی، تمرکز بیشتر بر «پایش و واکنش» است. به عبارتی الگوی خارجی بر پایه مدیریت مخاطرات در سطح راهبردی و جلوگیری از بحران‌های عظیم استوار است؛ درحالی‌که شرکت‌های داخلی بر پایه کاهش هزینه‌های ناشی از حوادث کوچک و بهبود شرایط محیط کار استوار است. چالش اصلی در شرکت‌های خارجی، مدیریت امنیت داده‌ها و زیرساخت‌های عظیم رقومی است، درحالی‌که در شرکت‌های داخلی، چالش اصلی پوشش‌دهی کامل مناطق عملیاتی با تجهیزات هوشمند و یکپارچه‌سازی آن‌هاست.

۶ خودکارسازی فرایندها و مدیریت هوشمند واحدهای تولیدی

خودکارسازی در صنایع پتروشیمی از سامانه‌های کنترلی ساده به سمت سامانه‌های تصمیم‌گیر هوشمند در حال حرکت است [۲۷]. در روش‌های سنتی، کنترل‌کننده‌ها بر اساس متغیرهای مشخص و از پیش تعیین‌شده عمل می‌کنند، اما در مواجهه با تغییرات پیچیده در ترکیب مواد اولیه یا شرایط محیطی، ممکن است پاسخ‌های بهینه ارائه ندهند [۲۸]. هوش مصنوعی با پیاده‌سازی کنترل پیش‌بینی مبتنی بر مدل و یادگیری تقویت شده، امکان مدیریت هم‌زمان و هوشمند متغیرهای متعدد را فراهم می‌آورد [۲۹]. این فناوری می‌تواند تنظیمات دقیق تجهیزات، مانند نرخ جریان، فشار و دما را به گونه‌ای انجام دهد که فرایند در نقطه بهینه عملیاتی باقی بماند [۳۰]. علاوه بر این، خودکارسازی هوشمند باعث کاهش خطاهای انسانی ناشی از خستگی یا تصمیمات نادرست در شرایط بحرانی شده، پایداری تولید را به‌شدت افزایش می‌دهد، شرکت شل در حال پیاده‌سازی سامانه‌های کنترل خودکار پیشرفته در واحدهای پالایشی و پتروشیمی خود است که با استفاده از الگوریتم‌های یادگیری عمیق عمل می‌کند که منجر به دستیابی پایداری



شکل ۲ میزان استفاده از هوش مصنوعی در بخش‌های مختلف پتروشیمی.

حالی که در شرکت‌های داخلی، چالش اصلی نبود سامانه‌های یکپارچه برای تبادل داده میان بخش‌های مختلف شرکت است. شکل ۲ کاربرد هوش مصنوعی در بخش‌های مختلف صنعت پتروشیمی را نشان می‌دهد.

۵ ارتقای ایمنی و مدیریت ریسک عملیاتی

ایمنی در صنایع پتروشیمی به‌دلیل ماهیت پرخطر فرایندها، شامل کار با مواد شیمیایی سمی، دماهای بسیار بالا و فشارهای شدید، نیازمند بالاترین استانداردهای نظارتی است [۲۲]. روش‌های سنتی ایمنی، عمدتاً بر پایه پروتکل‌های ثابت، پایش‌های دوره‌ای و واکنش به حوادث استوار هستند که در مواجهه با تغییرات ناگهانی فرایند، ممکن است با تأخیر روبرو شوند [۲۳]. هوش مصنوعی با استفاده از سامانه‌های بینایی ماشین و حسگرهای هوشمند، می‌تواند محیط‌های عملیاتی را به‌صورت لحظه‌ای پایش کرده، هرگونه انحراف از شرایط ایمن را شناسایی کند [۲۴]. الگوریتم‌های یادگیری ماشین قادرند با تحلیل داده‌های تاریخی حوادث و گزارش‌های نقص فنی، مخاطرات بالقوه را پیش‌بینی کرده و قبل از وقوع حادثه، هشدارهای پیشگیرانه صادر کنند [۲۵]. هم‌چنین، استفاده از مدل‌های شبیه‌سازی پیشرفته به مدیریت بحران و بررسی اثرات احتمالی نشت مواد یا انفجار در محیط‌های مجازی کمک می‌کند [۲۶]. شرکت ادنوک از مراکز داده هوشمند و سامانه‌های پایش لحظه‌ای برای مدیریت مخاطرات در تمامی مکان‌های عملیاتی خود در مرکز کنترل ایمنی و مدیریت بحران استفاده می‌کند. در این زمینه می‌توان به شناسایی سریع نشت گازها یا حرارت‌های غیرعادی از طریق دوربین‌های هوشمند و تحلیل خودکار تصاویر و کاهش زمان واکنش به حوادث اشاره کرد.

اگر چه هزینه‌های سرمایه‌ای برای استقرار این زیر ساخت‌های امنیتی سنگین است، اما جلوگیری از حادثه بزرگ می‌تواند از خسارات مالی فوق‌العاده سنگین، جریمه‌های قانونی و ازدست‌رفتن اعتبار برند جلوگیری کند. این امر در بلندمدت،

جدول ۱ تاثیر پیاده‌سازی هوش مصنوعی در برخی شرکت‌های پتروشیمی خارجی.

نام شرکت	تغییرات پس از پیاده‌سازی هوش مصنوعی
شرکت اکسون	واحد تقطیر (حفظ کیفیت خوراک)
شرکت آرامکو	واحد توسعه کاتالیزور (پیش‌بینی خواص فیزیکی و شیمیایی مواد جدید)
شرکت بی بی	واحد مدیریت انبار (کاهش سطح موجودی انبار بدون ایجاد مخاطره کمبود محصول)
شرکت اندوک	واحد ایمنی و مدیریت بحران (شناسایی سریع نشت گازها)
شرکت شل	واحد فرایند (دستیابی به پایداری فرایند در بالاترین سطح ممکن و کاهش نوسانات در خروجی محصولات)

کیفیت محصول متمرکز هستند. چالش اصلی در شرکت‌های خارجی، مدیریت پیچیدگی‌های محاسباتی و امنیت سامانه‌های مستقل است و چالش اصلی در شرکت‌های داخلی ارتقای زیرساخت‌های سخت‌افزاری و دسترسی به ابزارهای نرم‌افزاری روز دنیاست.

نتیجه‌گیری

بهینه‌سازی فرایندهای تولید یکی از مهم‌ترین حوزه‌های اثرگذاری هوش مصنوعی در صنعت پتروشیمی است که در این حوزه هوش مصنوعی با تحلیل داده‌های عملیاتی و تنظیم دقیق متغیرهای فرایندی مانند دما، فشار و ترکیب خوراک، باعث افزایش بازده، کاهش مصرف انرژی، کاهش ضایعات و بهبود کیفیت محصول می‌شود. از آنجا که تولید، محور اصلی فعالیت پتروشیمی است، هرگونه بهبود در این بخش بیشترین اثر اقتصادی و عملیاتی را به همراه دارد.

نگه‌داری تجهیزات و پیش‌بینی خرابی‌ها دومین نتیجه مهم این بررسی است. با استفاده از داده‌ی حسگرها، سوابق تعمیرات و الگوریتم‌های پیش‌بینی، می‌توان خرابی تجهیزات را پیش از وقوع شناسایی کرد و از توقف ناگهانی خطوط تولید، افزایش هزینه‌های تعمیرات و کاهش عمر تجهیزات جلوگیری کرد. این موضوع در صنعتی که به تجهیزات پیچیده و سرمایه‌بر وابسته است، اهمیت بسیار زیادی دارد.

افزایش ایمنی و کاهش خطرات مربوط یکی از مهم‌ترین مزایای پیاده‌سازی هوش مصنوعی است؛ به‌طوری‌که هوش مصنوعی می‌تواند با پایش مستمر شرایط عملیاتی، تشخیص نشت،

فرایند در بالاترین سطح ممکن، کاهش نوسانات در خروجی محصولات و کاهش نیاز به مداخلات دستی کاربرها می‌شود. اگر بخواهیم اقتصادی فکر کنیم خودکارسازی پیشرفته منجر به افزایش بازدهی کلی واحدها می‌شود. با ثابت نگه‌داشتن فرایند در شرایط بهینه، مصرف انرژی کاهش یافته و کیفیت محصول افزایش می‌یابد که این امر مستقیماً هزینه‌های عملیاتی را کاهش و سود حاصل از فروش محصولات با کیفیت بالاتر را افزایش می‌دهد. در برخی از واحدهای پتروشیمی بزرگ کشور، استفاده از سامانه‌های کنترل توزیع شده با قابلیت‌های هوشمند برای مدیریت خودکار برخی از بخش‌های فرایندی در حال توسعه است. در بخش کنترل فرایند و مهندسی فرایند بهبود دقت در کنترل متغیرهای اصلی و تلاش برای کاهش وابستگی به تصمیمات لحظه‌ای و دستی کاربر در فرایندهای تکرارپذیر است؛ اما محدودیت در دسترسی به برخی از نرم‌افزارهای پیشرفته بین‌المللی و چالش در ارتقای سخت‌افزارهای قدیمی به سطحی که قابلیت پردازش داده‌های هوشمند را داشته باشند، وجود دارد.

از نظر سطح خودکارسازی، شرکت شل به سمت «خودکارسازی هوشمند و خود مختار» حرکت کرده که در آن سامانه می‌تواند تصمیمات پیچیده را با کمترین دخالت انسان اتخاذ کند؛ درحالی‌که در شرکت‌های داخلی، تمرکز اصلی بر «خودکارسازی تقویت‌شده» است که در آن فناوری صرفاً دقت تصمیمات انسانی را بالا می‌برد. بنابراین، شرکت‌های خارجی بر افزایش بهره‌وری کل سامانه و کاهش هزینه‌های انرژی تمرکز دارند، در حالی که شرکت‌های داخلی، بر کاهش ضایعات تولید و پایداری

شناسایی موقعیت‌های پرخطر و هشداردهی سریع، احتمال وقوع حادثه را کاهش دهد. با توجه به ماهیت حساس و پر مخاطره صنعت پتروشیمی، این کاربرد نقش مهمی در حفاظت از نیروی انسانی، تجهیزات و محیط زیست دارد. بهینه سازی زنجیره تأمین مواد اولیه و مدیریت توزیع نیز از نتایج مهم استفاده از هوش مصنوعی است. این فناوری از طریق پیش بینی تقاضا، کنترل موجودی، بهینه‌سازی سفارش‌گذاری و بهبود برنامه‌ریزی حمل‌ونقل، موجب کاهش هزینه‌ها، جلوگیری از کمبود یا مازاد مواد و افزایش هماهنگی در جریان تأمین و توزیع می‌شود. خودکارسازی عملیات و تصمیم‌گیری هوشمند یکی دیگر از نتایج قابل‌توجه این بررسی است. هوش مصنوعی می‌تواند بخشی از تصمیم‌های عملیاتی و مدیریتی را سریع‌تر و دقیق‌تر از روش‌های سنتی انجام دهد و با کاهش وابستگی به مداخله مستقیم انسانی، سرعت واکنش

و کیفیت تصمیم‌گیری را افزایش دهد. این موضوع به‌ویژه در محیط‌های پیچیده و داده محور اهمیت دارد. یکی دیگر از مزایای پیاده‌سازی هوش مصنوعی، شناسایی ترکیبات جدید و توسعه محصولات است. اگرچه این حوزه از نظر راهبردی بسیار ارزشمند است، اما در مقایسه با حوزه‌های عملیاتی و تولیدی، اثر آن بیشتر در میان‌مدت و بلندمدت نمایان می‌شود. هوش مصنوعی در این بخش می‌تواند با تحلیل داده‌های پژوهشی، شبیه‌سازی رفتار مواد و تسريع فرایند تحقیق و توسعه، زمینه تولید محصولات جدید و رقابت‌پذیرتر را فراهم کند. در مجموع، نتایج نشان می‌دهد که هوش مصنوعی در صنعت پتروشیمی بیش از همه در بهبود عملکرد عملیاتی، کاهش هزینه‌ها و افزایش ایمنی اثرگذار است و سپس در حوزه‌های مدیریتی و نوآورانه نقش‌آفرینی می‌کند.

مراجع

1. Albert J., *Plastics and the Environment: A Comprehensive Overview*, Springer Publishing, 45-60, **2019**.
2. Hopewell J., R. Dvorak, & E. Kosior, *Plastics Recycling: Challenges and opportunities*, *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2115-212, **2009**.
3. Mohsen Z., Nasrullah, *Recycling of Plastics: An Overview*, *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 15, **2017**.
4. Andrady A. L., *Plastics and the Environment*, Wiley Publishing, P. 112-130, **2015**.
5. United Nations Environment Program, *Global Trends in Plastics Recycling and Waste Management*, Official Report, 10-25, **2021**.
6. Hiemenz P. C., & Lodge T. P., *Polymer Science and Technology*, API Publications ,88, **2018**.
7. William Lee, *Introduction to Plastics Engineering*, Academic Press, 210, **2016**.
8. Brydson J. A., *Plastics Materials*, Scientific Press , 55, **2014**.
9. Society of Plastics Engineers (SPE), *Specialized Publications in Polymer Engineering*, SPE Annual Yearbook, 300, **2020**.
10. Multiple Researchers, *Biodegradable Plastics: Standards, Policies, and Impacts*, *Journal of Environmental Sustainability* 45-50, **2022**.
11. American Chemistry Council, *Polyethylene (HDPE) Recycling*, Technical Report , 12, **2011**.
12. European Association of Plastic Recycling and Recovery Organisation (EPRO), *Recycling of HDPE Bottles*, Annual Report , 34, **2019**.
13. Mat Web, *Physical Properties of Polymers*, Online Database, **2023**.
14. Morton S., *Smart Supply Chain Management in Process Industries*, *Journal of Supply Chain Management* , 88-95, **2021**.
15. Kurzen R., *Demand Forecasting Algorithms in Petrochemical Industries*, *Journal of Industrial Computing*, 112, **2022**.
16. Li et al., *Optimization of Logistics and Transportation for Polymeric Products*, *Journal of Intelligent Transportation*, 40, **2020**.
17. Sanders D., *Supply Chain Management in Major Energy Corporations (BP Case Study)*, *Journal of Industrial Strategy*, 150, **2018**.
18. *Market Analysis Report, Distribution Systems of Polymeric Products in the Iranian Market*, Market Analysis Report, 22, **2023**.
19. Williams K., *Machine Learning Applications in Raw Material Demand Forecasting*, *Journal of Digital Economy*, 77, **2021**.
20. Garcia M., *Optimization of Distribution Routes for Petrochemical Products*, *Journal of Global Logistics*, 90, **2019**.
21. Chen H., *Data Integration in Supply Chain Management via Artificial Intelligence*, *Journal of Information Management*, 130, **2022**.
22. Peterson J., *Computer Vision in Environmental Safety Monitoring for Heavy Industries*, *Journal of Industrial Safety*, 55, **2021**.
23. Fischer L., *Smart Sensors for Risk Management in Petrochemical Units*, *Journal of Safety Technology*, 88, **2020**.
24. ADNOC Research Group, *Utilizing AI in Reducing Operational Accidents*, ADNOC Safety Report , 10-15, **2022**.
25. M. Ahmed, *Real-time Process Monitoring via Internet of Things (IoT)*, *Journal of Process Control* , 45, **2023**.
26. Case Study, *Risk Management in Large-scale Petrochemical Operational Units in Iran*, Risk Analysis Report, 30, **2021**.
27. Taller R., *Transition from Classical to Model Predictive Control (MPC)*, *Journal of Intelligent Control* , 200, **2019**.
28. Shell Technology Report, *Autonomous Automation in Smart Refineries*, Shell Technology Report, 50, **2022**.
29. Gupta V., *Intelligent Model Predictive Control in Non-linear Petrochemical Processes*, *Journal of Chemical Engineering*, 112, **2021**.
30. Technical Research, *Status of Automation in Leading Petrochemical Units in Iran*, Technology Development Report, 15, **2023**.



فصلنامه علمی
سال یازدهم شماره ۲، شماره پیاپی ۴۲ تابستان ۱۴۰۵
Vol. 11, No. 2 Issue No. 42
Summer 2026, Quarterly
صفحه ۳۳-۴۵

Iran Polymer Technology;
Research and Development

مهندسی هدمند چارچوب‌های فلز-آلی متخلخل برای کاهش و تبدیل فتوکاتالیزگری کربن دی‌اکسید

مأنده عطوفی کاشانی، راحیل شکوهیان، وحید صفری فرد*
تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران

چکیده ...

نور خورشید به عنوان منبع انرژی پاک و تجدیدپذیر، می‌تواند نقش مؤثری در تبدیل گاز گلخانه‌ای کربن دی‌اکسید (CO_2) به محصولات باارزش افزوده بالا از طریق فرایند فتوکاتالیزگری ایفا کند. این رویکرد نه تنها از دیدگاه اقتصادی حائز اهمیت است و امکان تولید سوخت‌های شیمیایی و مواد اولیه صنعتی را فراهم می‌آورد، بلکه به عنوان راهکار جذاب و پایداری برای مقابله با انتشار بی‌رویه CO_2 که عامل اصلی گرمایش زمین و تغییرات اقلیمی است، محسوب می‌شود. در این میان، فتوکاتالیزگرهای مبتنی بر پلیمرهای کئوردیناسیونی متخلخل (Porous Coordination Polymers) (PCPs) یا چارچوب‌های فلز-آلی (Metal-Organic Frameworks) (MOFs) به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فردی همچون تخلخل بسیار بالا، سطح ویژه قابل توجه و ساختار شیمیایی قابل تنظیم، قابلیت استثنایی در زمینه احیای فتوکاتالیزگری CO_2 از خود نشان داده‌اند. در این مطالعه مروری، پیشرفت‌های اخیر حاصل شده در طراحی منطقی فتوکاتالیزگرهای مبتنی بر MOF شامل سه دسته اصلی مواد MOF خالص، کامپوزیت‌های برپایه MOF و مشتقات حاصل از MOF، به طور سازمان‌یافته خلاصه‌سازی و دسته‌بندی شده‌اند. همچنین، راهبردهای اصلاحی نوینی که برای بهبود عملکرد فتوکاتالیزگری این ترکیبات توسعه یافته‌اند، از جمله راهبردهایی برای اصلاح پیوند و گره‌های فلزی، تشکیل لایه‌های فلز-آلی و کامپوزیت‌سازی، به طور ویژه برجسته شده‌اند تا چارچوبی جامع برای طراحی نسل بعدی فتوکاتالیزگرهای کارآمد در مسیر کاهش CO_2 فراهم آید.

واژه‌های کلیدی:

کاهش فتوکاتالیزگری
 CO_2 ،
چارچوب‌های فلز-آلی
(MOFs)،
کامپوزیت‌های پیشرفته،
مواد مشتق شده از MOF،
انتقال بار.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

vsafarifard@iust.ac.ir

۱ مقدمه

بسیاری از MOFها، رفتاری شبیه نیمه‌رسانا دارند و قابلیت استفاده به عنوان فتوکاتالیزگر را پیدا کرده‌اند.

در حوزه کاهش فتوکاتالیزگری CO_2 ، فتوکاتالیزگرهای مبتنی بر MOF به دلیل امکان تنظیم دقیق گره‌های فلزی و لیگاند‌های آلی، از مکان‌های فعال مؤثر و مسیرهای مناسب انتقال بار، برخوردارند. افزون بر این، تخلخل زیاد MOFها ظرفیت جذب CO_2 را افزایش می‌دهد و تنظیم اندازه منافذ و شیمی سطحی آنها، امکان طراحی هوشمندانه فتوکاتالیزگرهای کارآمدتر را فراهم می‌کند. به همین دلیل، توسعه فتوکاتالیزگرهای MOF-محور برای کاهش CO_2 ، به‌طور گسترده مورد توجه قرار گرفته است [۵-۸].

اگرچه پیشرفت‌هایی در افزایش فعالیت فتوکاتالیزگرهای مبتنی بر MOF حاصل شده، اما چالش‌هایی مانند کنترل دقیق گزینش‌پذیری در تشکیل محصولات بارزش همچنان باقی است. تاکنون مقالات مروری مختلفی با تمرکز بر محصولات نهایی یا گروه‌های خاصی از MOFها (مانند MOFهای دوفلزی)، منتشر شده‌اند [۹].

با این حال، با توجه به پیشرفت‌های اخیر، نیاز به جمع‌بندی جامع از عملکرد فتوکاتالیزگرهای جدید برپایه MOF شامل فعالیت نوری، گزینش‌پذیری و پایداری به شدت احساس می‌شود. از سوی دیگر، اگرچه MOFها با تنوع ساختاری بالای خود، امکان طراحی مکان‌های فعال مناسب و تنظیم سطوح انرژی را فراهم می‌کنند، اما راهنمای طراحی اصولی برای ساخت فتوکاتالیزگرهای کارآمد، هنوز در مراحل ابتدایی است. بنابراین در این مطالعه، رویکردهای مختلف اصلاح و طراحی فتوکاتالیزگرهای مبتنی بر MOF بررسی شده‌اند تا رابطه بین ساختار و عملکرد بهتر درک شود.

در این مقاله، فتوکاتالیزگرهای MOF در سه گروه اصلی دسته‌بندی می‌شوند: MOFهای خالص، کامپوزیت‌های برپایه MOF و مواد مشتق‌شده از MOF. در ادامه این مقاله، در هر بخش ابتدا سازوکار فتوکاتالیزگری توضیح داده شده، سپس روش‌های اصلاحی پیشرفته و در نهایت عملکرد هر دسته جمع‌بندی می‌شود. در پایان نیز چالش‌ها و چشم‌اندازهای آینده برای توسعه فتوکاتالیزگرهای کارآمدتر ارائه شده است.

۲ اصول کاهش فتوکاتالیزگری کربن دی‌اکسید بر روی

مواد مبتنی بر MOF

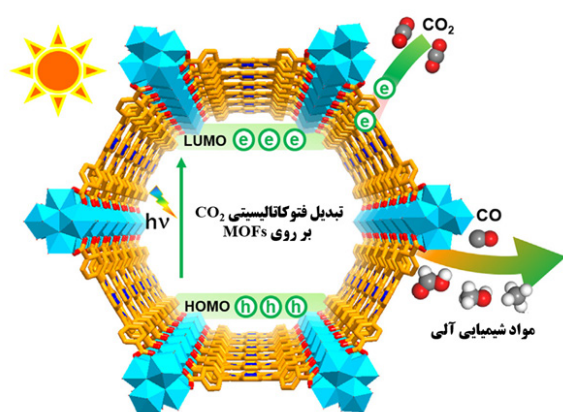
۲-۱ سازوکار کاهش فتوکاتالیزگری CO_2

فرایند کاهش فتوکاتالیزگری CO_2 بر روی فتوکاتالیزگرهای نیمه‌رسانا به‌طور کلی شامل سه مرحله اصلی است: جذب نور و ایجاد جفت الکترون-حفره (e^-/h^+) به ترتیب در نوار

انتشار کنترل‌نشده کربن دی‌اکسید (CO_2) که عمدتاً از سوزاندن سوخت‌های فسیلی ناشی می‌شود، یکی از مهم‌ترین عوامل تشدید تغییرات اقلیمی در جهان است. برای مقابله با این مشکل، راهکارهایی مانند جذب، ذخیره‌سازی و استفاده مجدد از CO_2 پیشنهاد شده‌اند. تبدیل CO_2 به مواد و سوخت‌های باارزش، علاوه بر نقش مثبت در کاهش آلودگی، می‌تواند به تأمین مواد اولیه صنعتی نیز کمک کند. با این حال، بزرگ‌ترین مانع این فرایند، انرژی بالای لازم برای شکستن پیوند C=O در مولکول CO_2 است که آنتالپی پیوندی آن به ۸۰۵ کیلوژول بر مول می‌رسد [۱]. در میان فناوری‌های موجود، واکنش کاهش فتوکاتالیزگری (CO_2 Reduction Reaction) (RRCO_2) که قادر است انرژی خورشیدی را مستقیماً به انرژی شیمیایی تبدیل کند، رویکردی بسیار امیدبخش به شمار می‌آید. در این میان، ساخت فتوکاتالیزگرهای کارآمد، نقشی کلیدی در بهبود کارایی این فرایند دارد. عملکرد فتوکاتالیزگرها عمدتاً توسط توانایی جذب نور، انتقال بار و واکنش‌های سطحی تعیین می‌شود؛ اما با وجود پیشرفت‌های گسترده، فعالیت و انتخاب‌پذیری فتوکاتالیزگری در CO_2RR هنوز برای پاسخ‌گویی به نیازهای فعلی کافی نیست. از این رو، توسعه سامانه‌های پیشرفته‌تر فتوکاتالیزگری برای کاهش CO_2 ، ضروری است [۲،۳]. در سال‌های اخیر، پلیمرهای کنوردیناسیونی متخلخل یا چارچوب‌های فلز-آلی به عنوان دسته‌ای از مواد متخلخل و بلوری، متشکل از گره‌های فلزی و لیگاند‌های آلی، توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. ویژگی‌هایی مانند تخلخل بالا، مجاری منظم و امکان طراحی ساختارهای متنوع، موجب شده است که این مواد در کاربردهایی نظیر جداسازی گاز، کاتالیز، حسگری و تبدیل انرژی، عملکرد چشمگیری داشته باشند (شکل ۱) [۴]. طبق مطالعات اخیر،



شکل ۱ MOFها و کاربردهای آن [۴].



شکل ۲ طرح‌واره‌ای که کاهش فتوکاتالیزگری CO₂ به CO و مواد شیمیایی آلی را بر روی MOF‌ها نشان می‌دهد [۱۳].

LLCT) (Linker Charge Transfer)، به مکان‌های فعال منتقل می‌شوند. در نهایت، این الکترون‌های پرانرژی فرایند کاهش را با مولکول CO₂ انجام می‌دهند و حفره‌ها نیز توسط اهداکننده‌های الکترون، مصرف می‌شوند. مقدار نوار ظرفیت، تعیین‌کننده ترمودینامیک واکنش‌های کاهش است.

۲-۲ انواع فتوکاتالیزگرهای برپایه MOF به‌منظور کاهش CO₂

در سال‌های اخیر، مواد مبتنی بر چارچوب‌های فلز-آلی به‌دلیل مزایایی مانند سطح ویژه بالا، ساختار قابل‌تنظیم، تعداد زیاد حفره‌های در دسترس و توانایی جذب مؤثر CO₂، به‌گزینه‌هایی جذاب برای کاهش فتوکاتالیزگری CO₂ تبدیل شده‌اند. بسته به ویژگی‌های ساختاری، این مواد در سه گروه اصلی دسته‌بندی می‌شوند: MOF‌های خالص، کامپوزیت‌های MOF و مشتقات MOF. سازوکار کاهش CO₂ در هر دسته متفاوت است و به‌صورت جداگانه بررسی می‌شود. گره‌ها و اتصال‌دهنده‌ها در MOF‌های خالص می‌توانند به‌عنوان مکان‌های فعال برای CO₂RR عمل کنند. در این دسته از ترکیبات، الکترون‌های تولیدشده توسط نور با انرژی کافی، واکنش کاهش با CO₂ را انجام می‌دهند. در این میان، حفره‌های تولیدشده توسط نور با اهداکنندگان الکترون، واکنش می‌دهند تا کل فرایند به پایان برسد. کامپوزیت‌های MOF از ترکیب MOF خالص با موادی مانند نانوذرات فلزی (NPs) (Metal Nanoparticles)، نیمه‌رساناها و مواد کربنی تولید می‌شوند. این مواد افزودنی این توانایی را دارند که در حفره‌های MOF قرار گیرند یا اتصالات ناهمگون با آن تشکیل دهند. در این ساختارها، مسیرهای اضافی برای انتقال بار ایجاد شده و جدایش الکترون-حفره،

رسانش و ظرفیت، انتقال الکترون‌ها و حفره‌های جداشده به سطح فعال، کاهش CO₂ به محصولات مورد نظر برای جلوگیری از بازترکیب الکترون‌ها و حفره‌ها، استفاده از اهداکنندگان الکترون (Electron Donors) ضروری است. موادی مانند آب، متانول، تری‌اتانول‌آمین (Triethanol-amine) (TEOA) یا تری‌اتیل‌آمین (Triethylamine) (TEA) با مصرف حفره‌ها، کارایی فرایند را افزایش می‌دهند [۱۱، ۱۰، ۲]. محصولات CO₂RR شامل CO، CH₄، متانول و سایر ترکیبات آلی ارزشمند هستند که هرکدام از مسیرهای متفاوتی با پتانسیل‌های ترمودینامیکی مشخص، به‌دست می‌آیند. برای این‌که کاهش CO₂ رخ دهد، باید لبه نوار رسانش نیمه‌رسانا (The Conduction Band Minimum) (CBM) بالاتر از پتانسیل کاهش محصول هدف، باشد.

برای ساخت فتوکاتالیزگرهای کارآمد مبتنی بر MOF، راهبردهای متنوعی برای تنظیم فاصله شکاف انرژی (Bandgap)، بهینه‌سازی انتقال بار و افزایش تعداد مکان‌های فعال، توسعه یافته‌اند. از عوامل تعیین‌کننده عملکرد فتوکاتالیزگر، شکاف انرژی است که محدوده جذب نور را مشخص می‌کند. کاهش شکاف انرژی، موجب جذب بخش بزرگ‌تری از نور خورشید می‌شود. فتوکاتالیزگرهای فعال در ناحیه مرئی (با شکاف انرژی کمتر از ۳/۲ الکترون‌ولت)، به‌دلیل سهم بیشتر نور مرئی از طیف خورشیدی (~۴۵٪)، عملکرد بهتری نشان می‌دهند [۱۲]. برای ارتقای عملکرد، استفاده از حساس‌کننده‌های نوری (Photosensitizers) مانند کمپلکس‌های روتنیوم پلی‌پیریدین (Ruthenium Polypyridine Compounds) رایج است. این مواد با بهبود جذب نور و هم‌ترازی مناسب سطوح انرژی HOMO و LUMO با ساختار نواری نیمه‌رسانا، موجب افزایش کارایی کاهش CO₂ می‌شوند.

بسیاری از MOF‌های نیمه‌رسانا دارای نوار رسانش بالاتر از پتانسیل کاهش CO₂ هستند و می‌توانند فتوکاتالیزگرهای کارآمدی باشند. با تابش نور، الکترون‌ها و حفره‌ها در نوار رسانش (The Conduction Band) (CB) و نوار ظرفیت (The Valence Band) (VB) - متناظر با پایین‌ترین اوربیتال‌های مولکولی خالی (The Lowest Unoccupied Molecular Orbital) (LUMO) و بالاترین اوربیتال مولکولی پر شده (The Highest Occupied Molecular Orbital) (HOMO) - ایجاد می‌شوند (شکل ۲) [۱۳]. سپس الکترون‌های برانگیخته از طریق سازوکارهایی مانند، انتقال بار لیگاند به فلز (Linker-to-Metal Charge Transfer) (LMCT)، فلز به فلز (Metal-to-Metal Charge Transfer) (MMCT) یا لیگاند به لیگاند (Linker-to-Linker Charge Transfer) (LLCT)، انتقال می‌یابند.

ترکیب $\text{NH}_2\text{-MIL-125-Ti}$ که در آن لیگاندها دارای گروه‌های آمینی هستند، یک شکاف انرژی کاهش یافته دارد. این ویژگی محدوده جذب نور را از ناحیه فرابنفش (MIL-125-Ti) به ناحیه مرئی گسترش می‌دهد و محصول اصلی کاهش در این سامانه، آنیون فرمات (HCOO^-) است [۲۰]. این راهبرد سپس به دیگر MOF‌های شناخته شده نیز تعمیم داده شد. برای مثال، مجموعه UiO-6x ($8 \times x = 6$) که به پایداری حرارتی و شیمیایی بالا معروفند، پس از عامل‌دار شدن با گروه‌های آمینی، کاهش محسوسی در شکاف انرژی نشان دادند. به عنوان نمونه، $\text{NH}_2\text{-UiO-66-Zr}$ شکاف انرژی $2/75$ الکترون‌ولت را نشان داد، در حالی که این مقدار برای UiO-66-Zr بدون گروه آمینی، $3/5$ الکترون‌ولت بود [۱۱].

۲-۳ اتصال‌دهنده‌های MOF خالص دارای سایر گروه‌های عاملی

با توجه به ماهیت واکنش کاهش CO_2 ، وارد کردن گروه‌های عاملی مختلف به چارچوب‌های فلز-آلی می‌تواند با ایجاد محیط‌های شیمیایی ویژه در اطراف مراکز فلزی کاتالیتی، نقش مهمی در بهبود عملکرد فتوکاتالیزگری ایفا کند. ژانگ (Zhang) و همکاران نشان دادند که تغییر محیط‌های کئوردیناسیونی در Co-MOF ‌ها می‌تواند انتخاب‌پذیری تولید CO را به شدت تحت تأثیر قرار دهد. در مقایسه با MOF‌های دارای اتصال‌دهنده $\mu\text{-Cl}$ (مانند MAF-X27-Cl)، نمونه‌های حاوی اتصال‌دهنده $\mu\text{-OH}$ (مانند MAF-X27-OH) در مجاورت مکان‌های فعال کبالت، انتخاب‌پذیری CO را تا $98/2\%$ افزایش دادند. اتصال‌دهنده‌های $\mu\text{-OH}$ با فراهم کردن پروتون موضعی، شکستن پیوند C-O را تسهیل کرده، همچنین با ایجاد پیوند هیدروژنی قوی، کمپلکس اولیه Co-CO_2 را پایدار می‌کنند؛ عواملی که در نهایت موجب عملکرد برتر آن‌ها می‌شود [۱۹].

۳-۳ اتصال‌دهنده‌های با پیوند گسترده بالا

اتصال‌دهنده‌های آلی با سامانه‌های π -مزدوج گسترده، علاوه بر ایجاد شکاف انرژی کوچک‌تر، می‌توانند فرایند انتقال بار را نیز در MOF‌ها تسهیل کنند. برای مثال، گروه سو (Su) گزارش کرد که چارچوب Zr-MOF مبتنی بر آنتراسن (NNU-28) دارای جذب وسیع در ناحیه مرئی و کارایی بالایی تولید حامل‌های نوری است [۲۱]. جالب آن‌که هر دو جزء آنتراسنی و خوشه‌های اکسوزیرکونیوم (Zr_6O) در این ساختار به عنوان مراکز فعال فتوکاتالیزگری عمل کرده، نرخ تولید فرمات را به $1 \text{ mmol MOF}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ $183/3 \mu\text{mol}$ رساندند.

بهبود می‌یابد. همچنین، ادغام نانوذرات پلاسمونیک مانند Au و Ag باعث افزایش چشمگیر جذب نور و بهبود عملکرد فتوکاتالیزگری می‌شود [۱۴-۱۷]. مشتقات نیمه‌رسانای MOF نیز به عنوان فتوکاتالیزگرهای مؤثر گزارش شده‌اند. این مواد معمولاً نسبت به MOF اصلی مادر، پایداری بالاتری دارند و عملکرد خوبی در فعالیت و چرخه‌پذیری از خود نشان می‌دهند. ساختارهای متنوع مشتقات MOF، امکان ایجاد ناهم‌جوشی‌های نیمه‌رسانا را فراهم می‌کند که می‌توانند باعث ارتقای جذب نور و انتقال بار شوند [۱۸، ۱۹].

۲-۲ MOF‌های خالص برای کاهش فتوکاتالیزگری CO_2

انواع مختلفی از چارچوب‌های فلز-آلی به عنوان فتوکاتالیزگرهای مؤثر برای کاهش CO_2 گزارش شده‌اند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که عملکرد فتوکاتالیزگرهای نیمه‌رسانای مبتنی بر MOF به طور چشمگیری تحت تأثیر نوع لیگاندها و یا گروه‌های فلزی قرار می‌گیرد. این اثرگذاری عمدتاً از سه مسیر حاصل می‌شود؛ مسیر اول بهبود جذب نور از طریق افزایش سطح انرژی نوار رسانش (CB) (Conduction Band) یا کاهش سطح انرژی نوار ظرفیت (VB) (Valence Band) است که با اصلاح ساختار MOF به کمک لیگاندها یا گروه‌های فلزی مناسب، امکان‌پذیر است. به عنوان نمونه، وارد کردن لیگاندهای عامل‌دار و مراکز فلزی حساس‌کننده به نور مانند داربست‌های پورفیرینی یا PS های مبتنی بر یون‌های Ru/Ir/Cu ، جذب نور مرئی را تقویت کرده، فعالیت CO_2RR تحت نور مرئی را افزایش می‌دهد [۷]. مسیر دوم، تقویت انتقال و جدایش بار از طریق عامل‌دار کردن لیگاندها و گروه‌های فلزی و مسیر سوم، افزایش ظرفیت جذب CO_2 با اصلاح شیمی سطح حفره‌ها از طریق تغییر نوع لیگاند یا گروه فلزی، است. بر همین اساس، این بخش به مرور راهبردهای طراحی فتوکاتالیزگرهای MOF خالص برای CO_2RR شامل استفاده از اتصال‌دهنده‌های دارای گروه‌های عاملی (Linkers with Functional Groups)، اتصال‌دهنده‌های کانژوگه (Conjugated Linkers)، متالولیگاندها (Metalloligands)، گروه‌های فلزی مختلط (Mixed-Metal Nodes) و گروه‌های فلزی عامل‌دار شده (Functional Metal Nodes)، می‌پردازد. علاوه بر این، توسعه لایه‌های فوق‌نازک فلز-آلی (MOLs) نیز به عنوان نسل جدیدی از فتوکاتالیزگرها، عملکرد قابل توجهی نشان داده است [۸].

۳ راهبردهای اصلاح پیوند در MOF خالص

۳-۱ اتصال‌دهنده‌های دارای گروه‌های آمینی

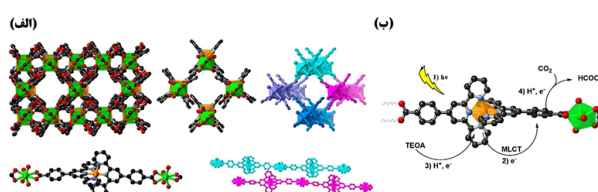
در یکی از نخستین گزارش‌ها، گروه لی (Li) نشان داد که

ساختار MOF تثبیت می‌شوند، پایداری آن‌ها به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد و در نتیجه فعالیت آن‌ها از نمونه‌های همگن، فراتر می‌رود [۷,۲۶].

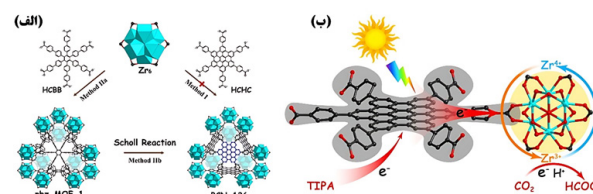
به‌عنوان نمونه، داربست‌های فلز-پورفیرین (اتصال پورفیرین به یون فلزی) در نقش اتصال‌دهنده، می‌توانند بدون نیاز به حسگر نوری اضافی، بازده کاهش CO_2 را بهبود دهند. گروه هوانگ (Huang) گزارش کرد که MOF مبتنی بر پورفیرین مس نسبت به نمونه فاقد مس، عملکرد بالاتری دارد. تحلیل FTIR و آزمون‌های جذب CO_2 نشان دادند که حضور یون مس، جذب شیمیایی CO_2 و فعال‌سازی آن را تقویت می‌کند [۲۷].

علاوه بر ساختارهای مبتنی بر فلز-پورفیرین، سایر لیگاند‌های دارای فلز، شامل یون‌ها و خوشه‌های فلزی همراه با لیگاند‌های آلی نیز به‌عنوان اتصال‌دهنده در MOF‌ها به کار گرفته شده‌اند؛ در این میان، کمپلکس‌های روتنیوم-پلی‌پیریدین به‌دلیل توان ردوکس بالا و طول عمر زیاد حالت‌های برانگیخته، از شناخته‌شده‌ترین سامانه‌ها برای کاربرد به‌عنوان حسگر نوری یا کاتالیزور همگن در کاهش CO_2 هستند. حماده (Hmadeh)، قدار (Ghaddar) و همکاران با استفاده از گونه نوری فعال روتنیوم(II) مشتق از ترپیریدین، ساختار جدید AUBM-4 را سنتز کردند (شکل ۵). جذب قوی نور مرئی و وجود حالت MLCT با طول عمر بالا موجب جدایی کارآمد بار و نرخ تبدیل $\text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ $366 \mu\text{mol}$ برای تولید فرمیک اسید شد [۲۸,۲۹].

اگرچه افزودن یک نوع متالولیگاند می‌تواند بهبود چشمگیری در جذب نور و انتقال بار ایجاد کند، محدودیت‌هایی همچون اشباع بودن گره‌های فلزی و در دسترس نبودن کامل مکان‌های فعال، همچنان وجود دارند. اتصال هم‌زمان چند نوع کمپلکس فلزی از طریق روش‌های پس‌اسنتزی می‌تواند راهکاری مؤثر برای افزایش بیشتر کارایی CO_2RR باشد. مطالعات گروه لین (Lin) نمونه‌ای از این رویکرد را ارائه کردند. آن‌ها ساختار $\text{Hf}_{12}\text{-Ru}$ را پس از سنتز با بخش‌های $\text{M}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{X}$ و M (با Re یا Mn) عامل‌دار کردند و مجموعه $\text{Hf}_{12}\text{-Ru-M}$ را ساختند (شکل ۶) [۳۰].



شکل ۵ الف) ساختار بلوری AUBM-4: نمای در راستای محور X، ب) سازوکار پیشنهادی برای کاهش نوری کربن‌دی‌اکسید بر روی AUBM-4 تحت تابش نور مرئی [۲۸,۲۹].



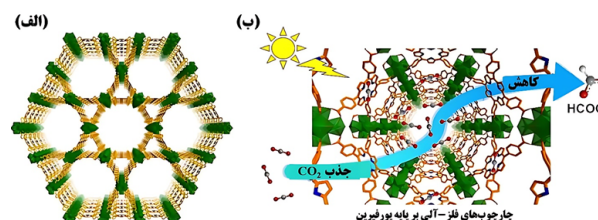
شکل ۳ الف) طرح‌واره‌ای از آماده‌سازی PCN-136، ب) سازوکار محتمل برای کاهش فتوکاتالیزگری CO_2 بر روی PCN-136 تحت تابش نور مرئی [۲۲].

گسترش جذب نور مرئی همچنین از طریق ادغام واحدهای π -مزدوج بزرگ‌تر مانند هگزابنزوکورون (Hexabenzocoronene) در MOF حاصل شده است. برای نمونه، ژو (Zhou) و لان (Lan) با استفاده از راهبرد حلقوی‌سازی پس از سنتز و تبدیل تک‌بلور به تک‌بلور، موفق به ساخت PCN-136 از چارچوب اولیه pbz-MOF-1 شدند (شکل ۳) [۲۲,۲۳]. PCN-۱۳۶ عملکرد به‌مراتب بهتری در کاهش CO_2 به فرمات نسبت به ساختار اولیه خود، نشان داد.

پورفیرین‌ها، به‌عنوان ماکروحلقه‌های π -مزدوج با توان جذب نوری بالا، نقش قابل توجهی در طراحی فتوکاتالیزگرهای MOF دارند. جیانگ (Jiang) و همکاران با معرفی PCN-222-Zr (بر پایه پورفیرین) گزارش کردند که این ساختار به‌دلیل وجود تله‌های الکترونی با طول عمر بالا، بازترکیب $\text{e}^- - \text{h}^+$ را مهار کرده، عملکرد بهتری نسبت به پورفیرین آزاد در کاهش CO_2 به فرمات ارائه می‌دهد (شکل ۴) [۲۴,۲۵].

۴-۳ متالولیگاند‌ها

استفاده از متالولیگاند‌ها (Metalloligands) به‌عنوان اتصال‌دهنده‌های موجود در چارچوب‌های فلز-آلی، راهبردی پیشرفته برای بهبود عملکرد فتوکاتالیزگرهای MOF به شمار می‌رود. این کمپلکس‌های فلزی می‌توانند دو نقش اصلی را بر عهده داشته باشند: جذب‌کننده نور و مرکز فعال واکنش‌های ردوکس. افزون بر این، زمانی که این کاتالیزورهای مولکولی در

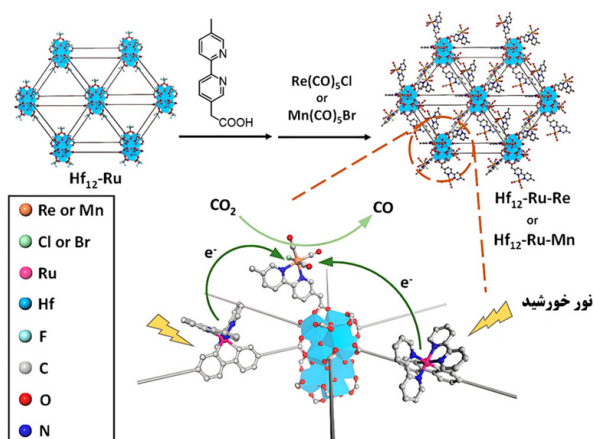


شکل ۴ الف) طرح‌واره‌ی شبکه سه‌بعدی PCN-222 با مجاری بزرگ در راستای محور C، ب) طرح‌واره‌ی PCN-222 به‌عنوان فتوکاتالیزگر برای کاهش CO_2 به HCOOH [۲۴].

۴ اصلاح گره‌های فلزی در MOF های خالص

۴-۱ گره‌های فلزی مخلوط

جایگزینی یا وجود ترکیب فلزات مختلف در گره‌های فلزی MOF ها می‌تواند اثر چشمگیری بر شکاف انرژی آن‌ها داشته باشد و انتخاب فلز مناسب، نقشی کلیدی در افزایش جذب نور و بهبود عملکرد فتوکاتالیزگری ایفا می‌کند [۳۱]. بر اساس محاسبات نظری، استفاده از فلزاتی با اوربیتال‌های d نسبتاً پراکنده و نیمه‌پر، راهکاری امیدبخش برای کاهش شکاف انرژی و بهبود بازده نوری این مواد است. همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده، MOF های با فلزات ناهمگن قادرند طیف گسترده‌ای از واکنش‌های نوری را -از جذب و تبدیل CO_2 تا فرایندهای مرتبط با فتوسنتز مصنوعی- به‌طور مؤثر انجام دهند. این پژوهش‌ها نشان می‌دهند که چگونه مهندسی دقیق در مقیاس مولکولی می‌تواند راه‌حلی نوآورانه برای چالش‌های مهم انرژی و محیط‌زیست ارائه دهد. استفاده از این رویکردها امکان تبدیل نور خورشید و CO_2 -به‌عنوان گازی گلخانه‌ای و مضر- به سوخت‌ها و مواد شیمیایی ارزشمندی مانند HCOOH و CH_4 را فراهم می‌کند و گامی مؤثر در جهت ایجاد چرخه کربنی پایدار بردارد.

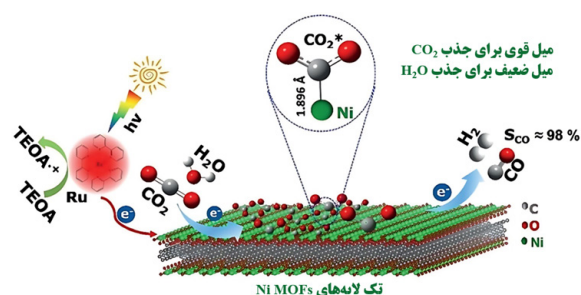


شکل ۶ طرح‌واره سنتز $\text{Hf}_{12}\text{-Ru-M}$ ($\text{M} = \text{Re}$ یا Mn) از طریق تبادل مونوکربوکسیلیک اسید با $\text{Hf}_{12}\text{-Ru}$ و کاهش CO_2 با انرژی خورشیدی [۳۰].

در این ساختار، واحدهای $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ به‌عنوان حسگر نوری و کمپلکس‌های $\text{M}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{X}$ به‌عنوان کاتالیزور عمل می‌کردند. $\text{Hf}_{12}\text{-Ru-Re}$ توانست CO_2 را تحت نور مرئی با مقدار برابر ۸۶۱۳ و انتخاب‌پذیری ۹۸٪ به CO کاهش دهد، در حالی که نمونه Mn انتخاب‌پذیری کم‌تری برای CO داشت و تا حدی به سمت تولید HCOOH پیش رفت.

جدول ۱ تأثیر گروه‌های فلزی مختلف بر عملکرد MOF های با گروه فلزی مختلط در فرایندهای فتوکاتالیزتی.

نام MOF	ترکیب فلزی	عملکرد و کاربرد اصلی	نکات کلیدی و برتری	مرجع
PCN-250- Fe_2Mn	Fe_2Mn	فتوکاتالیزگر کاهش CO به CO_2	بالاترین نرخ تولید CO ($211/51 \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$) در بین مجموعه PCN-250؛ انتقال بار کارآمد و فعال‌سازی بهتر CO_2 .	[۳۲]
PCN-250- Fe_2M	Fe_2M ($\text{M} = \text{Zn, Ni, Co}$)	فتوکاتالیزگر کاهش CO به CO_2	فعالیت و انتخاب‌پذیری بالاتر از نمونه تک‌فلزی (PCN-250-Fe_3).	[۳۳]
$\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{-MOF-74}$	Ni/Mg	جذب CO_2 و فتوکاتالیزگر کاهش CO_2	افزایش ظرفیت جذب CO_2 به $110 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ؛ ایجاد اثر هم‌افزایی برای تشکیل واسطه کلیدی.	[۳۴]
NNU-31-Zn	Fe_2Zn	فتوسنتز مصنوعی کامل (کاهش CO_2 و اکسایش H_2O)	وسیع‌ترین محدوده جذب نور؛ بالاترین بازده در تولید هم‌زمان CO و O_2 .	[۳۴]
NNU-31- Fe_2M	($\text{M} = \text{Co, Ni}$) Fe_2M	فتوسنتز مصنوعی کامل (کاهش CO_2 و اکسایش H_2O)	قابلیت انجام واکنش اکسایش-کاهش کامل.	[۳۴]



شکل ۷ سازوکار پیشنهادی برای تبدیل فتوکاتالیزگری CO به CO بر روی MOF های نیکل تحت تابش نور مرئی، با استفاده از $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ به عنوان حساس‌کننده نوری و TEOA به عنوان دهنده الکترون [۳۶].

غلظت NaOH سنتز کردند (Ni-MOL-010 و Ni-MOL-100). در Ni-MOL-010 تنها مکان NiI ناشباع کئوردیناسیونی بود، در حالی که در Ni-MOL-100 هر دو NiI و Ni_2 در سطح فعال بودند. محاسبات DFT نشان داد که فاصله مطلوب بین این دو مکان می‌تواند انرژی آزاد فعال‌سازی (ΔG) مرحله تعیین‌کننده سرعت را کاهش دهد. در نتیجه، Ni-MOL-100 عملکرد بسیار بالاتری با نرخ تولید $31/61 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ و تبدیل ۱۰۰٪ به CO ارائه کرد [۳۷]. در مجموع، توسعه نیمه‌های MOF برای کاهش فتوکاتالیزگری CO_2 از طریق راهبردهای اصلاحی مانند اصلاح لیگاندهای آلی با گروه‌های عاملی، ساخت گره‌های فلزی ناهمگن، معرفی گره‌های فلزی با عملکرد ویژه و نانومقیاس‌سازی به ساختارهای لایه‌ای (MOLs) دنبال شده است. این راهبردها امکان طراحی فتوکاتالیزگرهایی با بازده بالا، انتخاب‌پذیری مناسب و سازگار با انرژی خورشیدی را فراهم می‌کنند.

۶ کامپوزیت MOF برای کاهش کاتالیزوری کرن دی اکسید

۶-۱ کامپوزیت نانوذره فلزی / MOF

ادغام نانوذرات فلزی پلاسمونی ($\text{Plasmonic Metal NPs}$) با MOF ها، به دلیل توانایی آنها در افزایش جذب نور و انتقال الکترون‌های برانگیخته‌ی ناشی از تشدید پلاسمون سطحی موضعی ($\text{Localized Surface Plasmon Resonance}$) (LSPR)، رویکردی مؤثر برای تقویت عملکرد فتوکاتالیزگری است. فلزاتی مانند Ag ، Au و Pt معمولاً برای این هدف استفاده می‌شوند. به عنوان نمونه، گروه دوان (Duan's Group) نانوکامپوزیتی از صفحات نازک PPF-3_1 (یک MOF پورفیری) را گزارش کردند که نانوذرات طلا، از طریق برهم‌کنش الکترواستاتیکی روی آن تثبیت شده بودند. این ساختار که با نام Au/PPF-3_1 معرفی شد، به دلیل جذب نوری تقویت‌شده و مکان‌های

۴-۲ گره‌های فلزی عامل‌دار شده

علاوه بر راهبرد آلائیدن فلزی، انتخاب گونه‌های فلزی عامل‌دار به عنوان گره‌های فلزی نیز رویکرد مهمی برای طراحی فتوکاتالیزگرهای کارآمد بر پایه MOF در کاهش CO_2 محسوب می‌شود. پلی‌اکسومتالات‌ها (Polyoxometalates) (POMs) به عنوان مجموعه‌ای از اکسیدهای فلزی شامل W ، V ، Mo ، Nb و Ta به دلیل ظرفیت ردوکس بالا، پایداری شیمیایی-ترمودینامیکی مناسب و ویژگی‌های نوری برجسته، گزینه‌ای بسیار مناسب برای ادغام در ساختار MOF ها هستند. ترکیب MOF ها با POM ها می‌تواند مزایای هر دو را تقویت کرده، به بهبود قابل توجه عملکرد فتوکاتالیزگری، منجر شود.

گروه لان (Lan)، پلی‌اکسومتالات‌های Zn-e-Keggin را بر روی چارچوب‌های متالوپورفیرینی سوار کردند و دو ساختار NNU-14 و NNU-13 را توسعه دادند [۳۵]. افزودن این خوشه‌ها، توان کاهش‌دهندگی قوی‌تری به سامانه بخشید و در کنار خواص نوری متالوپورفیرین‌ها، NNU-13 توانست انتخاب‌پذیری ۹۶٪ برای تولید CH_4 (با نرخ $117/3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) از CO_2 نشان دهد.

۵ لایه‌های فلز-آلی

کاهش ابعاد MOF ها به ساختارهای لایه‌ای نازک ($\text{Metal-Or-} \text{ganic Layers}$) یا MOL ها-که تنها از چند لایه کئوردیناسیونی تشکیل شده‌اند- می‌تواند اثر محصورشدگی کوانتومی در راستای درون‌صفحه‌ای ایجاد کند. این ویژگی سبب افزایش سرعت انتقال جرم و الکترون، افزایش چشمگیر سطح ویژه و در دسترس بودن تعداد زیادی جایگاه فعال می‌شود. در نتیجه، MOL ها معمولاً عملکرد فتوکاتالیزگری بهتری نسبت به MOF های حجیم نشان می‌دهند.

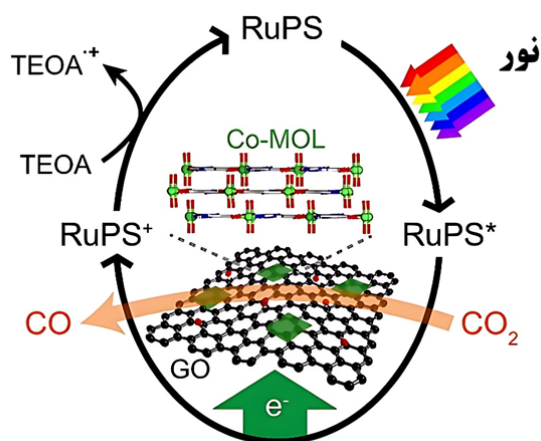
به تازگی گروه لین (Lin)، فتوکاتالیزگر تک‌لایه $\text{Ni}_2\text{OH}_2\text{BDC}$ (Ni-MOLs) را با روش فراصوت و فرایند انجماد-آبی تهیه کرد (شکل ۷). تصاویر AFM ضخامت تقریبی ۱ نانومتر را -معادل تک‌لایه کئوردیناسیونی- نشان دادند. این لایه‌های فوق‌نازک، به دلیل کاهش فاصله انتقال بار در راستای عمودی، جدایش بار مؤثرتری نسبت به Ni-MOF حجیم داشتند. نتایج محاسبات DFT نیز بیانگر تمایل جذب قوی CO_2 و جذب ضعیف آب در Ni-MOL بود؛ موضوعی که موجب فعالیت و انتخاب‌پذیری بالا حتی در شرایط CO_2 رقیق شد [۳۶]. مهندسی صفحات بلوری نیز راهبردی کلیدی برای کنترل مکان‌های فعال در MOL هاست. لو (Lu)، ژونگ (Zhong) و همکاران دو MOL با صفحات (۱۰۰) و (۰۱۰) را با تغییر

عملکرد را نشان داد. عملکرد عالی این سامانه به جدایش مؤثر بار و انتقال الکترون از TiO_2 به مکان‌های فعال Cr، نسبت داده شد [۴۲].

۶-۳ کامپوزیت MOF-مواد کربنی

مواد کربنی مانند گرافن و نانولوله‌های کربنی (Carbon Nano-tubes) (CNTs) به دلیل رسانایی بالا و قابلیت انتقال سریع الکترون، به طور گسترده در کامپوزیت‌های مبتنی بر MOF به کار گرفته می‌شوند. این مواد با کاهش باز ترکیب الکترون-حفره و ایجاد مسیرهای انتقال مؤثر، عملکرد فتوکاتالیزگری را به طور چشمگیری بهبود می‌دهند. به طوری که، برهم کنش‌های $\pi-\pi$ میان لایه‌های گرافن و ساختارهای دو بعدی لایه‌ای فلز-آلی (2D MOFs) (Metal-Organic Layers)، موجب پایداری این لایه‌های نازک و افزایش تعداد مکان‌های فعال می‌شود. ژانگ (Zhang) و همکارانش با بهره‌گیری از روش قالبی ساده، MOF های فوق نازک مبتنی بر Co و Cd را روی اکسید گرافن، تثبیت کردند. MOF های ساخته شده، ضخامت یک نانوخت ۱/۵ نانومتری داشتند که معادل سه لایه ی کثوردیناسیونی فلزی است (شکل ۹) [۴۳]. طیف‌های XPS و رامان نشان‌دهنده برهم کنش قوی بین Co-MOL و GO است که انتقال بار و مواجهه‌ی مکان‌های فعال را افزایش می‌دهد. در سامانه کاهش CO_2 ، از حساس کننده نوری RuPS استفاده شد و GO به عنوان پل الکترونی، الکترون‌ها را از RuPS به Co-MOL منتقل کرد. نتیجه این ساختار نرخ تولید CO برابر با $1.8 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ و گزینش پذیری ۹۵٪ بود.

۶-۴ کامپوزیت‌های MOF با برهم کنش میزبان و مهمان



شکل ۹ سازوکار فتوکاتالیزگری پیشنهادی با استفاده از Co-MOL@GO به عنوان کاتالیزور [۴۳].

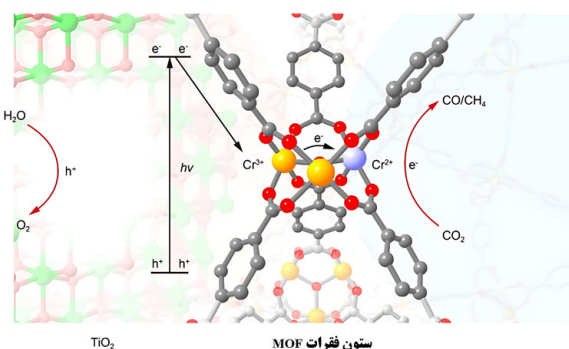
فعال بیشتر، توانست تحت نور مرئی، نرخ تولید HCOOH را به مقدار $42/7 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ برساند [۳۸].

۶-۲ کامپوزیت MOF-نیمه هادی

فتوکاتالیزگرهای متنوعی بر پایه کامپوزیت‌های MOF /نیمه هادی برای کاهش فتوکاتالیزگری CO_2 بررسی شده‌اند. این کامپوزیت‌ها بسته به نوع نیمه هادی به سه دسته اصلی تقسیم می‌شوند: کامپوزیت‌های MOF/سولفید فلزی، MOF/اکسید فلزی و MOF/پروسکایت [۳۹،۴۰].

نیمه هادی‌های سولفید فلزی مانند CdS و MoS_2 به دلیل جذب مؤثر نور مرئی و موقعیت مناسب نوار رسانش، گزینه‌های بسیار کارآمدی برای کاهش CO_2 هستند. به همین دلیل، ترکیب آن‌ها با MOF ها، مورد توجه گسترده‌ای قرار گرفته است. برای مثال، گروه زان (Zan) با استفاده از راهبرد حلال دوگانه و رشد درجا (In Situ Growth)، نانوذرات CdS را در ساختار Cr-MIL-101 جای دادند و کامپوزیت $\text{CdS}/\text{Cr-MIL-101}$ را توسعه دادند [۴۱]. در این ساختار، نانوذرات CdS عمدتاً داخل حفره‌ها توزیع شده بودند، اما با افزایش مقدار CdS ، بخشی از آن نیز روی سطح قرار گرفت. بررسی ساختار نوار CdS و Cr-MIL-101 نشان داد که این ترکیب شرایط ایجاد پیوند ناهمگون نوع II را فراهم کرده، انتقال بار مؤثر بین دو جزء را تضمین می‌کند.

نیمه هادی‌های اکسید فلزی نیز به طور گسترده در ساخت کامپوزیت‌های MOF/نیمه هادی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. دنگ (Deng) و همکارانش، TiO_2 را به عنوان پرکاربردترین نیمه هادی اکسید فلزی، به صورت کنترل شده در دو نوع مزو حفره‌ی Cr-MIL-101، رشد دادند (شکل ۸). مقدار TiO_2 ، تعیین کننده این بود که نانوذرات در حفره I (۲۹ آنگستروم) یا II (۳۴ آنگستروم)، شکل بگیرند. کامپوزیت‌های TiO_2 -in-MOF تحت شرایط گاز-جامد CO_2 را به CO و CH_4 تبدیل کردند و نمونه دارای ۴۲٪ TiO_2 با نرخ $1.2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ، بالاترین



شکل ۸ مسیر انتقال الکترون در کامپوزیت TiO_2 -in-MOF [۴۲].

مختلف مانند مواد کربنی، اکسیدهای فلزی و نانوذرات فلزی شناخته می‌شوند. این مواد مشتق شده معمولاً مورفولوژی و تخلخل ساختار اصلی مادر را حفظ می‌کنند؛ این ویژگی منحصربه‌فردی است که انتقال جرم و بار را در واکنش‌های کاتالیزوری تسهیل کرده، در نهایت موجب بهبود چشمگیر عملکرد فتوکاتالیزگری می‌شود. از آن‌جا که MOFها در نوع گره فلزی و لیگاند‌های آلی تنوع بالایی دارند، امکان طراحی طیف گسترده‌ای از کاتالیزورهای نوری مشتق شده (شامل نانوذرات فلزی، اکسیدها، سولفیدها و ساختارهای ناهمگن ترکیبی) فراهم است. به‌طور کلی، تبدیل MOF به نانوذرات فلزی در جو بی‌هوازی مانند N_2 یا Ar انجام می‌شود که در طی آن، لیگاند‌های آلی تجزیه شده، عمدتاً کربن گرافیتی ناقص تشکیل می‌شود. اگر عملیات حرارتی در حضور اکسیژن انجام شود، اکسیدهای فلزی تشکیل می‌شوند. همچنین در MOFهای کربوسیلیاتی، حتی در جو بی‌هوازی نیز امکان تولید هم‌زمان اکسیدهای فلزی و مواد کربنی وجود دارد. سولفیدهای فلزی نیز غالباً از طریق سولفیددار کردن فاز مایع یا سولفیددار کردن حرارتی MOFها تهیه می‌شوند [۴۷، ۴۸].

۷-۱ مشتقات اکسیدی

اکسیدهای کبالت (CoO_x) به دلیل هزینه کم و پایداری بالا، توجه زیادی در زمینه تبدیل CO_2 به CO جلب کرده‌اند؛ ژانگ (Zhang) و همکاران با کلسینه کردن MOF نوع Co-NDC دارای ساختار نانوصفحه‌ای، موفق به سنتز صفحات سلسله‌مراتبی Co_3O_4 شدند. این نانوصفحات متشکل از نانوذرات ۱۰ تا ۲۰ نانومتری بوده و تخلخل ساختار اصلی مادر را نیز حفظ کرده‌اند [۴۹]. این کاتالیزور تحت تابش نور مرئی و با استفاده از حساس‌کننده نوری $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ و عامل قربانی الکترون دهنده TEOA، نرخ تولید CO برابر $39/70 \mu mol \cdot h^{-1}$ و گزینش‌پذیری ۷۷/۳٪ را ارائه داد.

۷-۲ مشتقات سولفیدی

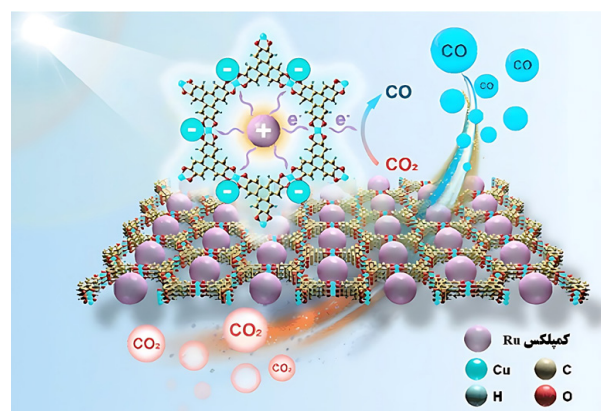
سولفیدهای فلزی به عنوان نیمه‌هادی‌های فعال در نور مرئی، معمولاً از طریق سولفیده شده مایع MOFها، تولید می‌شوند. افزودن مرحله تبادل یونی می‌تواند منجر به تشکیل ساختارهای ناهمگن کارآمدتر با انتقال بار بهبود یافته شود. گروه لی (Li) با سولفیددار کردن MIL-۶۸ منگنز، هتروساختار p-n از MnS/In_2S_3 را به دست آوردند که به شکل نانولوله‌های دارای سطح ویژه بالا، خودآرایی شدند. این کاتالیزور بدون حساس‌کننده نوری، نرخ $58 \mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ را برای تولید CO ارائه کرد [۵۰].

قابلیت تنظیم بالای حفره‌های MOFها امکان قرار دادن گونه‌های مهمان نظیر کاتالیزورهای مولکولی و حساس‌کننده‌های نوری را فراهم کرده، منجر به بهبود چشمگیر جذب نور و انتقال بار می‌شود. نمونه برجسته، سامانه $Ru@Cu-HHTP$ و $H-HHTP$ (۳، ۶، ۷، ۱۰، ۱۱-هگزا هیدروکسی تریفنیلن $(P=2,3,6,7,10,11\text{-hexahydroxytriphenylene})$) است که در آن یک MOF آنیونی ($Cu-HHTP$) نقش میزبان و کمپلکس $[Ru(phen)_3]^{2+}$ ، نقش مهمان را دارد (شکل ۱۰) [۴۴، ۴۵]. برهم‌کنش الکترواستاتیکی قوی بین میزبان و مهمان، موجب انتقال بار کارآمد و در نهایت فعالیت عالی در کاهش CO_2 به CO شد؛ این نتایج به صورتی است که تحت نور آزمایشگاهی نرخ تولید $130 \text{ mmol} \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ با گزینش‌پذیری ۹۲/۹٪ و تحت نور خورشید به صورت طبیعی، نرخ تولید $69/5 \text{ mmol} \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ با گزینش‌پذیری ۹۱/۳٪ را نشان داد.

پلی‌اکسومتالات‌ها (POMs) نیز در برخی MOFها تثبیت شده‌اند. در سامانه $UiO-67@PW_{12}$, $CpRh$ ، یک POM از نوع Keggin و کمپلکس $CpRh$ به‌طور هم‌زمان در حفره‌ها قرار گرفتند. تحلیل تابع توزیع جفت (Pair Distribution Func-tion) (PDF) و NMR موقعیت این گونه‌ها را مشخص کرد. اگرچه POM برای پذیرش الکترون مناسب نبود، اما به عنوان ذخیره‌کننده پروتون عمل کرد و منجر به بهبود چشمگیر تولید $HCOOH$ نسبت به سامانه فاقد POM شد [۴۶].

۷ مواد مشتق شده از MOF برای کاهش فتوکاتالیزگری CO_2

چارچوب‌های فلز-آلی به عنوان ترکیبات هیبریدی آلی-معدنی، پیش‌ماده‌ها یا قالب‌های بسیار مناسبی برای تولید مواد عملکردی



شکل ۱۰ طرح‌واره‌ی کاهش فتوکاتالیزگری CO_2 به CO روی $Ru@Cu-HHTP$ [۴۵].

۷-۳ مشتقات نانوذرات فلزی

نانوذرات فلزی مشتق شده از MOF نیز عملکرد بسیار خوبی در CO_2RR دارند. یک گروه پژوهشی با تولید نانو ساختار Fe@C (نانوذرات آهن با لایه کربنی فوق نازک)، توانستند به لطف تقویت پلاسمون-فتون و تسهیل واجذب CO ، عملکرد این کاتالیزور را افزایش دهند [۵۱]. ژونگ (Zhong) و همکاران نیز از طریق اصلاح حرارتی MOF و اوره، کاتالیزورهای نوری $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /فلز را ساختند. نیتروژن موجود در $\text{g-C}_3\text{N}_4$ به تثبیت مراکز تک اتمی کمک کرده، نمونه $\text{Co-C}_3\text{N}_4$ با نرخ تولید CO به میزان $394/4 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ بهترین عملکرد را نشان داد [۵۲].

۷-۴ ساختارهای توخالی مشتق شده از MOF

ساختارهای توخالی به دلیل جذب نور قوی تر، حفره فراوان و طول مسیر انتشار کوتاه، عملکرد فتوکاتالیزگری را بهبود می دهند. MOFها به عنوان قالب، کنترل دقیق شکل و اندازه این ساختارها را ممکن می سازند. وانگ (Wang) و همکاران با استفاده از ZIF-67، ساختارهای چندپوسته Co_3O_4 تولید کردند که تحت نور مرئی و بدون PS، نرخ تولید $46/3 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ برای CO داشتند [۵۳].

۸ خلاصه و چشم انداز

در این مطالعه مروری، پیشرفت های اخیر در طراحی منطقی فتوکاتالیزگرهای مبتنی بر چارچوب های فلز-آلی (MOFs)

برای واکنش کاهش CO_2 بررسی شده است که شامل MOFهای خالص، کامپوزیت های MOF و مواد مشتق شده از MOF می شود؛ راهبردهایی مانند عامل دار کردن لیگاندها، انتخاب گره های فلزی مناسب، نانومقیاس سازی ساختارها و ادغام MOFها با نانوذرات فلزی، نیمه هادی ها، مواد کربنی، کاتالیزورهای مولکولی و حساس کننده های نوری، با بهبود جذب نور، جدایش حامل های بار و انتقال مؤثر الکترون، عملکرد فتوکاتالیزگری را ارتقا داده اند. این سامانه ها به دلیل قابلیت تنظیم بالا، سطح ویژه زیاد، جذب مناسب CO_2 و کنترل انتخاب پذیری، نسبت به فتوکاتالیزگرهای سنتی مزیت رقابتی دارند، هرچند محصولات آن ها عمدتاً به CH_4 ، CO و HCOOH محدود بوده، در تولید محصولات C_2+ نسبت به سامانه های غیر-MOF، ضعیف تر عمل می کنند. همچنین چالش هایی مانند جذب نوری ناکافی، وابستگی به حلال های آلی و اهداکننده های الکترون قربانی، پایداری کم در محیط آبی و رقابت با واکنش تولید هیدروژن همچنان پابرجاست. توسعه سامانه های پایدار در آب که بتوانند اکسایش آب و کاهش CO_2 را همزمان انجام دهند، همراه با کنترل دقیق مکان های فعال و انتخاب پذیری هدفمند برای محصولات C_2+ ، از مسیرهای مهم آینده به شمار می رود و استفاده از فنون درجا، محاسبات DFT و استفاده از روش های مبتنی بر یادگیری ماشین می تواند به درک عمیق تر رابطه ساختار-عملکرد و طراحی منطقی تر فتوکاتالیزگرهای مبتنی بر MOF کمک کند.

مراجع

- Kondratenko E.V., Mul G., Baltrusaitis J., Larrazábal G.O., Pérez-Ramírez J.J.E., Science e., Status and Perspectives of CO₂ Conversion Into Fuels and Chemicals by Catalytic, Photocatalytic and Electrocatalytic Processes, *Energy & Environmental Science*, 6, 3112–3135, **2013**.
- Wang H., Zhang L., Chen Z., Hu J., Li S., Wang Z., Liu J., Wang X.J.C.S.R., Semiconductor Heterojunction Photocatalysts: Design, Construction, and Photocatalytic Performances, *Chemical Society Reviews*, 43, 5234–5244, **2014**.
- Yu S., Wilson A.J., Kumari G., Zhang X., Jain P.K.J.A.E.L., Opportunities and Challenges of Solar-Energy-Driven Carbon Dioxide to Fuel Conversion With Plasmonic Catalysts, *ACS Energy Letters*, 2, 2058–2070, **2017**.
- Ding M., Cai X., Jiang H.-L., Improving MOF Stability: Approaches and Applications, *Chemical Science*, 10, 10209–10230, **2019**.
- Sun D., Gao Y., Fu J., Zeng X., Chen Z., Li Z.J.C.C., Construction of A Supported Ru Complex on Bifunctional MOF-253 for Photocatalytic CO₂ Reduction Under Visible Light, *Chemical Communications*, 51, 2645–2648, **2015**.
- Reddy D.A., Kim Y., Gopannagari M., Kumar D.P., Kim T.K.J.S.E., Fuels, Recent Advances in Metal–Organic Framework-Based Photocatalysts for Hydrogen Production, *Sustainable Energy & Fuels*, 5, 1597–1618, **2021**.
- Luo Y.-H., Dong L.-Z., Liu J., Li S.-L., Lan Y.-Q.J.C.C.R., From Molecular Metal Complex to Metal–Organic Framework: The CO₂ Reduction Photocatalysts With Clear and Tunable Structure, *Coordination Chemistry Reviews*, 390, 86–126, **2019**.
- Ding M., Flaig R.W., Jiang H.-L., Yaghi O.M.J.C.S.R., Carbon Capture and Conversion Using Metal–Organic Frameworks and MOF-Based Materials, *Chemical Society Reviews*, 48, 2783–2828, **2019**.
- Rhimi B., Liu Z., Zhou M., Shi W., Jiang Z., Emerging Trends in Metal Organic Framework Based Materials for Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction, *Coordination Chemistry Reviews*, 537, 216706, **2025**.
- Hisatomi T., Kubota J., Domen K.J.C.S.R., Recent Advances in Semiconductors for Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting, *Chemical Society Reviews*, 43, 7520–7535, **2014**.
- Ikreedeeh R.R., Tahir M.J.J.o.C.U., A Critical Review in Recent Developments of Metal–Organic-Frameworks (MOFs) With Band Engineering Alteration for Photocatalytic CO₂ Reduction to Solar Fuels, *Journal of CO₂ Utilization*, 43, 101381, **2021**.
- Crake A., Christoforidis K.C., Kafizas A., Zafeiratos S., Petit C.J.A.C.B.E., CO₂ Capture and Photocatalytic Reduction Using Bifunctional TiO₂/MOF Nanocomposites Under UV–Vis Irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 210, 131–140, **2017**.
- Li D., Kassymova M., Cai X., Zang S.-Q., Jiang H.-L., Photocatalytic CO₂ Reduction Over Metal–Organic Framework-Based Materials, *Coordination Chemistry Reviews*, 412, 213262, **2020**.
- Liang Z., Qu C., Guo W., Zou R., Xu Q.J.A.M., Metal–Organic Frameworks: Pristine Metal–Organic Frameworks and Their Composites for Energy Storage and Conversion, *Advanced Materials*, 30, 1870276, **2018**.
- Cui Y., Li B., He H., Zhou W., Chen B., Qian G.J.A.o.c.r., Metal–Organic Frameworks as Platforms for Functional Materials, *Accounts of Chemical*, 49, 483–493, **2016**.
- Wu H., X. Kong Y., Wen X., Chai S.P., Lovell E.C., Tang J., Ng Y.H.J.A.C.I.E., Metal–Organic Framework Decorated Cuprous Oxide Nanowires for Long-Lived Charges Applied in Selective Photocatalytic CO₂ Reduction to CH₄, *Angewandte Chemie International Edition*, 60, 8455–8459, **2021**.
- Becerra J., Nguyen D.-T., Gopalakrishnan V.-N., Do T.-O.J.A.A.E.M., Plasmonic Au Nanoparticles Incorporated in the Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF-67) for the Efficient Sunlight-Driven Photoreduction of CO₂, *ACS Applied Energy Materials*, 3, 7659–7665, **2020**.
- Hussain M.Z., Yang Z., Huang Z., Jia Q., Zhu Y., Xia Y.J.A.S., Recent Advances in Metal–Organic Frameworks Derived Nanocomposites for Photocatalytic Applications in Energy and Environment, *Advanced Science*, 8, 2100625, **2021**.
- Li X.-X., Liu J., Zhang L., Dong L.-Z., Xin Z.-F., Li S.-L., Huang-Fu X.-Q., Huang K., Lan Y.-Q.J.A.A.M., Interfaces, Hydrophobic Polyoxometalate-Based Metal–Organic Framework for Efficient CO₂ Photoconversion, *Applied Materials & Interfaces*, 11, 25790–25795, **2019**.
- Fu Y., Sun D., Chen Y., Huang R., Ding Z., Fu X., Li Z.J.A.C., An Amine-Functionalized Titanium Metal–Organic Framework Photocatalyst With Visible-Light-Induced Activity for CO₂ Reduction, *Angewandte Chemie*, 51, 3364–3367, **2012**.
- Chen D., Xing H., Wang C., Su Z.J.J.o.M.C.A., Highly Efficient Visible-Light-Driven CO₂ Reduction to Formate by

- A New Anthracene-Based Zirconium MOF via Dual Catalytic Routes, *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 2657–2662, **2016**.
22. Qin J.-S., Yuan S., Zhang L., Li B., Du D.-Y., Huang N., Guan W., Drake H.F., Pang J., Lan Y.-Q., Creating Well-Defined Hexabenzocoronene in Zirconium Metal–Organic Framework by Postsynthetic Annulation, *Journal of the American Chemical Society*, 141, 2054–2060, **2019**.
23. Qin J.-S., Yuan S., Zhang L., Li B., Du D.-Y., Huang N., Guan W., Drake H.F., Pang J., Lan Y.-Q.J.J.o.t.A.C.S., Creating Well-Defined Hexabenzocoronene in Zirconium Metal–Organic Framework by Postsynthetic Annulation, *Journal of the American Chemical Society*, 141, 2054–2060, **2019**.
24. Xu H.-Q., Hu J., Wang D., Li Z., Zhang Q., Luo Y., Yu S.-H., Jiang H.-L., Visible-Light Photoreduction of CO₂ in A Metal–Organic Framework: Boosting Electron–Hole Separation via Electron Trap States, *Journal of the American Chemical Society*, 137, 13440–13443, **2015**.
25. Xu H.-Q., Hu J., Wang D., Li Z., Zhang Q., Luo Y., Yu S.-H., Jiang H.-L.J.J.o.t.A.C.S., Visible-Light Photoreduction of CO₂ in A Metal–Organic Framework: Boosting Electron–Hole Separation via Electron Trap States, *Journal of the American Chemical Society*, 137, 13440–13443, **2015**.
26. Ryu U.J., Kim S.J., Lim H.-K., Kim H., Choi K.M., Kang J.K.J.S.R., Synergistic Interaction of Re Complex and Amine Functionalized Multiple Ligands in Metal–Organic Frameworks for Conversion of Carbon Dioxide, *Scientific Reports*, 7, 612, **2017**.
27. Liu Y., Yang Y., Sun Q., Wang Z., Huang B., Dai Y., Qin X., Zhang X.J.A.a.m., Interfaces, Chemical Adsorption Enhanced CO₂ Capture and Photoreduction Over a Copper Porphyrin Based Metal Organic Framework, *Applied Materials & Interfaces*, 5, 7654–7658, **2013**.
28. Zhang S., Li L., Zhao S., Sun Z., Hong M., Luo J.J.J.o.M.C.A., Hierarchical Metal–Organic Framework Nanoflowers for Effective CO₂ Transformation Driven by Visible Light, *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 15764–15768, **2015**.
29. Zhang S., Li L., Zhao S., Sun Z., Luo J.J.I.C., Construction of Interpenetrated Ruthenium Metal–Organic Frameworks as Stable Photocatalysts for CO₂ Reduction, *Inorganic Chemistry*, 54, 8375–8379, **2015**.
30. Lan G., Li Z., Veroneau S.S., Zhu Y.-Y., Xu Z., Wang C., Lin W.J.J.o.t.A.C.S., Photosensitizing Metal–Organic Layers for Efficient Sunlight-Driven Carbon Dioxide Reduction, *Journal of the American Chemical Society*, 140, 12369–12373, **2018**.
31. Ojha N., Kumar S.J.A.C.B.E., Tri-Phase Photocatalysis for CO₂ Reduction and N₂ Fixation With Efficient Electron Transfer on a Hydrophilic Surface of Transition-Metal-Doped MIL-88A (Fe), *Applied Catalysis B: Environmental*, 292, 120166, **2021**.
32. Dong H., Zhang X., Lu Y., Yang Y., Zhang Y.-P., Tang H.-L., Zhang F.-M., Yang Z.-D., Sun X., Feng Y.J.A.C.B.E., Regulation of Metal Ions in Smart Metal-Cluster Nodes of Metal–Organic Frameworks With Open Metal Sites for Improved Photocatalytic CO₂ Reduction Reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 276, 119173, **2020**.
33. Guo S.-H., Qi X.-J., Zhou H.-M., Zhou J., Wang X.-H., Dong M., Zhao X., Sun C.-Y., Wang X.-L., Su Z.-M.J.J.o.M.C.A., A Bimetallic-MOF Catalyst for Efficient CO₂ Photoreduction From Simulated Flue Gas to Value-Added Formate, *Journal of Materials Chemistry A*, 8, 11712–11718, **2020**.
34. Wang X., Yang G., Chai G., Nasir M.S., Wang S., Zheng X., Wang C., Yan W.J.I.J.o.H.E., Fabrication of Heterostructured UiO-66-NH₂/CNTs With Enhanced Activity and Selectivity Over Photocatalytic CO₂ Reduction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 30634–30646, **2020**.
35. Huang Q., Liu J., Feng L., Wang Q., Guan W., Dong L.-Z., Zhang L., Yan L.-K., Lan Y.-Q., Zhou H.-C.J.N.s.r., Multielectron Transportation of Polyoxometalate-Grafted Metalloporphyrin Coordination Frameworks for Selective CO₂-to-CH₄ Photoconversion, *National Science Review*, 7, 53–63, **2020**.
36. Han B., Ou X., Deng Z., Song Y., Tian C., Deng H., Xu Y.J., Lin Z.J.A.C.I.E., Nickel Metal–Organic Framework Monolayers for Photoreduction of Diluted CO₂: Metal□Node□Dependent Activity and Selectivity, *Angewandte Chemie International Edition*, 57, 16811–16815, **2018**.
37. Wang X., Su Y., Yang G., Chai G., Xu Z., Nasir M.S., Zheng X., Wang C., Yan W.J.I.J.o.H.E., Synthesis of Au/UiO-66-NH₂/Graphene Composites as Efficient Visible-Light Photocatalysts to Convert CO₂, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 11621–11635, **2021**.
38. Qiu Y.-C., Yuan S., Li X.-X., Du D.-Y., Wang C., Qin J.-S., Drake H.F., Lan Y.-Q., Jiang L., Zhou H.-C.J.J.o.t.A.C.S., Face-Sharing Archimedean Solids Stacking for the Construction of Mixed-Ligand Metal–Organic Frameworks, *Journal of the American Chemical Society*, 141, 13841–13848, **2019**.
39. Xu G., Zhang H., Wei J., Zhang H.-X., Wu X., Li Y., Li C., Zhang J., Ye J.J.A.n., Integrating The g-C₃N₄ Nanosheet With B–H Bonding Decorated Metal–Organic Framework for CO₂ Activation and Photoreduction, *ACS Nano*, 12, 5333–5340, **2018**.

2018.

40. Wu Z., Guo S., Kong L.-H., Geng A.-F., Wang Y.-J., Wang P., Yao S., Chen K.-K., Zhang Z.-M.J.C.J.o.C., Doping [Ru(bpy)₃]⁺² Into Metal-Organic Framework to Facilitate the Separation and Reuse of Noble-Metal Photosensitizer During CO₂ Photoreduction, *Chinese Journal of Catalysis*, 42, 1790–1797, **2021**.
41. Li Q., Luo Y., Ding Y., Wang Y., Du H., Yuan R., Bao J., Fang M., Wu Y.J.D.T., Charge, Adsorption, Water Stability and Bandgap Tuning of an Anionic Cd(II) Porphyrinic Metal–Organic Framework, *Dalton Transactions*, 48, 8678–8692, **2019**.
42. Jiang Z., Xu X., Ma Y., Cho H.S., Ding D., Wang C., Wu J., Oleynikov P., Jia M., Cheng J.J.N., Filling Metal–Organic Framework Mesopores With TiO₂ for CO₂ Photoreduction, *Nature*, 586, 549–554, **2020**.
43. Wang J.-W., Qiao L.-Z., Nie H.-D., Huang H.-H., Li Y., Yao S., Liu M., Zhang Z.-M., Kang Z.-H., Lu T.-B., Facile Electron Delivery from Graphene Template to Ultrathin Metal-Organic Layers for Boosting CO₂ Photoreduction, *Nature Communications*, 12, 813, **2021**.
44. Qin J.-H., Xu P., Huang Y.-D., Xiao L.-Y., Lu W., Yang X.-G., Ma L.-F., Zang S.-Q.J.C.C., High Loading of Mn (ii)-Metalated Porphyrin in a MOF for Photocatalytic CO₂ Reduction in Gas–Solid Conditions, *Chemical Communications*, 57, 8468–8471, **2021**.
45. Huang N.-Y., He H., Liu S., Zhu H.-L., Li Y.-J., Xu J., Huang J.-R., Wang X., Liao P.-Q., Chen X.-M., Electrostatic Attraction-Driven Assembly of a Metal–Organic Framework With a Photosensitizer Boosts Photocatalytic CO₂ Reduction to CO, *Journal of the American Chemical Society*, 143, 17424–17430, **2021**.
46. Benseghir Y., Lemarchand A., Duguet M., Mialane P., Gomez-Mingot M., Roch-Marchal C., Pino T., Ha-Thi M.-H., Haouas M., Fontecave M.J.J.o.t.A.C.S., Co-Immobilization of a Rh Catalyst and a Keggin Polyoxometalate in the UiO-67 Zr-Based Metal–Organic Framework: in Depth Structural Characterization and Photocatalytic Properties for CO₂ Reduction, *Journal of the American Chemical Society*, 142, 9428–9438, **2020**.
47. Wang Q., Chen Y., Liu X., Li L., Du L., Tian G.J.C.E.J., Sulfur Doped In₂O₃-CeO₂ Hollow Hexagonal Prisms With Carbon Coating for Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction, *Chemical Engineering Journal*, 421, 129968, **2021**.
48. Du Z.-Y., Yu Y.-Z., Li N.-F., Xue Y.-S., Xu L.-X., Mei H., Xu Y.J.S.E., Fuels, Polyoxometalate-Induced ‘Cage-With-in-Cage’ Metal–Organic Frameworks With High Efficiency Towards CO₂ Photoreduction, *Sustainable Energy & Fuels*, 5, 3876–3883, **2021**.
49. Ren J.-T., Zheng Y.-L., Yuan K., Zhou L., Wu K., Zhang Y.-W.J.N., Self-Templated Synthesis of Co₃O₄ Hierarchical Nanosheets from a Metal–Organic Framework for Efficient Visible-Light Photocatalytic CO₂ Reduction, *Nanoscale*, 12, 755–762, **2020**.
50. Tan J., Yu M., Cai Z., Lou X., Wang J., Li Z.J.J.o.C., Science I., MOF-Derived Synthesis of MnS/In₂S₃ pn Heterojunctions With Hierarchical Structures for Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction, *Journal of Colloid and Interface Science*, 588, 547–556, **2021**.
51. Zhang H., Wang T., Wang J., Liu H., Dao T.D., Li M., Liu G., Meng X., Chang K., Shi L.J.A.M., Surface-Plasmon-Enhanced Photodriven CO₂ Reduction Catalyzed by Metal-Organic-Framework-Derived Iron Nanoparticles Encapsulated by Ultrathin Carbon Layers, *Adv. Mater.*, 28, 3703–3710, **2016**.
52. Gong Y.-N., Shao B.-Z., Mei J.-H., Yang W., Zhong D.-C., Lu T.-B.J.N.R., Facile Synthesis of C₃N₄-Supported Metal Catalysts for Efficient CO₂ Photoreduction, *Nano Research*, 15, 551–556, **2022**.
53. Wang L., Wan J., Zhao Y., Yang N., Wang D.J.J.o.t.A.C.S., Hollow Multi-Shelled Structures of Co₃O₄ Dodecahedron With Unique Crystal Orientation for Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction, *Journal of the American Chemical Society*, 141, 2238–2241, **2019**.

جاذب‌های تمایلی زیستی مبتنی بر بزرگ مولکول‌های طبیعی

مهنا چگنی^۱، زهرا طالب‌پور^{۲*}

۱. تهران، دانشگاه الزهرا (س)، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه، دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی

تجزیه

۲. تهران، دانشگاه الزهرا (س)، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه، استاد شیمی تجزیه

چکیده ...

بزرگ مولکول‌های طبیعی از جمله لکترین‌ها، پروتئین A و پادتن‌ها، به‌عنوان دسته‌ای از جاذب‌های تمایلی با منشأ زیستی شناخته می‌شوند که توانایی برقراری برهم‌کنش‌های اختصاصی با آنالیت‌ها را دارند. سوانگاری مایع و استخراج فاز جامد تمایلی مبتنی بر این مواد، رویکردی قدرتمند برای جداسازی و پیش‌تغلیظ هدفمند آنالیت‌ها از بافت‌های پیچیده زیستی، زیست‌محیطی و غذایی است. این جاذب‌ها به‌دلیل گزینش‌پذیری بالا و توانایی شناسایی اختصاصی مولکول‌های هدف، در سال‌های اخیر توجه بسیاری از محققان را در حوزه شیمی تجزیه، علوم زیستی و فناوری‌های جداسازی جلب کرده‌اند. در این مقاله، اصول بنیادی حاکم بر جاذب‌های ذکر شده مورد بررسی قرار می‌گیرد و به چگونگی گسترش استفاده از این جاذب‌ها در فنون استخراج و ریز استخراج فاز جامد پرداخته می‌شود. کاربرد جاذب‌های تمایلی در شناسایی عوامل بیماری‌زا (پاتوژن‌ها)، تحلیل گلیکوپروتئین‌ها و تشخیص نشانگرهای زیستی تشریح می‌شود. همچنین مثال‌هایی عملی از ترکیب این جاذب‌ها با روش‌های شناسایی و جداسازی نظیر طیف‌سنجی جرمی و الکتروفورز موئینه ارائه می‌شود. علاوه بر این، مزایا و قابلیت‌های این جاذب‌های تمایلی در افزایش انتخاب‌پذیری، بهبود کارایی استخراج، کاهش اثرات بافت و توسعه روش‌های نوین آماده‌سازی نمونه مورد توجه قرار گرفته، جایگاه آن‌ها در کاربردهای زیست‌پزشکی، زیست‌محیطی و صنایع غذایی به‌صورت خلاصه مورد بررسی و ارزیابی قرار می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی:

جاذب تمایلی طبیعی،
ریزاستخراج فاز جامد،
استخراج فاز جامد پخشی،
ریز استخراج فاز جامد
درون لوله،
ریز استخراج فاز جامد در
نوک پیت

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

ztalebpour@alzahra.ac.ir

۱ مقدمه

آماده‌سازی نمونه، گامی تعیین‌کننده در تحلیل ترکیبات در غلظت‌های بسیار پایین در بافت‌های پیچیده مانند پلاسمای خون، ادرار، شیر و عصاره‌های گیاهی است. اگرچه جاذب‌های مرسوم قابلیت استخراج طیف گسترده‌ای از ترکیبات آلی را دارند، اما انتخاب‌پذیری پایین آن‌ها موجب استخراج هم‌زمان مزاحمت‌های ناشی از بافت نمونه و کاهش صحت و دقت آزمون می‌شود.

راه‌حل اصلی رفع این مشکلات انجام جداسازی‌های هدفمند یا تمایلی است که طی آن آنالیت مشخص به کمک جاذبی انتخاب‌پذیر که ساختار و شیمی سطح آن به گونه‌ای طراحی شده تا تنها به مولکول هدف تمایل داشته باشد، از محیط پیچیده جدا می‌شود [۱]. برای اولین بار ایده این نوع از جاذب‌ها بر مبنای برهم‌کنش‌های خاص بین مولکول‌های زیستی، مانند پادتن و پادگن‌ها، شکل گرفت. با گذشت زمان و ارتقای فناوری‌های تجزیه‌ای این مفهوم به جاذب‌های ساختار یافته‌ای گسترش یافت که بسیاری از آن‌ها بر پایه بزرگ‌مولکول‌های طبیعی طراحی شدند. در این راستا ابتدا از این جاذب‌ها به عنوان فازهای ساکن تمایلی در فنون سوانگاری [۲] استفاده شد و در ادامه حضور این جاذب‌ها در فنون مختلف استخراج و ریز استخراج فاز جامد که توانایی اتصال مستقیم به فنون مختلف مانند طیف-سنجی جرمی (MS) [۳] را داشتند گسترش یافت. انواع متفاوتی از جاذب‌های تمایلی بر پایه بزرگ‌مولکول‌ها وجود دارند. بر اساس منشأ می‌توان آن‌ها را به دو بخش طبیعی که در سامانه‌های زیستی یافت می‌شوند و سنتزی که طی انجام فرایندهای آزمایشگاهی تهیه می‌شوند، تقسیم‌بندی کرد. کاربرد این دسته از مواد در حوزه‌های جداسازی و خالص‌سازی [۴] یا تحلیل [۵] داروها، پادتن‌ها، پروتئین‌ها و ویروس‌ها رشد چشم‌گیری داشته است. همچنین نقش استخراج تمایلی در حوزه تشخیص بیماری‌ها و نشانگرهای زیستی بسیار مؤثر بوده و به حل برخی مشکلات درمانی منجر شده است [۵].

این مقاله با هدف ترویج دانش فنی مربوط به جاذب‌های تمایلی مبتنی بر بزرگ‌مولکول‌های زیستی، ابتدا به بیان اصول بنیادین متداول‌ترین جاذب‌های تمایلی طبیعی (لکترین‌ها، پروتئین A و پادتن‌ها) پرداخته، سپس با ارائه مثال‌های عینی از کاربردهای موفق آن‌ها در فنون استخراج و ریزاستخراج فاز جامد برای آزمون گلیکوپروتئین‌ها، پادتن‌ها، پروتئین‌ها، شناسایی پاتوژن‌ها و سایر اهداف زیستی تصویری جامع از توانمندی‌های این حوزه ارائه می‌دهد.

۲- معرفی متداول‌ترین ترکیبات طبیعی بزرگ‌مولکول به کاررفته به عنوان جاذب‌های تمایلی

۲-۱ لکترین‌ها

لکترین‌ها پروتئین‌هایی هستند که به طور اختصاصی با کربوهیدرات‌ها، گروه‌های قندی متصل به پروتئین‌ها (گلیکوپروتئین‌ها) یا گروه‌های قندی متصل به لیپیدها (گلیکولیپیدها) برهم‌کنش دارند. این پروتئین‌ها به طور معمول از دو یا چند زنجیره پلی‌پپتیدی که جایگاه‌های اتصال خاص برای کربوهیدرات‌ها دارند تشکیل شده‌اند. ثابت تفکیک (Kd) این اتصال به طور معمول در محدوده 10^{-2} تا 10^{-6} مولار است که نسبت به برهم‌کنش پادتن-پادتن (10^{-8} تا 10^{-12}) ضعیف‌تر است [۱].

لکترین‌ها به طور متداول از منابع طبیعی گیاهی، جانوری یا ریزموجوداتی مانند قارچ‌ها و باکتری‌ها استخراج می‌شوند [۶]. برای مثال می‌توان به کانکوالین A (Concanavalin A) که از دانه‌های گیاهی گرفته می‌شود و به طور اختصاصی به α -D-مانوز و α -D-گلوز متصل می‌شود، اشاره کرد. این لکترین به عنوان جاذبی برای جداسازی گلیکوپروتئین‌های دارای N-گلیکان (به ویژه از نوع با مانوز بالا) کاربرد گسترده دارد [۱]. این ترکیب به طور کووالانسی روی بستر جامد (دانه‌های آگارز یا سفارز فعال‌شده) تثبیت می‌شود. بستر باید متخلخل و از نظر شیمیایی پایدار باشد تا جریان نمونه از میان آن عبور کند. در مرحله بارگذاری نمونه، تنها مولکول‌هایی که قندهای مکمل جایگاه فعال لکترین را دارند، از طریق پیوندهای هیدروژنی، واندروالس و اثر آب‌گریزی به لکترین متصل می‌شوند. سایر پروتئین‌ها بدون اتصال از ستون خارج می‌شوند. کانکوالین A برای فعالیت اتصال خود به یون‌های منگنز و کلسیم نیاز دارد و بنابراین بافرهای مورد استفاده در مرحله شستشو باید حاوی این یون‌ها باشند. اتصال لکترین به مونوساکاریدها یا الیگوساکاریدها برگشت‌پذیر و رقابتی است و با افزودن قندهایی که در رقابت قوی‌تر باشند (به طور مثال مانوز برای لکترین کانکوالین A یا تغییر شرایط محیطی از جمله pH) می‌توان مولکول هدف را از لکترین جدا کرد [۷].

جاکالین (Jalalin) لکترین دیگری است که از درخت جاکالین تهیه می‌شود و به O-گلیکان‌های حاوی هسته GalNAc (آنتیژن Tn، آنتیژن T و آنتیژن T سیالین دار) تمایل نشان می‌دهد. همچنین این لکترین می‌تواند به N-گلیکان‌های با مانوز بالا نیز متصل شود [۸]. استفاده از این جاذب تمایلی همراه با اختصاصیت بالا است و به دلیل اعمال شرایط ملایم، پروتئین‌های حساس در طی این فرایند تخریب نمی‌شوند. کاربرد گسترده این دسته از ترکیبات

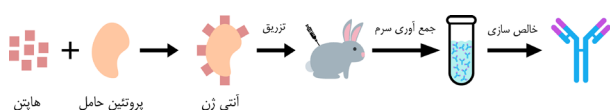
رایج‌ترین بسترها شامل آگارز، سیلیکای متخلخل و پلیمرهای آب‌دوست هستند. روش‌های تثبیت کووالانسی از طریق گروه‌های آمین (باقی‌مانده لایزین) یا گروه‌های کربوهیدرات ناحیه Fc (برای تثبیت جهت‌دار) متداول‌ترین رویکردها هستند [۱]. تثبیت جهت‌دار که طی آن ناحیه متغیر پادتن در دسترس باقی می‌ماند، کارایی جذب را به‌طور چشمگیری افزایش می‌دهد. اگرچه پادتن‌ها در حالت ایده‌آل اختصاصیت کامل نسبت به یک آنالیت دارند، اما واکنش‌پذیری متقاطع (Cross-Reactivity) با ترکیبات دارای ساختار مشابه امکان استخراج گروهی از آنالیت‌ها را فراهم می‌کند. این ویژگی برای آنالیت‌های کوچک (کمتر از ۱۰۰۰ دالتون) که به‌طور معمول تعداد اپیتوپ‌های محدودی دارند (بخشی از پادگن که پادتن آن را شناسایی می‌کند)، بسیار شایع است. به‌عنوان مثال، پادتن ضد علف‌کش پروپانیل قادر است مشتقات فنیل‌اوره مختلفی مانند دیورون و لینورون را با بازده بالا استخراج کند [۱]. همچنین پادتن‌های مونوکلونال نسبت به پلی‌کلونال انتخاب‌پذیری محدودتری دارند.

به‌منظور تولید این نوع از جاذب‌ها ابتدا هاپتن (بخشی از مولکول هدف که به تنهایی قادر به ایجاد پاسخ ایمنی نیست) از طریق اتصال به گروه عاملی مشخص، قابلیت تولید پاسخ ایمنی پیدا می‌کند (شکل ۱). سپس هاپتن ساخته‌شده به مولکول پروتئینی حامل، مانند آلبومین سرم گاوی متصل شده، پادگن کامل را تشکیل می‌دهد. ورود این پادگن به بدن جانور (میزبان)، منجر به القای پاسخ ایمنی و تولید اختصاصی پادتن علیه آن می‌شود. در نهایت، سرم خون میزبان جمع‌آوری شده و پادتن‌های موجود در آن به‌منظور تثبیت روی بسترهای مناسب، جداسازی و خالص می‌شوند [۱۰].

ویژگی‌ها و شرایط عملکرد متداول‌ترین بزرگ مولکول‌های زیستی استفاده شده به‌عنوان جاذب‌های تمایلی، در جدول (۱) مقایسه شده است.

۳ کاربرد جاذب‌های تمایلی بر پایه بزرگ مولکول‌های طبیعی

در سال‌های اخیر، توسعه روش‌های آماده‌سازی نمونه به سمت کاهش مصرف حلال، کاهش حجم نمونه و افزایش سرعت و کارایی استخراج سوق یافته است. در این راستا، فنون استخراج فاز جامد (Solid Phase Extraction; SPE) (شکل



شکل (۱) مراحل تولید و خالص‌سازی پادتن.

در تخلص گلیکوپروتئین‌ها و مطالعه تغییرات گلیکوزی کردن در سرطان است.

۲-۲ پروتئین A

پروتئین A یکی از مهم‌ترین لیگاندهای مورد استفاده در تخلص پادتن‌ها، به‌ویژه ایمونوگلوبولین G (IgG)، محسوب می‌شود. این پروتئین جزء دیواره سلولی باکتری (Staphylococcus Aureus) بوده و دارای چهار ناحیه اتصال با میل ترکیبی بالا برای ناحیه ثابت (Fc) پادتن‌های IgG است.

پروتئین A در محدوده وسیعی از pH پایداری مناسبی دارد. اتصال این پروتئین به IgG در pH خنثی یا نزدیک به خنثی بسیار قوی است؛ ازاین‌رو مرحله بارگذاری نمونه و اتصال پادتن به پروتئین A به‌طور معمول در این شرایط انجام می‌شود. برای جداسازی پادتن متصل‌شده، pH محیط به‌طور ناگهانی کاهش داده می‌شود که این تغییر موجب تضعیف برهم‌کنش پروتئین A با ناحیه Fc پادتن و در نتیجه آزاد شدن پادتن است. به‌طور معمول از بافرهای اسیدی برای مرحله شویش استفاده می‌شود و سپس برای جلوگیری از آسیب به ساختار پادتن، محلول خروجی بلافاصله با بافر قلیایی خنثی می‌شود.

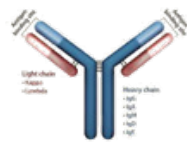
علاوه بر این، نسخه‌های مهندسی‌شده‌ای مانند پروتئین A/G توسعه یافته‌اند که با ترکیب دومین‌های اتصال‌دهنده پروتئین‌های A و G کارایی و گستره اتصال بالاتری برای خالص‌سازی پادتن‌ها ایجاد می‌کنند [۹،۵].

امروزه علاوه بر استخراج طبیعی، پروتئین مورد نظر به‌صورت نوترکیب نیز تولید می‌شود. در این روش، ژن کدکننده پروتئین در میزبان‌هایی نظیر Escherichia Coli کلون و بیان شده، امکان تولید انبوه با خلوص بالا فراهم می‌شود. پروتئین خالص‌شده به‌طور معمول به‌صورت کووالانسی روی بسترهای جامدی مانند آگارز یا سفارز تثبیت می‌شود تا رزین‌های تمایلی برای خالص‌سازی پادتن ایجاد شود.

۲-۳ پادتن‌ها

پادتن‌ها بزرگ مولکول‌هایی هستند که توسط سامانه ایمنی مهره‌داران تولید می‌شوند. هدف اتصال این ترکیبات می‌تواند آنزیم‌ها، پروتئین‌ها، ویروس‌ها، هورمون‌ها، پپتیدها و ... باشد [۱۰]. جاذب‌های مبتنی بر آنتی‌بادی با تثبیت پادتن‌های پلی‌کلونال یا مونوکلونال بر روی بستر جامد تهیه می‌شوند. به‌دلیل اندازه بزرگ پادتن‌ها (به‌طور مثال IgG با جرم ۱۵۰ کیلودالتون)، بستر باید دارای حفراتی با قطر حداقل ۳۰-۵۰ نانومتر باشد [۱].

جدول ۱ مقایسه ویژگی‌ها و شرایط عملکرد متداول‌ترین بزرگ مولکول‌های زیستی.

نام	نماد	منبع	هدف جاذب	نوع برهم‌کنش	سازوکار شویش	میل پیوندی	مزیت اصلی	محدودیت
لکترین		منابع گیاهی، جانوری و با ریز موجودات	گلیکوپروتئین‌ها بر اساس نوع قند	پیوندهای هیدروژنی و آب‌گریزی	افزودن قندهای رقابتی	مولار	گلیکوزیلاسیون‌ها زیستی تشخیص	فقط مناسب برای اهداف گلیکوزیله
پروتئین A		جزء از دیواره سلولی باکتریایی / نوترکیب	ناحیه FC پادتن‌های IgG	پیوندهای آب‌گریزی، هیدروژنی، الکتروستاتیکی	pH تغییر	مولار	تخلیص صنعتی IgG استاندارد	محدود به IgG
پادتن (ایمونوآفینیتی)		سیستم ایمنی مهره‌داران	آنزیم‌ها، پروتئین‌ها، ویروس‌ها، هورمون‌ها، پپتیدها و ...	پادتنی-پادتن	pH تغییر	مولار	اختصاصیت بالا (خلق جاذب برای هر مولکول)	تولید پرهزینه و پایداری محدود

در فنون SPE و SPME، بزرگ مولکول‌های طبیعی به دلیل زیست‌سازگاری، تجدیدپذیری، هزینه پایین و امکان اصلاح شیمیایی، جایگاه ویژه‌ای پیدا کرده‌اند و توانسته‌اند عملکرد مناسبی در استخراج انتخابی طیف وسیعی از آلاینده‌ها، ترکیبات زیستی و مواد دارویی از خود نشان دهند. از این رو، بررسی کاربرد بزرگ مولکول‌های طبیعی در این فنون استخراجی به یکی از محورهای مهم پژوهش‌های اخیر تبدیل شده است. [۱۱]

۳-۱ روش‌های مبتنی بر SPE

روش‌های مبتنی بر فن پرکاربرد SPE بر پایه بزرگ مولکول‌های طبیعی به دلیل گزینش‌پذیری بالاتر نسبت به جاذب‌های مرسوم، کاهش مصرف حلال، سادگی، سرعت بالا، کاهش اثرات بافت نمونه، هزینه و آلودگی‌های محیط زیستی و از همه مهم‌تر سازگاری با سامانه‌های تجزیه‌ای به سرعت در حال

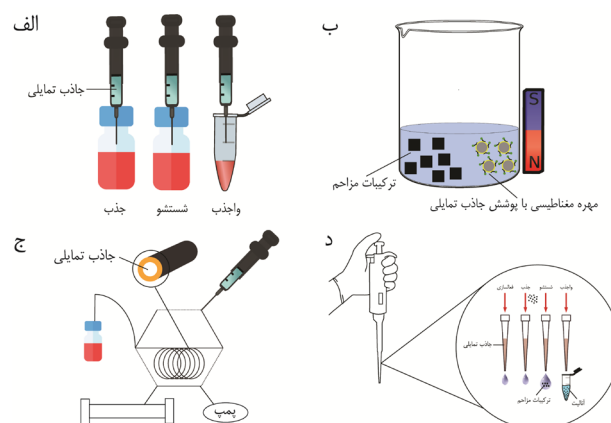
۲ الف) و ریزاستخراج فاز جامد (-Solid Phase Microextraction; SPME) به عنوان دو روش پرکاربرد در جداسازی و پیش‌تخلیظ آنالیت‌ها از نمونه‌های پیچیده مورد توجه قرار گرفته‌اند. از فنون SPE می‌توان به استخراج فاز جامد پخشی (Dispersive Solid Phase Extraction; D-SPE) (شکل ۲ ب) و از فنون SPME می‌توان به ریزاستخراج فاز جامد درون‌لوله‌ای (In-Tube Solid Phase Microextraction; IT-SPME) (شکل ۲ ج)، و استخراج فاز جامد نوک پپیت (Pipette Tip Solid Phase Micro Extraction; PT-SPE) (شکل ۲ د) اشاره کرد که به دلیل سهولت اجرا، مصرف کم جاذب و حلال و امکان ادغام با سامانه‌های تحلیلی، کاربرد گسترده‌ای یافته‌اند. کارایی این روش‌ها تا حد زیادی به نوع جاذب مورد استفاده وابسته است؛ از این رو پژوهش‌های گسترده‌ای برای توسعه جاذب‌های جدید انجام شده است. در میان انواع جاذب‌ها به عنوان فاز استخراجی

hCG β پس از بهینه‌سازی پروتکل استخراج به دست آمد. نتیجه این تحقیق می‌تواند در آینده در مطالعات مربوط به شناسایی نشانگرهای زیستی بیماری‌های بارداری، از جمله سندرم داون جنین، کاربرد داشته باشد.

۲-۳ فن استخراج فاز جامد پخشی (d-SPE)

در روش d-SPE از ذرات مغناطیسی با پوششی از جاذب‌های تمایلی بزرگ مولکول استفاده می‌شود که درون کل محلول پخش هستند. در این روش ابتدا ذرات مغناطیسی (مانند Fe_3O_4) تهیه و با استفاده از پوشش‌دهی مناسب (مانند سیلیکا)، از به هم چسبیدگی آن‌ها جلوگیری کرده، پایداری‌شان افزایش می‌یابد. در نهایت جاذب‌های تمایلی مثل لکترین، پروتئین A یا پادتن‌ها با اتصال‌دهنده‌های مناسب به سطح ذرات مغناطیسی متصل می‌شوند. این ذرات به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، با نمونه، سطح تماس زیادی دارند و با آسان‌تر کردن فرایند جداسازی توسط آهنربای خارجی استخراج را کارآمدتر پیش می‌برند. به عنوان نمونه می‌توان به ویروس موزایک انجیری (Fig Mosaic Virus; FMV) اشاره کرد که در دنیای گیاهان منجر به آسیب درختان انجیر می‌شود. در تحقیقی که انجام شد، از جاذب تمایلی بر پایه پادتن نوترکیب تک‌زنجیره‌ای (Single-Chain Variable Fragment; scFv) برای استخراج این ویروس استفاده شد. ابتدا این پادتن بر سطح نانوذرات مغناطیسی تثبیت شد. این نانوذرات به محیط آلوده حاوی ویروس اضافه شدند و پادتن به‌طور اختصاصی به پروتئین‌های سطح ویروس متصل شد. سپس با کمک آهنربا، ذرات مغناطیسی از محیط خارج شده، پس از شستشو، پروتئین‌ها با حلال مناسب شویش داده شدند. محلول حاصل توسط سامانه MALDI-TOF MS بررسی شد. این روش ضمن جداسازی ویروس هدف از طریق اتصال تمایلی، منجر به تغلیظ آن با انتخاب‌پذیری و تکرارپذیری بالا در زمان کوتاه و هزینه کم شده است [۱۴].

از دیگر معضلات مطرح در حوزه پزشکی بیماری تب مالت ناشی از باکتری (Brucella) است. تشخیص صحیح و به موقع بیماری برای مدیریت آن و پیشگیری از شیوع، بسیار حائز اهمیت است. در روش ترکیبی، از پروتئین A مانند چسب دوطرفه استفاده شد. پروتئین A از یک سو به نانوذره مغناطیسی Fe_3O_4 و از سوی دیگر به پادتن اختصاصی باکتری بروسلا متصل شد. سپس این نانوذرات به نمونه حاوی باکتری اضافه شدند. پادتن به‌طور اختصاصی به پادگن‌های سطح باکتری متصل شد و در نهایت کمپلکس نانوذره-پروتئین A-پادتن-باکتری توسط آهنربا از محیط جداسازی شد. این روش قادر



شکل (۲) نمایشی از فنون الف (SPE، ب) d-SPE، ج) IT-SPME و د) PT-SPME

گسترش هستند.

فرایند مهم و حیاتی گلیکوزدار کردن یکی از شایع‌ترین تغییرات پس ترجمه‌ای است که طی آن گروه‌ها قندی به پروتئین‌ها یا لیپیدها متصل می‌شوند. تغییرات هرچند اندک موجود در آن می‌تواند علامت برای بیماری‌هایی مثل سرطان، نارسایی‌های کبدی و اختلالات عصبی باشد [۱۲ و ۱۳]. استفاده از روش SPE با جاذب کانکوالین A [۵] و جاکالین [۸] برای اولین بار در سال ۲۰۲۴ برای شناسایی شکل‌های قندی هورمون hCG (man Chorionic Gonadotropin; hCG) گزارش شده است. در SPE تمایلی تهیه شده بر پایه کانکوالین، از سفاروز به عنوان بستر استفاده شد. در مرحله فعال‌سازی کارتریج تهیه شده با ۵ میلی‌لیتر محلول (۱ مولار سدیم کلرید، ۵ میلی‌مولار منیزیم کلرید، ۵ میلی‌مولار منگنز کلرید و ۵ میلی‌مولار کلسیم کلرید) آماده شد تا با قرارگیری برخی یون‌ها مثل منگنز و کلسیم یا حذف برخی از یون‌ها از سطح جاذب، فعالیت لکترین مؤثرتر شود. پس از عبور نمونه از کارتریج و انجام مرحله شست‌شو برای حذف ترکیباتی که با برهم‌کنش‌های غیراختصاصی روی جاذب قرار گرفته‌اند، شویش شکل‌های قندی مختلف با استفاده از دو محلول حاوی قند رقابتی آلفا متیل مانوزاید که در محیط‌های متفاوت تهیه شده بودند انجام شد. به منظور افزایش غلظت نمونه، محلول‌های شویشی جمع‌آوری شده با استفاده از صافی‌های سانتریفیوژی تغلیظ شدند. این صافی‌ها با حذف حلال و ترکیبات با جرم مولکولی پایین، امکان کاهش حجم نمونه و افزایش غلظت اجزای شسته‌شده را پیش از آزمون نهایی با نانو سوانگاری مایع-طیف‌سنجی جرمی (Nano Liquid Chromatography-Mass Spectrometry; nanoLC-MS) فراهم کردند. میانگین بازده استخراج حدود ۶۰ درصد برای هر دو گلیکوفرم hCG α و

در تحقیق دیگر، چالش شناسایی پروتئین ترانس تیرتین در سرم خون با استفاده از بخشی از پادتن (قطعه Fab) به عنوان جاذب تمایلی روی دیواره داخلی لوله‌های موئین حل شد. این پروتئین در کبد تولید می‌شود و حمل هورمون تیروئید را بر عهده دارد. تجمع غیرطبیعی این پروتئین منجر به بیماری آمیلوئیدوز می‌شود. روش‌های سابق اندازه‌گیری و تحلیل این پروتئین به عنوان نشانگر، حساس و دقیق نبودند. استفاده از الکتروفورز موئینه به همراه فن IT-SPME با جاذب قطعه Fab پادتن، حساسیت بسیار بالایی داشته، قادر است تغییرات جزئی این پروتئین را زود هنگام تشخیص داده، گام موثری در درمان بیماری‌های مرتبط با پروتئین ترانس تیرتین بردارد [۳].

۴-۲ فن ریز استخراج فاز جامد پیپت تیپ (PT-SPME)

فن ریزاستخراج فاز جامد در نوک نمونه‌گیر (PT-SPME) به عنوان روش مینیاتوری شده استخراج، امکان به کارگیری مقادیر اندک جاذب را در حجم‌های کم نمونه به خصوص نمونه‌های بیولوژیکی، سرم، بزاق و... فراهم می‌کند. استفاده از جاذب‌های تمایلی در این فن، انتخاب‌پذیری استخراج را از طریق برهم‌کنش‌های اختصاصی نظیر پادگن پادتن، لکتین قند یا سایر سازوکارهای شناسایی مولکولی افزایش می‌دهد. از این رو، فن PT-SPME به بستری مناسب برای استخراج و تغلیظ انتخابی ترکیبات هدف از بافت‌های پیچیده زیستی و محیطی تبدیل شده است.

فاکتور رشد شبه‌انسولینی-۱ (Insulin-Like Growth Factor 1; IGF-1) هورمون پپتیدی متشکل از ۷۰ اسید آمینه است که به طور عمده در کبد و تحت تأثیر هورمون رشد سنتز می‌شود و نقش مهمی در تنظیم رشد، تکثیر و تمایز سلولی، متابولیسم و توسعه بافت‌های عضلانی و استخوانی دارد. آنالوگ‌های سنتزی آن، از جمله IGF-1-LongR (۳) و Ides (1-3)-IGF-1، R(3)-IGF-1 به دلیل اثرات آنابولیک و قابلیت بالقوه در افزایش عملکرد ورزشی، در فهرست مواد ممنوعه آژانس جهانی مبارزه با دوپینگ (The World Anti-Doping Agency; WADA) قرار دارند. شناسایی این ترکیبات در نمونه‌های زیستی به دلیل غلظت پایین و پیچیدگی بافت‌های زیستی، نیازمند روش‌های استخراج انتخابی و با حساسیت بالا است. در این مطالعه از پیپت تیپ‌های تجاری (Mass Spectrometric Immunoassay; MSIA) استفاده شد که بر روی یک پیپت الکترونیکی چندمجرا نصب می‌شوند. این سامانه به صورت خودکار چرخه‌های متوالی مکش و تخلیه نمونه را انجام می‌دهد و بدین ترتیب، نمونه به دفعات از میان بستر موجود در نمونه عبور می‌کند. تکرار این فرایند

است باکتری بروسلا را در کمتر از یک ساعت تشخیص دهد، در حالی که روش‌های کشت سنتی چندین روز زمان می‌برند [۱۵].

از نمونه‌های جالب دیگر کاربرد این روش، می‌توان به تشخیص تک‌مرحله‌ای ویروس HPV16 (Human Pap-illoma Virus 16) با استفاده از لکتین کانکوالین A اشاره کرد. ویروس HPV16 یکی از عوامل اصلی ۹۵٪ از سرطان‌های دهانه رحم است. روش واکنش زنجیره‌ای پلیمرز (Polymerase Chain Reaction; PCR)، روش معمول و استاندارد تشخیص این ویروس است که نیازمند صرف زمان زیاد، تجهیزات و نیروی انسانی ماهر است. در روش جدید، از نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با کانکوالین A استفاده شده است. لکتین متصل به سطح نانوذره، به گلیکوپروتئین‌های ویروس متصل شده، سپس با آهن ربا، ویروس از محیط جداسازی و تغلیظ می‌شود. در نهایت، با استفاده از آنزیم‌های مناسب، DNA ویروس تکثیر و تشخیص داده می‌شود. این فرایند تک‌مرحله‌ای، بدون آلودگی محیطی، سریع (۲۵ دقیقه) و ساده انجام می‌گیرد [۱۶]. همچنین امکان قرائت نتایج بر اساس علایم فلورسانس ایجاد شده در سامانه تشخیصی وجود دارد که این قابلیت، استفاده از روش را در کیت‌های تشخیص سریع برای عموم نیز فراهم می‌کند.

۳-۳ فن ریزاستخراج فاز جامد داخل لوله (IT-SPME)

فنون مختلف SPME به دلیل کاهش حلال مصرفی و نمونه مورد نیاز لقب روش دوست‌دار محیط را به خود اختصاص داده‌اند. در این فنون جاذب تمایلی در ابعاد میکرو روی لیف (Fiber SPME)، لایه نازک (TFME) یا داخل لوله (IT-SPME) تثبیت می‌شود. در متداول‌ترین فن IT-SPME جاذب تمایلی روی سطح داخلی لوله‌های موئین با طول به طور مثال ۳۰ سانتی‌متر تعبیه می‌شوند که علاوه بر مزایای ذکر شده توانایی اتصال مستقیم به سامانه‌ها تشخیصی مانند انواع MSها یا جداسازی مانند الکتروفورز موئینه را دارد [۱۱].

به طور مثال پیپت‌های اندومورفین-۱ و اندومورفین-۲ که از پیپت‌های اپیوئیدی مرتبط با فرایند درد هستند، در محیط پلاسما مقدار بسیار پایینی دارند. این غلظت محدود روند بررسی آن را در محیط بدن با مشکل مواجه می‌کند. طبق گزارشی، از روش IT-SPME با جاذب تمایلی بر پایه پادتن برای استخراج و پیش‌تغلیظ این آنالیت استفاده شد. لوله موئین حاوی جاذب به طور مستقیم به سامانه الکتروفورز موئینه متصل شد و جداسازی بر اساس اندازه و بار انجام گرفت [۱۷].

(پس از مرحله آماده‌سازی نمونه) در تماس با ذرات مغناطیسی پوشش داده‌شده با پادتن قرار گرفت تا برهم‌کنش اختصاصی پادگن-پادتن میان کورتیزول و پادتن کورتیزول برقرار شود. در ادامه، محلول نمونه چندین بار از داخل نوک پیپت حاوی آهن‌برای نئودیومی عبور داده شد تا ذرات مغناطیسی در داخل نمونه به دام افتاده، اجزای بافت نمونه از سامانه خارج شوند. پس از دو مرحله شست‌وشو به منظور حذف ترکیبات غیرمتصل و برهم‌کنش‌های غیراختصاصی، مرحله واجذب با استفاده از ۱۰ میکرولیتر متانول و طی پنج چرخه مکش-تخلیه انجام شد. نتایج این مطالعه نشان داد که استفاده از PT-SPME مبتنی بر ذرات مغناطیسی و پادتن‌های اختصاصی، امکان استخراج انتخابی کورتیزول را از حجم بسیار کم نمونه فراهم می‌کند. علاوه بر این، کاهش مصرف نمونه و حلال، سهولت انجام عملیات استخراج، افزایش نسبت سطح به حجم و قابلیت به‌کارگیری در نمونه‌های با حجم محدود، این فن را به گزینه‌ای مناسب برای کاربردهای بالینی و زیست‌پزشکی، به‌ویژه در تحلیل نمونه‌های نوزادان و بیماران حساس، تبدیل کرده است. [۱۹]

جدول ۲ گزارشی از ردپای این جاذب‌های تمایلی در فنون مختلف ریزاستخراجی در به‌کارگیری انواع نمونه‌ها آورده شده است.

۴ نتیجه‌گیری

جاذب‌های تمایلی مبتنی بر بزرگ مولکول‌های طبیعی به دلیل انتخاب‌پذیری بی‌نظیر و توانایی تغلیظ آنالیت‌های با غلظت بسیار پایین، ابزاری ارزشمند در آزمون‌های زیست‌شناختی و بالینی هستند. ترکیب این جاذب‌ها با نانوذرات مغناطیسی، امکان جداسازی سریع و آسان با آهن‌ربا را فراهم کرده، نیاز به سانتریفیوژ و ستون‌های پرمصرف را کاهش می‌دهد. همچنین اتصال آنالین این جاذب‌ها با الکتروفورز موئینه و طیف‌سنجی جرمی خودکار کامل، کاهش حجم نمونه و افزایش حساسیت را به همراه دارد. چالش‌های موجود شامل پایداری محدود جاذب‌ها (به‌ویژه در شویش‌های اسیدی)، هزینه بالای تولید پادتن‌های مونوکلونال اختصاصی و نشت لیگاندهای تثبیت‌نشده (مانند لکترین‌ها) است. با این حال، توسعه پادتن‌های نوترکیب (scFv و Fab)، لکترین‌های نوترکیب و بسترهای تثبیت جدید (مانند مونولیت‌های آلی-سیلیکا) تا حد زیادی این محدودیت‌ها را برطرف کرده است. انتظار می‌رود در آینده، با کاهش هزینه تولید و افزایش پایداری، این جاذب‌ها به بخش جدایی‌ناپذیر کیت‌های تشخیص سریع تبدیل شوند.

موجب افزایش تماس آنالیت با پادتن‌های تثبیت‌شده، بهبود انتقال جرم و در نتیجه افزایش بازده جذب و تغلیظ ترکیبات هدف می‌شود.

در پیپت‌نوع تجاری MSIA بستر متخلخل مونولیتی به‌عنوان فاز جامد به کار گرفته شد. به‌منظور تثبیت جهت‌دار پادتن‌ها، پروتئین A بر روی سطح مونولیت قرار داده شد تا از طریق برهم‌کنش اختصاصی با ناحیه Fc پادتن، نواحی Fab در دسترس آنالیت باقی بمانند. این نوع تثبیت جهت‌دار موجب افزایش ظرفیت اتصال، کاهش ممانعت فضایی و بهبود بازده استخراج ترکیبات هدف می‌شود.

در مرحله آماده‌سازی، پادتن اختصاصی IGF-1 بر روی بستر حاوی پروتئین A تثبیت شد به این ترتیب که نمونه ۹۰۰ مرتبه مورد مکش و تخلیه محلول حاوی پادتن (PBS-NOG) قرار گرفت و سپس نمونه زیستی تغلیظ‌شده در تماس با سامانه ایمونوآفینیتی قرار می‌گیرد. به‌منظور افزایش احتمال برخورد و برهم‌کنش بین آنالیت و پادتن، محلول نمونه طی چرخه‌های متوالی مکش و تخلیه از میان بستر عبور داده شد؛ به‌طوری‌که ۹۰۰ چرخه مکش و تخلیه در دو مرحله متوالی انجام گرفت. پس از مرحله جذب، بستر با محلول شستشو (Phosphate Buffered Saline; PBS) و آب مورد تیمار قرار گرفت تا ترکیبات غیرمتصل و مزاحم مثل نمک‌ها، پروتئین‌های مزاحم و... حذف شوند. در ادامه، آنالیت‌های متصل‌شده از طریق مرحله واجذب با محلول استونیتریل و آب (۱:۲) و محلول ۴٪ تری‌فلوروآستیک اسیدکمپلکس پادتن‌پادگن آزاد شده، برای آزمون نهایی توسط سوانگاری مایع متصل به طیف‌سنجی جرمی (Liquid Chromatography – Quadrupole Time-of-Flight) (Mass Spectrometry; LC-QTOF-MS) جمع‌آوری شدند. این راهبرد امکان استخراج انتخابی، تغلیظ مؤثر و شناسایی حساس آنالوگ‌های IGF-1 را در نمونه‌های خون و ادرار که حجم کم آن‌ها مطرح است را فراهم می‌کند [۱۸].

در میان روش‌های استخراج و آماده‌سازی نمونه، فن PT-SPME به دلیل نیاز به حجم کم نمونه و مصرف اندک حلال، در کنار ادغام با روش مغناطیسی به‌عنوان روشی کارآمد مطرح شده است. در این راستا، گروهی تحقیقاتی به‌منظور اندازه‌گیری کورتیزول آزاد موجود در سرم و ادرار نوزادان نارس با وزن کم، از آهن‌برای نئودیومی کوچک تعبیه‌شده در نوک پیپت استفاده کردند تا حجم نمونه مورد نیاز را از مقیاس میلی‌لیتری به میکرولیتر کاهش دهند. برای این منظور، پادتن‌های ضد کورتیزول بر روی سطح ذرات مغناطیسی تثبیت شدند. سپس ۶۰ میکرولیتر از نمونه

جدول ۱ مقایسه ویژگی‌ها و شرایط عملکرد متداول‌ترین بزرگ مولکول‌های زیستی.

مرجع	آزمون	جاذب	روش	نمونه	آنالیت
[۲۰]	HPLC-UV ¹¹	پادتن	d-SPE	ادرار	اپی تستسترون ^۱
[۲۱]	LC-MS ¹²	پادتن	IT-SPME	سرم	فلوکسیتین ^۲
[۲۲]	Flu ¹³	پادتن	d-SPE	شیر سویا	پروتئین سویا ^۳
[۲۳]	Liquid Scintillation ¹⁴	پادتن	SPME	سرم	تئوفیلین ^۴
[۲۴]	LC-MS/MS ¹⁵	پروتئین A/G	PT-SPME	پلاسما	پپتیدهای درمانی ^۵
[۴]	SDS-PAGE ¹⁶	پروتئین A	d-SPE	محلول پادتن مونوکلونال	پادتن مونوکلونال ^۶
[۲۵]	SDS-PAGE	پروتئین A و G	d-SPE	پلاسما	ایمونوگلوبولین G انسانی ^۷
[۲۶]	LC-MS/MS	پروتئین G	d-SPE	پلاسما	داروی نو ترکیب آلفا- گلوکوزیداز انسانی ^۸
[۲۷]	Reversed-Phase Capillary HPLC	لکترین	PT-SPME	اسپایک به لیزات سلولی	پروتئین‌های دارای گالاکتوز ^۹
[۲۸]	MALDI-TOF-MS	لکترین مهندسی شده	d-SPE	سرم	N گلیکان‌ها و N گلیکو پپتیدها ^{۱۰}

1: Epitestosterone 2: Fluoxetine 3: Soy proteins 4: Theophylline 5: Therapeutic Peptides 6: Monoclonal antibodies. 7: Human IgG 8: Recombinant Human α -Glucosidase 9: Galactosylated Protein 10: N-glycan and N-glycopeptide 11: High Performance Liquid Chromatography-Ultraviolet Detector 12: Liquid Chromatography Mass Spectrometry 13: Fluorescence 14: Liquid Scintillation 15: Liquid Chromatography Coupled with Tandem Mass Spectrometry 16: Sodium Dodecyl Sulfate Polyacrylamide Gel Electrophoresis

مراجع

- Pichon V., Chapuis-Hugon F., Hennion M.-C., Bioaffinity Sorbents, Comprehensive Sampling and Sample Preparation, Academic Press, 1st edition, Oxford, 2012.
- Hage D. S., Anguizola J. A., Bi C., Li R., Matsuda R., Papastavros E., Pfaunmiller E., Vargas J., Zheng X., Pharmaceutical and Biomedical Applications of Affinity Chromatography : Recent Trends and Developments, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 69, 93–105, **2012**.
- Pont L., Benavente F., Barbosa J., Sanz-Nebot V., On-Line Immunoaffinity Solid-Phase Extraction Capillary Electrophoresis Mass Spectrometry Using Fab Antibody Fragments for the Analysis of Serum Transthyretin, *Talanta*, 170, 224–232, **2017**.
- Kim S., Sung D., Highly Efficient Antibody Purification with Controlled Orientation of Protein A on Magnetic Nanoparticles, *MedChemComm*, 9, 108–112, **2018**.
- Goumenou A., Chendo C., Combès A., Fournier T., Pichon V., Delaunay N., Characterization of Concanavalin A- Based Lectin Sorbents for the Extraction of the Human Chorionic Gonadotropin Glycoforms Prior to Analysis by Nano Liquid Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 242, 116022, **2024**.
- Rehan S. F. M., Sambhaji U. A., A Review of Scalable and Efficient Techniques for the Purification of Lectins, *Anal. Bioanal. Chem. Res.*, 12, 259–268, **2025**.
- Yang Z., Hancock W. S., Monitoring Glycosylation Pattern Changes of Glycoproteins Using Multi-Lectin Affinity Chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1070, 57–64, **2005**.
- Goumenou A., Chendo C., Combès A., Fournier T., V Pichon., Delaunay N., Evaluation of Jacalin Lectin Sorbents for the Extraction of the Human Chorionic Ggonadotropin Glycoforms Prior to Analysis by Nano Liquid Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 252, 116525, **2025**.
- Ma Z., Ramakrishna S., Electrospun Regenerated Cellulose Nanofiber Affinity Membrane Functionalized with Protein A / G for IgG Purification, *Journal of Membrane Science*, 319, 23–28, **2008**.
- Plotka-Wasyłka J., Szczepan N., Guardia M. D. L., Namies'nik J., Modern Trends in Solid Phase Extraction : New Sorbent Media, *Trends in Analytical Chemistry*, 77, 23–43, **2016**.
- Combès A., Combes A., Delaunay V., Immunosorbents in Microextraction, *Trends in Analytical Chemistry*, 113, 246–255, **2019**.
- Ongay S., Boichenko A., Govorukhina N., Bischoff R., Glycopeptide Enrichment and Separation for Protein Glycosylation Analysis, *J. Sep. Sci.*, 35, 2341–2372, **2012**.
- Loera-Rubalcava J., García-Maldonado E., Quintero-Martínez A., Rodríguez-Romero A., Macías-Rubalcava M. L., Cano-Sánchez P., Ramírez-Rodríguez M. A., Espinosa-Pérez G., Hernández-Santoyo A., Mytilactin from *Mytilus Californianus* : Study of Its Unique Galactoside Interactions Oligomerization Patterns and Antifungal Activity, *International Journal of Biological Macromolecules A*, 308, 142338, **2025**.
- Mashhadi I. S., Safarnejad M. R., Shahmirzaie M., Aliahmadi A., Ghassempour A., Conjugation of Single-Chain Variable Fragment Antibody to Magnetic Nanoparticles and Screening of Fig Mosaic Virus by MALDI TOF Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 92, 104460_10446, **2020**.
- Sharif A., Nejad R. B., Ghassempour A., Immunoassay Mass Spectrometry to Identify *Brucella Melitensis*, *Frontiers in Cellular and Infection Microbiology*, 15, 1531018, **2025**.
- Nie Y., Li X., Yang W., Fei S., Wang Y., Li Y., Li Z., Zhang K., Kang J., Cheng Y., Wang H., Liu D., Concanavalin-A- Assisted Extraction-Free One-Pot RPA-CRISPR/Cas12a Assay for Rapid Detection of HPV16, *Microchim. Acta*, 192, 354, **2025**.
- Medina-Casanellas S., Benavente F., Barbosa J., Sanz-Nebot V., Preparation and Evaluation of an Immunoaffinity Sorbent for the Analysis of Opioid Peptides by On-Line Immunoaffinity Solid-Phase Extraction Capillary Electrophoresis Mass Spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 717, 134–142, **2012**.
- Mazzarino M., Melis I., Quaresima E., Botrè F., Detection of Synthetic Analogues of Insulin Like Growth Factor 1 in Different Biological Fluids by Liquid Chromatography Quadrupole Time of Flight Mass Spectrometry : Comparison of Different Immunoaffinity Protocols, *Anal. Bioanal. Chem.*, 415, 6117–6131, **2023**.
- Grau J., Moreno-Guzmán M., Arruza L., López M. Á., Escarpa A., Chisvert A., Analysis of Microsamples by Miniaturized Magnetic-Based Pipette Tip Microextraction: Determination of Free Cortisol in Serum and Urine from Very Low Birth Weight Preterm Newborns, *Analyst*, 6, 1050–1057, **2023**.
- Qiu S., Xu L., Cui Y.-R., Deng Q.-P., Wang W., Chen H.-X.,

- Zhang X.-X., Immunoextraction of Epitestosterone from Human Urine Samples Based on Gold-Coated Magnetic Nanoparticles, *Talanta*, 81, 819–823, **2010**.
21. Queiroz M. E. C., Oliveira E. B., Breton F., Pawliszyn J., Queiroz, E. B. Oliveira, Immunoaffinity In-Tube Solid Phase Microextraction Coupled with Liquid Chromatography Mass Spectrometry for Analysis of Fluoxetine in Serum Samples, *Jornal of Chromatography A*, 1174, 72–77, **2007**.
22. Molina-Delgado M. Á., Aguilar-Caballos M. P., Gomez-Hens A., Determination of Soy Proteins in Food Samples by Dispersive Solid-phase Immunoextraction and Dynamic Long-Wavelength Fluorometry, *Microchim Acta*, 180, 1279_1286, **2013**.
23. Yuan H., Mullett W. M., Pawliszyn J., Biological Sample Analysis with Immunoaffinity Solid-Phase Microextraction, *Analyst*, 126, 1456_1461, **2001**.
24. Heinig K., Wirz T., Schick E., Guenzi A., Bioanalysis of Therapeutic Peptides : Differentiating Between Total and Anti-drug Antibody Bound Drug Using Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry Quantitation, *Jornal of Chromatography A*, 1316, 69–77, **2013**.
25. Liu S., Haller E., Horak J., Brandstetter M., Heuser T., Lämmerhofer M., Protein A- and Protein G-Gold Nanoparticle Bioconjugates as Nano- Immunoaffinity Platform for Human IgG Depletion in Plasma and Antibody Extraction from Cell Culture Supernatant, *Talanta* , 194, 664–672, **2019**.
26. Bronsema K. J., Pijnappel W. W. M. P., Van Der Ploeg A. T., Absolute Quantification of the Total and Antidrug Antibody-Bound Concentrations of Recombinant Human α - Glucosidase in Human Plasma Using Protein G Extraction and LC-MS/MS, *Analytical Chemistry*, 87, 4394_4401, **2015**.
27. Alwael H., Connolly D., Clarke P., Thompson R., Twamley B., O'Conno B., Paull B., Pipette-Tip Selective Extraction of Glycoproteins with Lectin Modified Gold Nano-Particles on a Polymer Monolithic Phase, *Analyst*, 136, 2619–2628, **2011**.
28. Wang W., Zhang L., Li Y., Liu X., Liu X., Oriental Covalent Immobilization of N-Glycan Binding Protein via N-terminal Selective Modification, *Analytica Chimica Acta*, 1330, 343311, **2024**.



فصلنامه علمی
سال یازدهم شماره ۲، شماره پیاپی ۴۲ تابستان ۱۴۰۵
Vol. 11, No. 2 Issue No. 42
Summer 2026, Quarterly
صفحه ۵۷-۷۱

Iran Polymer Technology;
Research and Development

واژه‌های کلیدی:

پلیمرهای چاپ شده
سه بعدی،
پلیمرهای چاپ شده
چهار بعدی،
استخراج فاز جامد،
آماده سازی نمونه.

پلیمرهای چاپ سه بعدی و چهار بعدی در استخراج فاز جامد و حذف آلاینده‌ها

سیده بنت الهدی حسینیان، مصیب واحدناوان، میلاد غنی*
۱. مازندران، بابلسر، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه.

چکیده ...

پرداختن به چالش‌های زیست محیطی جهانی، مستلزم بهره‌گیری از مواد پیشرفته‌ای است که توانایی بالایی در حذف مؤثر آلاینده‌ها به واسطه استخراج فاز جامد، داشته باشند. این مقاله مروری، به بررسی تازه‌ترین پیشرفت‌ها در زمینه پلیمرهای تولید شده با فناوری‌های چاپ سه بعدی (3D) و چهار بعدی (4D)؛ پلیمرهای پاسخ‌گو به محرک) می‌پردازد. در این میان، نشان داده شده است که چگونه ساختارهای چاپ شده به روش سه بعدی، با فراهم کردن هندسه‌های قابل تنظیم، افزایش تخلخل و سطح ویژه‌ی بیشتر، می‌توانند عملکرد جذب آلاینده‌ها را بهبود بخشند. علاوه بر این، استفاده از پلیمرهای هوشمند پاسخ‌گو در فناوری چاپ چهار بعدی، امکان ایجاد تغییر شکل یا آزادسازی کنترل شده را در پاسخ به محرک‌های خارجی، مانند دما یا pH فراهم می‌کند؛ قابلیت‌هایی که سطح جدیدی از کنترل عملکردی را در اختیار پژوهشگران قرار می‌دهد. در این مطالعه، فناوری‌های مختلف چاپ، از جمله مدل‌سازی رسوب ذوبی (FDM)، استریولیتوگرافی (SLA)، پردازش نوری دیجیتال (DLP) و نگارش مستقیم جوهر (DIW)، مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. همچنین، راهبردهای گوناگون عامل‌دارسازی پلیمرها، فرمول‌بندی کامپوزیت‌ها و عملکرد این مواد در حذف فلزات سنگین، آلاینده‌های آلی و باقی‌مانده‌های دارویی از نمونه‌های پیچیده، با یکدیگر مقایسه شده‌اند. این مرور جامع، ضمن برجسته‌سازی دستاوردهای علمی اخیر، چالش‌های موجود را نیز مورد توجه قرار می‌دهد و می‌تواند مسیر پژوهش‌ها و نوآوری‌های آینده را در توسعه مواد پلیمری چاپ سه بعدی و چهار بعدی پایدار و پربازده هموار سازد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m.ghani@umz.ac.ir

۱ مقدمه

صنعت چاپ سه بعدی که با عنوان ساخت افزایشی (Additive Manufacturing: AM) نیز شناخته می شود، فرایندی نوآورانه برای تولید اجسام سه بعدی است که در آن، مواد، بر اساس طرح های تولید شده به وسیله رایانه، به صورت لایه لایه روی هم قرار می گیرند. این فناوری که در دهه ی ۱۹۷۰ به عنوان روشی تحول آفرین ظهور کرد، در ابتدا تنها در اختیار دارندگان حق ثبت اختراع بود. امروزه، چاپ سه بعدی به طیف گسترده ای از روش های ساخت گسترش یافته است که هر یک، با بهره گیری از رویکردهای خاصی لایه گذاری، مدل های طراحی شده به کمک رایانه (CAD) را به اشیای فیزیکی تبدیل می کنند [۱]. این فناوری، به دلیل توانایی در تولید ساختارهای پیچیده با دقت بالا، کاهش اتلاف مواد و فراهم کردن امکان سفارشی سازی، به طور گسترده در صنایعی مانند پزشکی، هوافضا و ساخت وساز مورد استفاده قرار گرفته است. برخلاف روش های سنتی تولید، که معمولاً به ابزارآلات پرهزینه نیاز دارند و مقدار قابل توجهی ضایعات ایجاد می کنند، چاپ سه بعدی امکان استفاده از مواد گوناگون را در چرخه ی تولید فراهم می سازد و بسیاری از محدودیت های موجود را برطرف می کند [۲].

چاپ چهاربعدی، با افزودن بعد زمان و بهره گیری از مواد هوشمند، مانند پلیمرهای حافظه دار و هیدروژل ها، دامنه ی نوآوری را گسترش داده است. این مواد، می توانند در پاسخ به محرک های محیطی، از جمله نور، دما یا pH، واکنش نشان دهند و در طول زمان دچار تغییر شوند [۳]. این فناوری، امکان تولید ساختارهای سازگار و بویایی را فراهم می کند که قادرند نسبت به شرایط محیطی، مانند دما، pH یا رطوبت، پاسخ دهند. با وجود آنکه فناوری های چاپ سه بعدی و چهاربعدی ابزارهایی امیدبخش برای تولید مواد قابل تنظیم و پاسخ گو به شمار می روند، تأثیر عملی آن ها در کاربردهایی نظیر استخراج فاز جامد (SPE) همچنان در حال بررسی است و باید با نگاهی واقع بینانه، هم قابلیت ها و هم محدودیت های کنونی این فناوری ها را در نظر گرفت [۲، ۴]. محصولات مصرفی، مانند کفش های سفارشی، عینک و جواهرات، از فناوری چاپ سه بعدی برای تولید محصولات منحصربه فرد و متناسب با نیاز کاربران استفاده کرده اند. فناوری چاپ چهاربعدی نیز این قابلیت را گسترش داده و امکان تولید محصولاتمانند مبلمان تاشونده و پوشاک انعطاف پذیر را فراهم کرده است. همچنین، حوزه ی رباتیک نرم، از پلیمرهای انعطاف پذیر تولید شده به روش چاپ سه بعدی بهره ی فراوانی برده است، زیرا این مواد، می توانند حرکات تطبیقی ایجاد کنند و عملکرد قطعات رباتیکی را بهبود

ببخشند. این فناوری ها در زمینه های آموزشی و نمونه سازی نیز کاربرد گسترده ای پیدا کرده اند و اهمیت خود را به خوبی نشان داده اند [۴، ۵]. علاوه بر این، طراحان و مهندسان می توانند با استفاده از این روش ها، ایده های خود را در مدت زمان کوتاهی ارزیابی کرده، به صورت مرحله به مرحله آن ها را اصلاح و تکمیل کنند. پیشرفت فناوری چاپ چهاربعدی، امکان تولید قطعات الکترونیکی پیچیده، مانند نمایشگرهای تاشو و حسگرهای سازگارپذیر، را نیز فراهم کرده است. این پیشرفت ها به کمک پلیمرهای رسانا و پاسخ گو به محرک حاصل شده اند. افزون بر این، فناوری های مذکور در حوزه ی محیط زیست نیز، دستاوردهای قابل توجهی داشته اند؛ به طوری که از آن ها برای تولید پلیمرهای متخلخل در فرایند تصفیه ی آب و همچنین ساخت مواد حافظه دار برای سامانه های صافش استفاده شده است [۵، ۶]. با وجود ظرفیت بالای فناوری های چاپ سه بعدی و چهاربعدی، این فناوری ها، همچنان با محدودیت هایی روبه رو هستند. یکی از مهم ترین چالش ها، به محدودیت مواد مورد استفاده مربوط می شود؛ زیرا همه ی پلیمرها استحکام مکانیکی، پایداری حرارتی یا دوام کافی را برای برخی کاربردهای تخصصی ندارند. همچنین، فرایند ساخت لایه به لایه ممکن است باعث ایجاد خطوط قابل مشاهده یا سطوح ناهموار شود و در نتیجه، قطعه ی نهایی به عملیات پس پردازش نیاز پیدا کند. از سوی دیگر، هزینه ی زیاد مواد هوشمند و چاپگرهای پیشرفته باعث شده است که فناوری چاپ چهاربعدی هنوز به طور گسترده مورد استفاده قرار نگیرد. با این حال، پیشرفت های پیوسته در حوزه ی علوم مواد و فناوری، به تدریج در حال برطرف کردن این محدودیت ها هستند و زمینه را برای گسترش کاربرد پلیمرهای چاپ شده سه بعدی و چهاربعدی در حوزه های مختلف فراهم می کنند [۴-۶].

فناوری ساخت افزایشی در سال های اخیر، زمینه را برای توسعه ی نانوزنراتورهای تریوالکتریک پیشرفته و ماهیچه های مصنوعی مبتنی بر تغییر فاز، فراهم کرده است. این دو حوزه، که به سرعت در حال پیشرفت هستند، از ساختارهای چاپ شده ی سه بعدی و چهاربعدی برای بهبود عملکرد استفاده می کنند و کاربردهایی مانند کنترل خودکار ارتعاشات را در بر می گیرند. در پژوهشی که از سوی انتشارات وایلی منتشر شده است، ساخت این ماهیچه های نرم مبتنی بر الاستومر سیلیکونی روی قالب های اختصاصی شرح داده شده است. در این فرایند، ساختارها با الیاف کربنی و اتانول تزریق می شوند و در پاسخ به تحریک الکتریکی، دچار انبساط ناشی از تغییر فاز و تغییر در میزان سختی می شوند. در این سامانه ها، کنترل کننده های غیرخطی مبتنی بر یادگیری

فناوری‌هایی عملی، پایدار و سازگارپذیر خواهد داشت [۷۸]. استخراج فاز جامد (Solid-Phase Extraction: SPE) روشی رایج در آماده‌سازی نمونه‌ها است که برای جداسازی انتخابی و پیش‌تغلیظ گونه‌ها از محیط‌های مایع پیچیده به کار می‌رود. این روش با حل مشکلات تجزیه‌ای مانند غلظت پایین گونه‌ها و تداخل‌های بافتی، عمل جداسازی را از طریق توزیع گونه‌ها بین فاز مایع و جاذب جامد در طی فرایندهای جذب و واجذب انجام می‌دهد. SPE در سال‌های اخیر به‌عنوان جایگزینی مناسب برای روش‌های کلاسیک مانند استخراج مایع-مایع (Liquid-Liquid Extraction: LLE) مورد توجه گسترده قرار گرفته است، زیرا مصرف حلال در آن کمتر، زمان انجام فرایند کوتاه‌تر و قابلیت خودکارسازی بالاتری دارد. همچنین در شیمی تجزیه، به دلیل افزایش بازیابی گونه و انتخاب‌پذیری بالاتر، کاربرد بسیار گسترده‌ای پیدا کرده است [۹]. اتصال SPE به سامانه‌های تجزیه‌ای پیشرفته، مانند کروماتوگرافی مایع-طیف‌سنجی جرمی (LC-MS) یا کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC)، موجب افزایش حساسیت و دقت اندازه‌گیری می‌شود. در این میان، جاذب‌های پلیمری مورد استفاده در SPE به دلیل پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، تنوع‌پذیری در عامل‌داری و بازده بازیابی قابل توجه، به‌ویژه در کاربردهایی که نیاز به انتخاب‌پذیری بالا و حداقل تداخل پس‌زمینه دارند، بسیار مؤثر هستند. این جاذب‌ها به‌طور گسترده در بررسی‌های محیط‌زیستی، دارویی و غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

در حوزه‌ی کاربرد محیط‌زیست، از SPE برای جداسازی و پیش‌تغلیظ آلاینده‌هایی مانند فلزات سنگین، آفت‌کش‌ها و ترکیبات آلی از آب، خاک و رسوبات استفاده می‌شود. در کاربردهای دارویی نیز این روش برای غنی‌سازی و جداسازی متابولیت‌های دارویی از بافت‌های زیستی به کار می‌رود و نقش مهمی در مطالعات سرنوشت دارو در بدن، با حساسیت و انتخاب‌پذیری بالا، دارد. جاذب‌های مورد استفاده در SPE معمولاً به سه دسته‌ی فاز معمول، فاز معکوس و تبادل یونی تقسیم می‌شوند که هرکدام برای گروه خاصی از ویژگی‌های گونه طراحی شده‌اند. در مجموع، گستردگی کاربرد SPE باعث شده است که این روش به‌عنوان یکی از ابزارهای اساسی در رویکردهای نوین شیمی تجزیه شناخته شود و در حوزه‌های مختلف صنعتی و پژوهشی مورد استفاده قرار گیرد [۱۰، ۱۱]. در پاسخ به نگرانی‌های روزافزون زیست‌محیطی، نیاز به روش‌های جداسازی مقرون‌به‌صرفه، پایدار و کارآمد، به‌ویژه برای شناسایی و حذف آلاینده‌های موجود در مقادیر ناچیز، به‌طور چشمگیری افزایش یافته است. اگرچه سامانه‌های غشایی و سایر روش‌های

تقویتی به ماهیچه‌ها کمک می‌کنند تا ارتعاشات با فرکانس پایین را به‌صورت خودکار کاهش دهند. نتایج نشان داده است که این روش، در مقایسه با سامانه‌های متداول، می‌تواند میزان ارتعاش را حدود ۳۳ درصد و مصرف انرژی را حدود ۴۱ درصد کاهش دهد. این مفصل‌های برنامه‌پذیر، در شرایط جدید و غیرقابل پیش‌بینی نیز انعطاف‌پذیری بالایی از خود نشان می‌دهند و قابلیت استفاده در رباتیک نرم و سامانه‌های فعال میرایی ارتعاش را دارند [۷].

این دو حوزه، یعنی برداشت انرژی تریبوالکتریک و ماهیچه‌های مصنوعی مبتنی بر تغییر فاز، به‌خوبی نشان می‌دهند که ترکیب مواد هوشمند با ساختارهای سفارشی چاپ‌شده به روش سه‌بعدی و چهاربعدی تا چه اندازه مؤثر است. در نانوذرات‌های تریبوالکتریک، فناوری ساخت افزایشی تنظیم ویژگی‌هایی مانند تمایل سطح به ذخیره‌ی بار الکتریکی، شکل سطح تماس و ساختار چندلایه را فراهم می‌کند؛ ویژگی‌هایی که برای افزایش تولید بار و بهبود دوام مکانیکی اهمیت اساسی دارند. در ماهیچه‌های مصنوعی نیز ساخت افزایشی ترکیب انواع مختلف الیاف، محفظه‌های حاوی سیال و لایه‌های گوناگون مواد را فراهم می‌سازد. در نتیجه، عملگرها می‌توانند میزان سختی خود را تغییر دهند و در مدت زمان کوتاهی به ارتعاشات پاسخ دهند. افزون بر این، هر دو فناوری بر مفهوم خودمختاری تأکید دارند. نانوذرات‌های تریبوالکتریک تولیدشده با روش ساخت افزایشی می‌توانند بدون نیاز به سیم‌کشی خارجی، انرژی موردنیاز حسگرهای پراکنده یا تجهیزات زیست‌پزشکی را تأمین کنند. همچنین، زمانی که ماهیچه‌های مبتنی بر تغییر فاز با الگوریتم‌های یادگیری تقویتی ترکیب شوند، به سامانه‌های هوشمند کنترل ارتعاش تبدیل می‌شوند که بدون نیاز به تنظیم انسانی، مصرف انرژی را کاهش داده، قابلیت اطمینان سامانه را افزایش می‌دهند. در مجموع، این پیشرفت‌ها نشان می‌دهند که فناوری چاپ سه‌بعدی و چهاربعدی، بستری تحول‌آفرین برای طراحی هم‌زمان ساختار، عملکرد و هوشمندی در سامانه‌های سازگارپذیر نسل آینده فراهم کرده است. با این حال، برای تسریع روند توسعه، باید چالش‌های مهمی از جمله کنترل دقیق فرایندهای چاپ چندماده‌ای، افزایش دوام مواد و طول عمر فصل مشترک آن‌ها، بهینه‌سازی مدارهای مدیریت توان در نانوذرات‌های تریبوالکتریک و گسترش روش‌های کنترلی مبتنی بر یادگیری ماشین برای مواد فعال برطرف شوند. حل این چالش‌ها نقش تعیین‌کننده‌ای در تبدیل نانوذرات‌های تریبوالکتریک و ماهیچه‌های مبتنی بر تغییر فاز چاپ‌شده به روش سه‌بعدی و چهاربعدی، از نمونه‌های آزمایشگاهی به

چهاربعدی به عنوان بسترهایی امیدبخش برای SPE و حذف آلاینده‌ها مطرح شده‌اند؛ زیرا این مواد، از قابلیت بالای تنظیم ساختار و دقت زیاد در طراحی فضایی برخوردار هستند. برخلاف روش‌های متداول ساخت، فرایند چاپ سه‌بعدی و چهاربعدی امکان تولید ساختارهای پیچیده‌ای را فراهم می‌کند که در آن‌ها تخلخل، توزیع گروه‌های عاملی و سطح ویژه، به صورت هدفمند قابل تنظیم هستند. این ویژگی‌ها به گونه‌ای در طراحی ساختار چاپ برنامه‌ریزی می‌شوند که برهم‌کنش با گونه‌های هدف، افزایش یابد و در نتیجه، انتخاب‌پذیری، کارایی جذب و انعطاف‌پذیری عملیاتی بهبود پیدا کند [۱۴]. این رویکرد به جای تمرکز صرف بر ترکیب مواد، بر مزیت‌های عملکردی ناشی از خود فرایند چاپ تأکید می‌کند و با نیازهای پیشرفته‌ی سامانه‌های نسل جدید SPE همخوانی دارد. ویژگی‌های منحصر به فرد پلیمرهای چاپ‌شده سه‌بعدی و چهاربعدی، مانند سطح‌های قابل تنظیم و اصلاح‌پذیر و همچنین تخلخل بالا، سبب شده‌اند که این مواد برای SPE بسیار مناسب باشند. به کمک این ویژگی‌ها، امکان استخراج و پیش‌تخلیظ انتخابی گونه‌ها از بافت‌های گوناگون، از جمله نمونه‌های زیستی، مواد غذایی و نمونه‌های محیط‌زیستی فراهم می‌شود [۱۵].

چاپ چهاربعدی با استفاده از مواد پاسخ‌گو به محرک، مانند پلیمرهای حافظه‌دار، سطح جدیدی از نوآوری را ایجاد کرده است. این مواد به صورت پویا به تغییرات محیطی واکنش نشان می‌دهند و خود را با شرایط جدید سازگار می‌کنند. چنین ویژگی‌هایی موجب افزایش کارایی جذب و واجذب، کاهش تداخل‌های ناشی از مواد مزاحم و بهبود انتخاب‌پذیری می‌شوند. برای نمونه، برخی مواد چاپ‌شده به روش چهاربعدی به گونه‌ای طراحی می‌شوند که توانایی بازتولید یا خوداحیاشوندگی دارند؛ قابلیت‌هایی که استفاده‌ی مجدد از آن‌ها را آسان‌تر می‌کند و در کاربردهای گسترده، هزینه‌ها را کاهش می‌دهد [۱۵، ۱۶].

این مقاله مروری قابلیت‌های نوین پلیمرهای چاپ سه‌بعدی و چهاربعدی را به عنوان مواد پیشرفته برای کاربردهای SPE و پاک‌سازی آلودگی بررسی می‌کند. این پلیمرها، به دلیل ساختارهای قابل تنظیم، پایداری شیمیایی و واکنش‌پذیری پویا نسبت به محرک‌های محیطی، توانایی آن را دارند که بسیاری از چالش‌های مهم مرتبط با مواد متداول در SPE را برطرف کنند؛ چالش‌هایی مانند انتخاب‌پذیری پایین و برخورداری از برخورداری از سطح ویژه محدود هدف این مرور، ارائه دیدگاه جامع از ویژگی‌ها، روش‌های سنتز و کاربردهای بالقوه پلیمرهای چاپ سه‌بعدی و چهاربعدی است. همچنین این مقاله، تلاش می‌کند مشکلات موجود و چشم‌اندازهای آینده

سنتی جداسازی در فرایندهای تصفیه و پالایش در مقیاس بزرگ کاربرد داشته‌اند، اما این روش‌ها در کاربردهای تجزیه‌ای اغلب با محدودیت‌هایی روبه‌رو می‌شوند، از جمله این که انتخاب‌پذیری کافی نسبت به گونه‌های خاص ندارند یا در شرایط شیمیایی سخت، عملکرد مطلوب خود را از دست می‌دهند [۱۲]. این محدودیت‌ها سبب شده‌اند که مواد جدیدی برای SPE توسعه یابند تا انتخاب‌پذیری، حساسیت و پایداری بیشتری را در فرایندهای پیچیده‌ی تجزیه‌ای فراهم کنند. در نسل‌های اولیه‌ی سامانه‌های SPE، از ژل‌های سیلیکایی اصلاح‌شده و پلیمرهای مصنوعی برای بهبود عملکرد استفاده می‌شد. با این حال، بسیاری از مواد متداول، مانند پلی‌وینیل کلرید (Polyvinyl chloride: PVC) که حاوی افزودنی‌هایی نظیر فتالات‌ها یا پایدارکننده‌های مبتنی بر فلزات سنگین است، به دلیل ماندگاری در محیط‌زیست و احتمال سمیت، نگرانی‌های زیست‌محیطی و بهداشتی ایجاد کرده‌اند. در نتیجه، توجه پژوهشگران به سوی مواد جایگزینی جلب شده است که بتوانند میان عملکرد مناسب تجزیه‌ای و کاهش اثرات زیست‌محیطی تعادل برقرار کنند. در این راستا، مواد هیبریدی مانند چارچوب‌های فلزی-آلی (Metal-Organic Frameworks: MOFs) و پلیمرهای قالب‌مولکولی‌شده (Mo-Imprinted Polymers: MIPs) به دلیل انتخاب‌پذیری بالا و قابلیت تنظیم ساختار، مورد توجه قرار گرفته‌اند. هرچند MIPs فناوری جدیدی محسوب نمی‌شوند و لزوماً مزیت زیست‌محیطی ذاتی ندارند، اما توسعه و بهینه‌سازی مداوم آن‌ها امکان شناسایی هدفمند گونه‌های خاص را فراهم کرده است. به طور مشابه، چارچوب‌های فلزی-آلی نیز به دلیل سطح ویژه‌ی بالا و تنوع عملکردی، کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده‌اند؛ هرچند میزان پایداری زیست‌محیطی آن‌ها به نوع فلز مرکزی و لیگاند‌های آلی مورد استفاده بستگی دارد. پژوهش‌های کنونی علاوه بر افزایش کارایی این مواد، بر توسعه‌ی روش‌های سنتز سبزتر، قابلیت استفاده‌ی مجدد و دفع ایمن‌تر آن‌ها نیز تمرکز دارند [۱۳]. جاذب‌ها موادی جامد هستند که برای اتصال انتخابی گونه‌های مشخص بر اساس ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی آن‌ها طراحی می‌شوند. این مواد به طور کلی در سه گروه اصلی طبقه‌بندی می‌شوند که شامل مواد آلی، مواد معدنی و کامپوزیت‌های هیبریدی هستند. مواد آلی شامل لیاف طبیعی، کربن فعال، گرافن و پلیمرهای مصنوعی می‌شوند. مواد معدنی شامل ترکیبات مبتنی بر سیلیکا و آلومینا هستند. همچنین کامپوزیت‌های هیبریدی نیز به عنوان گروه سوم در این طبقه‌بندی قرار می‌گیرند [۱۳].

در سال‌های اخیر، پلیمرهای چاپ‌شده به روش سه‌بعدی و

tering: SLS) هستند. هر یک از این روش‌ها عواملی مانند وضوح ساخت، سرعت تولید، سازگاری با مواد و نیازهای پس‌پردازش را در نظر می‌گیرند. در میان این روش‌ها، FDM از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه است، اما به دلیل محدودیت در چسبندگی بین لایه‌ها با چالش‌هایی مواجه می‌شود، در حالی که SLS امکان ایجاد هندسه‌های پیچیده بدون نیاز به نگه‌دارنده را فراهم می‌کند، اما به پردازش گسترده پودر نیاز دارد. اصول حاکم بر چاپ سه بعدی به ویژگی‌های مواد، پیوند بین لایه‌ها و پارامترهای عملیاتی وابسته است [۱۹]. انتخاب مواد تأثیر مستقیمی بر ویژگی‌هایی مانند استحکام مکانیکی و پایداری حرارتی دارد. در این میان، گرمانرم‌هایی مانند پلی (لاکتیک اسید) (Poly(lactic acid): PLA) و پلی (اکریلونیتریل-کو-بوتادین-کو-استایرن) (Poly(acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene): ABS) معمولاً برای نمونه‌سازی استفاده می‌شوند، در حالی که فلزاتی مانند تیتانیوم و آلومینیوم در کاربردهای با تنش بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند. ساخت لایه لایه، موجب ایجاد ویژگی‌های ناهمسانگرد در قطعات می‌شود، زیرا استحکام در راستاهای مختلف به کیفیت پیوند بین لایه‌ها وابسته است. در مجموع، این روش‌ها به دلیل انعطاف‌پذیری و دقت بالا، در کاربردهای پایدار و ثابت در حوزه‌هایی مانند پزشکی، هوافضا و تولید صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در ادامه، این روش‌ها به صورت جزئی‌تر بررسی می‌شوند.

FDM

FDM که با عنوان ساخت با رشته مذاب (Fused Filament Fabrication) نیز شناخته می‌شود، یکی از در دسترس‌ترین و پرکاربردترین روش‌های چاپ سه بعدی به شمار می‌رود. این فرایند، بر اساس بیرون‌رانی رشته پیوسته‌ای از پلیمر گرمانرم از طریق افشانک گرم‌شده عمل می‌کند، به طوری که افشانک مسیرهای مقطع عرضی طراحی را دنبال می‌کند و با سرد شدن و انجماد تدریجی ماده، قطعه به صورت لایه‌لایه شکل می‌گیرد. در این روش معمولاً از موادی مانند پلی (اسید لاکتیک)، پلی (اکریلونیتریل-کو-بوتادین-کو-استایرن) و پلی استرها استفاده می‌شود. این مواد از نظر هزینه مقرون‌به‌صرفه هستند و دستگاه‌های چاپگر نیز نسبتاً کم‌هزینه محسوب می‌شوند. وضوح چاپ در FDM معمولاً در بازه‌ای حدود ۱۰۰ تا ۳۰۰ میکرومتر قرار دارد که برای بسیاری از ساختارهای در مقیاس متوسط کافی است. مزیت اصلی این روش، سادگی فرایند و هزینه پایین تولید قطعات با استحکام مکانیکی مناسب است. با این حال، قطعات تولیدشده به روش FDM معمولاً سطح ویژه پایینی دارند و

برای ادغام این مواد در فناوری‌های پایش و پاک‌سازی پایدار محیط‌زیست را مشخص کند. شایان ذکر است که این حوزه، هنوز در حال توسعه قرار دارد و ورود این پلیمرها به کاربردهای عملی با چالش‌هایی مانند هزینه بالا، دشواری در مقیاس‌پذیری و نیاز به توسعه‌های میان‌رشته‌ای مواجه است. با تحلیل پژوهش‌های موجود، این مرور نشان می‌دهد که پلیمرهای چاپ سه بعدی و چهاربعدی چگونه می‌توانند به حل مسائل زیست‌محیطی ریشه‌دار مانند آلودگی فلزات سنگین و حذف آلاینده‌های آلی کمک کنند و فرایندهای کنترل آلودگی و آماده‌سازی نمونه را بهبود دهند. این مقاله، موضوعات اساسی از جمله مروری بر مشکلات زیست‌محیطی که نیازمند این مواد هستند، اصول فناوری‌های چاپ سه بعدی و چهاربعدی و طراحی و فرمول‌بندی پلیمرهای چاپ‌شده برای کاربردهای SPE و حذف آلاینده‌ها را پوشش می‌دهد. همچنین این مرور، اثرات زیست‌محیطی این مواد را بررسی می‌کند و نقش آن‌ها را در کاهش تولید پسماند و ترویج رویکردهای پایدار برجسته می‌سازد. در نهایت، این مقاله اهمیت پلیمرهای چاپ سه بعدی و چهاربعدی را در ارتقای شیمی تجزیه و پاک‌سازی محیط‌زیست نشان می‌دهد و با شناسایی چالش‌های کلیدی و مسیرهای پژوهشی آینده، به بهبود این حوزه کمک می‌کند.

۲ مروری بر فناوری‌های چاپ سه بعدی و چهاربعدی

۲-۱ فناوری‌های چاپ سه بعدی

از زمان ثبت نخستین دستگاه استریولیتوگرافی (Stereolithography Apparatus: SLA) در سال ۱۹۸۴ توسط چارلز هال، چاپ سه بعدی به عنوان روش ساخت چندمنظوره برای پلیمرها و کامپوزیت‌ها مطرح شده است [۱۷]. فرایند چاپ سه بعدی با طراحی رقومی آغاز می‌شود که معمولاً از طریق طراحی به کمک رایانه (Computer-Aided Design: CAD) یا پویش سه بعدی، ایجاد می‌شود. سپس، نرم‌افزارهای برش‌دهنده (Slicing Software) مدل سه بعدی را به لایه‌های افقی نازک تقسیم می‌کنند و در نتیجه، داده‌های هندسی به دستورهای قابل اجرا برای دستگاه تبدیل می‌شوند. این دستورها فرایند رسوب‌گذاری مواد مانند پلیمرها، فلزات، سرامیک‌ها یا کامپوزیت‌ها را به صورت دقیق کنترل می‌کنند [۱۸]. پلیمرهای چاپ سه بعدی با استفاده از روش‌های مختلف تولید می‌شوند که هر کدام متناسب با نوع ماده و کاربرد مورد نظر انتخاب می‌شوند. سه روش اصلی در این حوزه شامل مدل‌سازی رسوب مذاب (Fused Deposition Modelling: FDM)، استریولیتوگرافی (SLA) و تف‌جوشی لیزری انتخابی (Selective Laser Sintering: SLS) است.

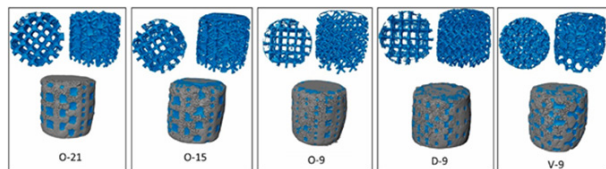
هزینه دسترس پذیرتر شده‌اند و در ساخت سامانه‌های پیچیده SPE مانند سامانه‌های ریزشارش با جاذب‌های یکپارچه داخلی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. علاوه بر این، پژوهش‌های جدید امکان به‌دام‌اندازی زیست‌مولکول‌های فعال، مانند آنزیم‌ها، را درون بافت‌های هیدروژلی و تحت شرایط ملایم فراهم کرده‌اند و به این ترتیب، دامنه مواد قابل استفاده در این فناوری گسترش یافته است [۲۱].

SLS

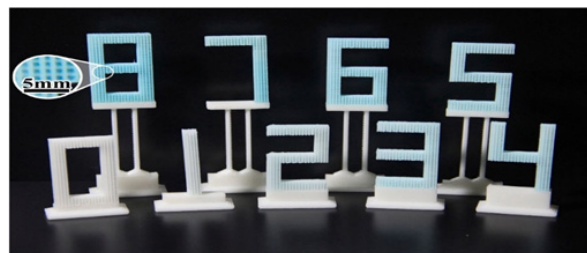
در روش SLS، از لیزر برای ذوب کردن ذرات پودر پلیمری به‌صورت لایه‌لایه استفاده می‌شود تا در نهایت ساختار جامد سه‌بعدی ایجاد شود. این روش امکان تولید پلیمرهای مهندسی مقاوم، مانند پلی‌آمیدها، با ساختارهای داخلی پیچیده و بدون نیاز به سازه‌های نگه‌دارنده فراهم می‌کند. وضوح ساخت در این روش به اندازه نقطه تابش لیزر وابسته است و معمولاً در حدود ۱۰۰ میکرومتر قرار دارد. روش SLS در صنایع مختلف برای تولید نمونه‌های کاربردی و مهندسی‌شده مورد استفاده قرار می‌گیرد، اما کاربرد آن در پژوهش‌های مربوط به SPE و حذف آلاینده‌ها هنوز محدود است که این موضوع، احتمالاً به هزینه بالای تجهیزات مربوط می‌شود. یکی از کاربردهای قابل توجه این روش در حوزه مورد بحث، ساخت ریزهیدروسیکلون‌ها به کمک SLS فلزی برای جداسازی ریزپلاستیک‌ها است. در این کاربرد، قطعاتی از جنس فولاد زنگ‌نزن چاپ شده‌اند تا سامانه‌هایی با جریان چرخشی برای حذف فیزیکی آلاینده‌ها ایجاد شوند [۲۲].

پلی‌جت (PolyJet) و پاشی چسب‌بند (Binder Jetting)

روش پلی‌جت بر پایه پاشش قطره‌های بسیار کوچک از رزین فوتوپلیمری و مواد نگه‌دارنده عمل می‌کند که بلافاصله به کمک نور فرابنفش سخت می‌شوند. این ویژگی، امکان چاپ چندماده‌ای را، با ترکیب‌های متفاوت رزینی در یک قطعه واحد



شکل ۲. شبکه کانال‌های ماکرو حاصل از تصویربرداری توموگرافی رایانه‌ای میکرو (Micro-CT) برای ساختارهای یکپارچه ساخته‌شده با شبکه‌های هشت ضلعی (O)، ویتیل (V) و لوزی (D)، با تخلخل‌های بین‌ذره‌ای طراحی‌شده به ترتیب ۲۱٪، ۱۵٪ و ۹٪ که با استفاده از چاپگر استریولیتوگرافی تولید شده‌اند.



شکل ۱. کامپوزیت‌های چاپ سه‌بعدی Cu-بنزن تری‌کربوکسیلیک اسید (ABS) تولیدشده به روش FDM. عدد درج‌شده نشان‌دهنده تعداد چرخه‌ها است (برای مثال، ۱ بیانگر Cu-بنزن تری‌کربوکسیلیک اسید و ۱-ABS است).

برای کاربرد به‌عنوان جاذب در SPE اغلب به اصلاح سطحی یا استفاده از راهبردهای کامپوزیتی نیاز پیدا می‌کنند. با وجود این محدودیت‌ها، این روش در ساخت اجزای مختلف مانند بدنه کارتریج‌های SPE و پایه‌های صافی با موفقیت به کار گرفته شده است [۲۰]. شکل ۱، کامپوزیت‌های چاپ سه‌بعدی (Cu-بنزن تری‌کربوکسیلیک اسید/پلی‌اکریلونیتریل-کو-بوتادین-کو-استایرن) تولیدشده به روش FDM را نشان می‌دهد. عدد درج‌شده، نشان‌دهنده تعداد چرخه‌ها است (برای مثال، ۱ بیانگر Cu-بنزن تری‌کربوکسیلیک اسید ۱/پلی‌اکریلونیتریل-کو-بوتادین-کو-استایرن است).

SLA و DLP

روش‌های استریولیتوگرافی و پردازش نوری رقومی (Digital Light Processing: DLP) از جمله فناوری‌های پلیمری‌شدن در مخزن هستند که در آن‌ها، رزین مایع با استفاده از نور به لایه‌های جامد تبدیل می‌شود. در روش استریولیتوگرافی، لیزر فرابنفش سطح رزین را به‌صورت نقطه‌ای پویش کرده و هر لایه را پلیمری می‌کند، در حالی که در روش پردازش نوری رقومی کل لایه به‌صورت هم‌زمان و با استفاده از پروژکتور نوری سخت می‌شود. این روش‌ها امکان تولید قطعات با وضوح بسیار بالا و سطح بسیار صاف را فراهم می‌کنند که این ویژگی برای ساخت ریزسیال‌ها و ساختارهای متخلخل دقیق اهمیت زیادی دارد. رزین‌های فوتوپلیمری (معمولاً بر پایه آکریلات یا اپوکسی) قابلیت اصلاح دارند و می‌توان آن‌ها را با گروه‌های عاملی یا ذرات مختلف ترکیب کرد. همچنین در برخی فرمول‌بندی‌ها، این رزین‌ها به‌گونه‌ای طراحی شده‌اند که فازهای جاذب مستقیماً چاپ شوند، برای مثال، رزین‌های دارای گروه‌های عاملی تیولی برای کاربردهای جذبی توسعه یافته‌اند. در سال‌های اخیر، چاپگرهای استریولیتوگرافی از نظر

به صورت لایه‌ای یا الگودار سازمان‌دهی می‌شوند و ساختارهای سه بعدی ایجاد می‌کنند. همچنین چاپ حجمی می‌تواند ساختارهای یکپارچه‌ای را با مجاری داخلی برای عبور جریان، با سرعت بالا تولید کند.

در حال حاضر، بیشتر پژوهش‌های مرتبط با جاذب‌های چاپ شده سه بعدی از روش‌های اصلی ذکر شده استفاده می‌کنند و انتخاب روش چاپ نیز معمولاً بر اساس میزان وضوح مورد نیاز و ویژگی‌های تخلخل انجام می‌شود [۲۴].

۲.۲ فناوری‌های چاپ چهاربعدی

چاپ چهاربعدی، شکل پیشرفته‌تری از چاپ سه بعدی است که در آن، قابلیت‌های پویا و وابسته به زمان به ساختارهای چاپ شده افزوده می‌شوند. در این فناوری، «بعد چهارم» به تغییرات برنامه‌ریزی شده‌ای اشاره دارد که در پاسخ به محرک‌های خارجی، مانند دما، رطوبت، نور یا میدان‌های مغناطیسی، رخ می‌دهند. این روش چاپ، دانش مواد و طراحی رایانه‌ای را با یکدیگر ترکیب می‌کند و در آن، چاپگرهای چندماده‌ای، مواد سازه‌ای غیرفعال را با اجزای فعال تلفیق می‌کنند. در نتیجه، ساختارهای پیچیده‌ای تولید می‌شوند که می‌توانند خم شوند، پیچ بخورند یا به صورت خودآرا، شکل بگیرند. طراحی برای پیش‌بینی سینتیک تغییر شکل، از روش‌های شبیه‌سازی استفاده می‌کنند تا اطمینان حاصل شود که تغییرات ایجاد شده در طول زمان با عملکردهای از پیش تعیین شده همخوانی دارند. پلیمرهای حافظه‌دار و هیدروژل‌ها از مهم‌ترین مواد مورد استفاده در این حوزه هستند، زیرا نسبت به محرک‌هایی مانند دما، نور یا pH واکنش نشان می‌دهند. پلیمرهای حافظه‌دار، می‌توانند شکل اولیه از پیش تعریف شده را در حافظه خود نگه دارند و هنگام گرم شدن دوباره به همان شکل بازگردند، در حالی که هیدروژل‌ها در پاسخ به رطوبت متورم یا منقبض می‌شوند [۴].

نگارش مستقیم جوهر یکی از روش‌های مهم در چاپ چهاربعدی به شمار می‌رود. در این روش، جوهر مخصوص، بیرون رانده می‌شوند تا ساختارهای پاسخ‌گو برای زیست‌چاپ و رباتیک نرم تولید شوند. همچنین پلیمری شدن دوفوتونی امکان ساخت فوتوپلیمرها را در مقیاس نانو فراهم می‌کند و در نتیجه، تولید اجزای دقیق و پاسخ‌گو امکان‌پذیر می‌شود [۲۵]. چاپ چهاربعدی بر پایه برهم‌کنش میان ترکیب مواد، طراحی ریزساختار و انرژی فعال‌سازی عمل می‌کند و در آن، از موادی استفاده می‌شود که به طور ویژه برای پاسخ‌گویی به تغییرات محیطی طراحی شده‌اند. در این فناوری، عوامل زمانی مانند واکنش‌های تأخیری و فعال‌سازی مرحله‌ای نیز باید در نظر

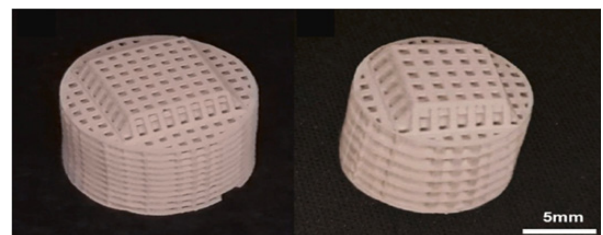
فراهم می‌سازد. چاپگرهای پلی‌جت، می‌توانند وضوح بسیار بالایی ایجاد کنند و برای ساخت کارتریج‌های SPE دارای صافی‌های متخلخل یکپارچه مورد استفاده قرار گرفته‌اند، به این صورت که بخش متخلخل مستقیماً درون ساختار چاپ می‌شود تا ذرات جاذب را در جای خود نگه دارد. روش پاشش چسباننده نیز رویکرد دیگری است که در آن چسب مایع روی بستر پودری شامل پودرهای پلیمری یا کامپوزیتی پاشیده می‌شود تا ذرات به صورت لایه‌لایه به یکدیگر متصل شوند. استفاده از این روش برای تولید جاذب‌های پلیمری چندان رایج نیست، اما می‌تواند با اتصال نسبی پودرهای پلیمری، مانند پلی‌آمیدها، ساختارهای متخلخل ایجاد کند [۲۳].

نگارش مستقیم جوهر (Direct Ink Writing: DIW) یا چاپ توزیعی سه بعدی

نگارش مستقیم جوهر نوعی روش چاپ مبتنی بر بیرون‌رانی است که در آن ماده ژل از طریق افشانک مانند سرنگ بیرون رانده می‌شود تا ساختار مورد نظر به صورت لایه‌لایه شکل بگیرد. روش نگارش مستقیم جوهر انعطاف‌پذیری بسیار بالایی دارد، زیرا جوهر مورد استفاده را می‌توان با مواد عاملی گوناگون، مانند نانوذرات و پلیمرها، ترکیب کرد. همچنین این جوهرها را می‌توان به گونه‌ای فرمول‌بندی کرد که از طریق تبخیر حلال یا جدایش فازی، ساختارهای متخلخل ایجاد کنند. در حوزه جاذب‌ها، روش نگارش مستقیم جوهر امکان ساخت جاذب‌های دارای تخلخل سلسله‌مراتبی را با استفاده از جوهرهای حاوی ذرات یا محلول‌های پلیمری فراهم کرده است [۲۳].

سایر روش‌ها

برخی دیگر از فناوری‌های چاپ سه بعدی، مانند نگارش الکتروریسی، ساخت لایه‌ای اجسام و چاپ حجمی سه بعدی، در این حوزه کمتر مورد استفاده قرار گرفته‌اند، اما ممکن است در کاربردهای ویژه اهمیت پیدا کنند. برای نمونه، الکتروریسی می‌تواند الیاف نانومتری تولید کند که با استفاده از کنترل رباتیک



شکل ۳. مونولیت‌های چاپ سه بعدی تهیه شده به روش نگارش مستقیم جوهر.

این حال، چنین طراحی‌هایی باید از نظر عملکردی توجیه‌پذیر و از نظر مکانیکی مقاوم باشند تا از پیچیدگی غیرضروری جلوگیری شود. مونولیت متخلخل که در پاسخ به محرک منبسط شده و اندازه حفره‌های خود را کاهش می‌دهد، می‌تواند به عنوان محرک واجذب در خواستی عمل کند [۲۳].

۳- آماده‌سازی و طراحی پلیمرهای چاپ سه‌بعدی/ چهاربعدی برای کاربردهای SPE و حذف آلاینده‌ها

طراحی پلیمرهای چاپ سه‌بعدی/چهاربعدی برای کاربردهای SPE یا حذف آلاینده‌ها به رویکردی یکپارچه نیاز دارد. این فرایند شامل انتخاب پلیمرهای مناسب برای گونه‌ها یا آلاینده‌های هدف، توسعه فرمول‌بندی‌های قابل چاپ و بهینه‌سازی عملکرد نهایی است. در این بخش، روش‌های آماده‌سازی و ساخت جاذب‌های پلیمری چاپ‌شده بررسی می‌شوند. این بررسی، شامل انتخاب و عامل‌دار کردن مواد، طراحی ساختاری (مانند تخلخل و شکل) و همچنین چاپ چندماده‌ای برای ایجاد عملکردهای چهاربعدی است.

۳-۱ انتخاب مواد و فرمول‌بندی

پلیمر یا رزین پایه باید با فرایند چاپ و شرایط کاربردی سازگار باشد. در SPE، پلیمرها باید توان تحمل حلال‌های مورد استفاده در جذب یا واجذب نمونه، مانند آب، متانول و استونیتریل را داشته باشند و در عین حال مواد مزاحم آزاد نکنند. در تصفیه آب نیز، ماده مورد استفاده باید در محدوده‌های مختلف pH پایدار بماند و در طی چرخه‌های متعدد، دچار تخریب نشود یا خود، موجب ورود آلاینده به محیط نشود. مواد رایج مورد استفاده در رشته‌های چاپ، مانند پلی(لاکتیک اسید)، به دلیل منشأ تجدیدپذیر و زیست‌تخریب‌پذیر بودن، گزینه‌های جذابی محسوب می‌شوند. در واقع، پلی(لاکتیک اسید) به‌طور گسترده به عنوان داربست در صافی‌های چاپ سه‌بعدی به کار رفته است. با این حال، پلی(لاکتیک اسید) تا حدی شکننده است و در تماس طولانی‌مدت با آب ممکن است دچار آب‌کافت شود. در مقابل، پلی(اکریلونیتریل-کو-بوتادین-کو-استایرن) استحکام و مقاومت شیمیایی بیشتری در برابر حلال‌های آلی دارد، اما منشأ نفتی دارد و در دمای بالاتری چاپ می‌شود، موضوعی که می‌تواند افزودن ترکیبات حساس به گرما را دشوار کند.

۳-۲ طراحی هندسی و تخلخل

هندسه جاذب چاپ‌شده می‌تواند تأثیر قابل توجهی بر عملکرد آن داشته باشد. برخلاف بسترهای متراکم متشکل از ذرات

گرفته شوند. با این حال، چالش‌هایی همچنان وجود دارند که از جمله آن‌ها، می‌توان به حفظ تکرارپذیری در شرایط پویا، خستگی در پلیمرهای حافظه‌دار و تخریب هیدروژل‌ها اشاره کرد. پژوهشگران، برای افزایش کارایی و دوام این مواد، بر توسعه موادی تمرکز کرده‌اند که به چند محرک مختلف پاسخ می‌دهند و همچنین قابلیت خودترمیمی دارند. افزون بر این، روش‌های محاسباتی مانند تحلیل اجزای محدود و یادگیری ماشین به‌طور فزاینده‌ای برای بهینه‌سازی رفتار مواد و توالی فعال‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این پیشرفت‌ها، امکان تولید ساختارهای پویا را فراهم کرده‌اند و زمینه‌ساز توسعه‌های جدید در حوزه‌هایی مانند تجهیزات زیست‌پزشکی، مواد هوشمند و الکترونیک انعطاف‌پذیر شده‌اند [۲۳]. عناصر کلیدی در چاپ چهاربعدی شامل: الف) ماده پاسخ‌گو، ب) محرکی که پاسخ را فعال می‌کند، ج) طراحی حالت اولیه و نهایی است. پلیمرهای حافظه‌دار (Shape-Memory Polymers: SMPs) می‌توانند شکلی دائمی را به خاطر بسپارند، اما به‌طور موقت تغییر شکل دهند و در حالت دیگری تثبیت شوند و سپس در زمان تحریک (معمولاً با گرما) به حالت اولیه بازگردند [۱۵]. محرک‌های رایج در چاپ چهاربعدی شامل دما، رطوبت (تورم هیدروژل‌ها با آب)، pH (انبساط یا انقباض پلیمرهای دارای گروه‌های یون‌پذیر در اثر تغییر pH)، نور (تغییر مدول یا شکل در مواد نوری پاسخ‌گو)، و میدان‌های مغناطیسی یا الکتریکی (کامپوزیت‌های مغناطیسی یا الکتروفعال) هستند.

طراحی چاپ چهاربعدی، شامل در نظر گرفتن رفتار لایه‌ها یا نواحی چاپ‌شده در هنگام اعمال محرک است. اغلب چاپگرهای چهاربعدی از چاپ چندماده‌ای یا چاپ جهت‌دار برای ایجاد ناهمسانگردی استفاده می‌کنند. چاپ ماده منبسط‌شونده در کنار ماده‌ای سخت و غیرمنبسط در ساختار دولایه می‌تواند باعث خم‌شدن ساختار شود، به‌طوری که این رفتار مشابه عملکرد نوار دوفلزی در پاسخ به گرما است. همچنین هندسه داخلی چاپ می‌تواند تغییر شکل را هدایت کند، برای مثال، ورق تخت با الگوهای خاص درون‌صفحه‌ای، می‌تواند هنگام قرار گرفتن در آب و به دلیل تورم تفاضلی، به ساختار سه‌بعدی تا شود. در زمینه SPE یا پاک‌سازی محیط‌زیست، هدف از تغییر شکل، حرکت‌های شدید نیست، بلکه تغییرات ظریف و هدفمند است که عملکرد سامانه را بهبود می‌دهد، مانند تنظیم اندازه حفره‌ها، کنترل مسیرهای جریان یا فعال‌سازی آزادسازی گونه. برای نمونه، هندسه مارپیچی یا پیچ‌خورده، می‌تواند سطح تماس را افزایش دهد، بسته‌بندی فشرده‌تری در ستون‌های محدود فراهم کند یا بر جریان جهت‌دار در محیط‌های ریزسیالی اثر بگذارد. با

۳-۴ تلفیق عملکرد شیمیایی با طراحی ساختاری در پلیمرهای چاپ سه بعدی/چهاربعدی

شیمی پلیمر و روش‌های ساخت افزایشی در کنار یکدیگر، می‌توانند عملکرد پلیمرهای چاپ سه بعدی/چهاربعدی را در SPE بهبود دهند. اصلاح شیمیایی پلیمرها از طریق وارد کردن گروه‌های عاملی قطبی یا ناقطبی می‌تواند ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها، از جمله تمایل جذب، انتخاب‌پذیری و پایداری شیمیایی را به‌طور چشمگیری تغییر دهد. این اصلاحات، امکان طراحی سطوح پلیمری را به‌گونه‌ای فراهم می‌کند که برهم‌کنش مؤثرتری با گونه‌های هدف داشته باشند. در همین حال، ساخت افزایشی امکان تولید ساختارهایی با هندسه کنترل‌شده، سطح ویژه بالا و تراکم بیشتر جایگاه‌های فعال را فراهم می‌کند که همگی موجب افزایش بازده جذب می‌شوند. در بسیاری از موارد، پلیمرهای خالص، از استحکام مکانیکی و دقت ساختاری لازم برای چاپ سه بعدی پایدار برخوردار نیستند. با این حال، عامل‌داری یا هم‌پیش‌پاش با مونومرهای دیگر می‌تواند چاپ‌پذیری و عملکرد کلی این مواد را به میزان قابل‌توجهی بهبود دهد. بنابراین، ترکیب شیمی پلیمری هدفمند با ساخت افزایشی کارآمد، بستری مناسب برای توسعه جاذب‌های پیشرفته با عملکرد و استحکام ساختاری بالا فراهم می‌کند [۲۸].

۴ ویژگی‌های پلیمرهای چاپ سه بعدی/چهاربعدی در کاربردهای SPE و حذف آلاینده‌ها

پلیمرهای چاپ سه بعدی/چهاربعدی به دلیل انعطاف‌پذیری در طراحی و قابلیت تنظیم ساختار، مزیت‌های قابل‌توجهی در SPE و پاک‌سازی محیط‌زیست ارائه می‌کنند. یکی از مهم‌ترین مزیت‌های چاپ سه بعدی، توانایی تولید هندسه‌های سفارشی مانند داربست‌های مونولیتی یا چارچوب‌های شبکه‌ای با درشت‌تخلخل کنترل‌شده و معماری سطحی دقیق است. این ویژگی‌ها می‌توانند انتقال جرم را بهبود دهند، محدودیت‌های نفوذ را کاهش دهند و در نهایت، سینتیک جذب را ارتقا بخشند. این خصوصیات به‌ویژه در کاربردهای SPE اهمیت دارند، زیرا در این سامانه‌ها، لازم است میان ماده جاذب و گونه‌های هدف، مانند فلزات سنگین یا آلاینده‌های آلی پایدار، تماس مؤثر برقرار شود. افزون بر این، امکان طراحی دقیق مسیرهای جریان داخلی باعث بهینه‌سازی دینامیک سیال می‌شود که این موضوع در سامانه‌های استخراج کوچک‌مقیاس یا قابل استفاده مجدد اهمیت فراوانی دارد. با وجود این، همچنان به پژوهش‌های بیشتری نیاز است تا این مزیت‌های ساختاری با مواد فعال دارای انتخاب‌پذیری بالا و سازگاری زیست‌محیطی مناسب

که دارای آرایش تصادفی و فضاهای خالی بین‌ذره‌ای هستند، مونولیت‌ها یا شبکه‌های چاپ سه بعدی دارای ساختار شیاردار مشخص و کنترل‌شده‌اند. عوامل طراحی شامل تخلخل، توزیع اندازه حفره‌ها (از مجاری درشت تا ریزحفره‌ها)، سطح ویژه و طول مسیر انتقال جرم هستند. در سامانه‌های SPE، معمولاً سطح تماس بالا برای اتصال گونه‌ها و در عین حال افت فشار کم برای عبور مناسب جریان مطلوب است. یکی از روش‌ها، ساخت شبکه‌های متخلخل یا ساختارهای هیزم‌چینی است که در آن رشته‌ها به‌صورت متقاطع به هم متصل می‌شوند و شبکه‌ای از مجاری را تشکیل می‌دهند.

۳-۳ عامل‌داری و اصلاح پس از چاپ

بسیاری از پلیمرهای چاپ‌شده، مانند پلی(لاکتیک اسید) یا رزین‌های خالص، برای آن‌که بتوانند به‌عنوان جاذب‌های مؤثر عمل کنند، به وارد کردن گروه‌های عاملی نیاز دارند. برای این منظور، چندین روش وجود دارد: (الف) چاپ با استفاده از مونومرهای عاملی، مانند رزین‌های دارای گروه تیول یا پلیمرهای قالب‌گیری‌شده مولکولی؛ (ب) اصلاح شیمیایی پس از چاپ؛ (ج) بارگذاری مواد کامپوزیتی. اصلاحات پس از چاپ معمولاً به‌صورت تیمار ساختار چاپ‌شده با محلول‌های واکنشگر انجام می‌شود [۲۶]. ساختارهای پلی(لاکتیک اسید) چاپ‌شده سه بعدی نیز با استفاده از فرایندهای قلیایی یا آمونیاکی آمین‌دار شده‌اند تا گروه‌های آمینی به سطح آن‌ها افزوده شود. این اصلاحات، می‌توانند جذب رنگینه‌ها و فلزات سنگین را افزایش دهند. پوشش‌دهی سطح نیز یکی از روش‌های رایج محسوب می‌شود. عامل‌داری موفق، نیازمند کنترل دقیق شیمی سطح است تا پایداری و کارایی جاذب در چرخه‌های متعدد استخراج حفظ شود. میزان موفقیت در پیونددهی و پایداری گروه‌های عاملی، مانند گروه‌های آمینی یا کربوکسیلات، نقش مهمی در تضمین عملکرد بلندمدت ایفا می‌کند. همچنین، پایداری در شرایط کاری، از جمله pH، قدرت یونی و ترکیب شیمیایی محیط، اهمیت اساسی دارد. در مجموع، پژوهشگرانی که روی جاذب‌های پلیمری چاپ سه بعدی/چهاربعدی کار می‌کنند، باید با دقت انتخاب کنند که چه ماده‌ای را چاپ کنند و چگونه آن را چاپ کنند تا ویژگی‌های جاذب یا استخراج مورد نظر حاصل شود. توانایی ایجاد تخلخل و وارد کردن شیمی عاملی در همان مرحله طراحی، یکی از مهم‌ترین مزیت‌های چاپ سه بعدی به شمار می‌رود. افزون بر این، چاپ سه بعدی امکان تولید ساختارهایی را فراهم می‌کند که به‌راحتی با فناوری‌ها و تجهیزات موجود سازگار می‌شوند [۲۷].

می‌دهد. این پلیمرها، می‌توانند در پاسخ به محرک‌های خارجی، مانند pH، دما، رطوبت یا نور، تغییرات کنترل‌شده‌ای در شکل، ساختار یا ویژگی‌های شیمیایی خود ایجاد کنند. چنین موادی امکان ساخت سامانه‌های تطبیق‌پذیر را فراهم می‌کنند، به گونه‌ای که ساختارهای چاپ‌شده می‌توانند در طول زمان و بر اساس نیاز عملکردی تغییر شکل دهند یا بازآرایی شوند. این قابلیت قابلیت بالایی برای استفاده در بسترهای هوشمند جداسازی، از جمله SPE، ایجاد می‌کنند. ادغام این مواد در جاذب‌های چاپ‌شده می‌تواند پاسخ‌دهی به شرایط محیطی را بهبود دهد و امکان اتصال، آزادسازی یا احیای کنترل‌شده را در فرایندهای استخراج و پاک‌سازی فراهم کند. این پیشرفت‌ها برخی محدودیت‌های جاذب‌های سنتی SPE، مانند قابلیت استفاده مجدد محدود و سینتیک کند، را کاهش می‌دهند و در عین حال امکان طراحی سامانه‌های مقیاس‌پذیر را برای بافت‌های نمونه پیچیده فراهم می‌کنند. کاربرد پلیمرهای چاپ چهاربعدی در حذف آلاینده‌ها و پاک‌سازی محیط‌زیست، به ویژه برای حذف فلزات سنگین، رنگینه‌های آلی و ریزپلاستیک‌ها، نشان‌دهنده انعطاف‌پذیری بالای این سامانه‌های پلیمری است. افزون بر این، استفاده از پلیمرهای زیست‌پایه یا قابل بازیافت با اصول شیمی سبز هم‌خوانی دارد و می‌تواند مصرف انرژی و تولید پسماند را در فرایندهای استخراج کاهش دهد.

۶ ملاحظات زیست‌محیطی در کاربردهای SPE چاپ سه‌بعدی و چهاربعدی

تولید اجزای سامانه SPE با استفاده از چاپ سه‌بعدی و چهاربعدی پیامدهای زیست‌محیطی مهمی دارد، به ویژه در چارچوب روش‌های تجزیه‌ای پایدار. اگرچه ساخت افزایشی از نظر صرفه‌جویی در مواد و انعطاف‌پذیری طراحی مزیت‌هایی ارائه می‌دهد، اما اثرات زیست‌محیطی آن باید از نظر تولید پسماند، مصرف انرژی، تأمین مواد اولیه و مدیریت پایان عمر به دقت بررسی شود. یکی از چالش‌های اصلی، منشأ و ترکیب مواد چاپی است. بیشتر رشته‌های پلیمری و رزین‌های تجاری مورد استفاده در نمونه‌سازی SPE از منابع نفتی تولید می‌شوند که موجب افزایش انتشار گازهای گلخانه‌ای و وابستگی به منابع تجدیدناپذیر می‌شوند [۳۰]. پژوهشگران در سال‌های اخیر جایگزین‌های زیست‌پایه مانند پلی (اسید لاکتیک) و پلی(هیدروکسی آلکانوات) را بررسی کرده‌اند، زیرا این مواد، اثرات زیست‌محیطی کمتری دارند. این مواد از نظر زیست‌تخریب‌پذیری و کاهش ردپای کربنی مزیت دارند، اما کارایی آن‌ها در کاربردهای SPE قابل استفاده مجدد به دلیل

تلفیق شوند. پلیمرهای چاپ سه‌بعدی/چهاربعدی گروهی از مواد چندمنظوره هستند که می‌توان آن‌ها را به صورت هدفمند عامل‌دار کرد تا عملکردشان در SPE بهبود یابد. پلیمرهایی مانند پلی(اکریلونیتریل-کو-بوتادین-کو-استایرن)، پلی‌آمیدها و رزین‌های نوری را می‌توان با گروه‌های عاملی مختلف، مانند آمین، کربوکسیل و تیول، اصلاح کرد یا با موادی پیشرفته همچون نانولوله‌های کربنی، چارچوب‌های فلزی-آلی و مایعات یونی ترکیب کرد. این اصلاحات جایگاه‌های اتصال انتخاب‌پذیر ایجاد می‌کنند و از طریق برهم‌کنش‌های اختصاصی با گونه‌های هدف، ظرفیت جذب را افزایش می‌دهند. نکته مهم آن است که این سامانه‌های عامل‌دارشده، می‌توانند در بازه گسترده‌ای از pH و شرایط حلالی، پایداری شیمیایی خود را حفظ کنند و همین ویژگی کاربرد عملی آن‌ها را افزایش می‌دهد. افزون بر این، قالب‌گیری مولکولی، راهبرد مؤثری برای افزایش انتخاب‌پذیری در سامانه‌های SPE چاپ‌شده سه‌بعدی/چهاربعدی به شمار می‌رود. پلیمرهای قالب‌گیری‌شده مولکولی دارای حفره‌هایی اختصاصی هستند که از نظر شکل و ویژگی‌های عاملی، مکمل مولکول هدف طراحی می‌شوند. پلیمرهای چاپ سه‌بعدی/چهاربعدی همچنین با استفاده از مواد سازگار با محیط‌زیست و کاهش مصرف انرژی در فرایند ساخت و بهره‌برداری، به پایداری و صرفه‌جویی انرژی کمک می‌کنند. پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر، مانند پلی(هیدروکسی آلکانوات)، و رزین‌های قابل بازیافت می‌توانند میزان پسماند را کاهش دهند. مواد چهاربعدی پاسخ‌گو به نور خورشید نیز قادر هستند با استفاده از انرژی نور فعال شوند و نیاز به انرژی خارجی را کاهش دهند. افزون بر این، پلیمرهای خودتجزیه‌شونده پس از پایان مصرف می‌توانند تخریب شوند و با اصول شیمی سبز سازگار باشند [۲۹].

۵ پیشرفت‌های صورت‌گرفته در پلیمرهای چاپ سه‌بعدی / چهار بعدی

فناوری‌های چاپ سه‌بعدی و چهاربعدی، طراحی و تولید مواد پلیمری نوین را دگرگون کرده‌اند. این فناوری‌ها امکان طراحی بسیار دقیق ساختارهای جدید را برای کاربردهای SPE و حذف آلاینده‌ها فراهم می‌کنند. پژوهشگران از قابلیت برنامه‌ریزی چاپ سه‌بعدی برای طراحی ساختارهای پلیمری با سطح ویژه، شکل حفره و توزیع گروه‌های عاملی کنترل‌شده استفاده می‌کنند و این ویژگی‌ها می‌توانند بازده و انتخاب‌پذیری جذب را افزایش دهند. چاپ چهاربعدی توانایی‌های چاپ سه‌بعدی سنتی را با وارد کردن پلیمرهای پاسخ‌گو به محرک گسترش

ویژگی‌های پیشرفته لازم برای جذب انتخابی برخی آلاینده‌ها هستند. اگرچه ترکیب گروه‌های عاملی و نانومواد در ساختارهای چاپ شده سه بعدی بررسی شده است، اما این رویکرد معمولاً به مراحل پردازشی اضافی نیاز دارد که پیچیدگی و هزینه را افزایش می‌دهد. علاوه بر این، استحکام مکانیکی و پایداری شیمیایی پلیمرهای چاپ چهاربعدی در شرایط سخت محیطی، مانند شوری بالا یا pHهای بسیار اسیدی و بازی، هنوز به طور کامل مشخص نشده است و همین موضوع می‌تواند کاربرد آن‌ها را در مقیاس عملی محدود کند. یکی دیگر از چالش‌های مهم، محدودیت تفکیک پذیری برخی فناوری‌های چاپ سه بعدی است که می‌تواند مانع از ایجاد ساختارهای متخلخل پیچیده شود، ساختارهایی که برای دستیابی به بازده بالای جذب ضروری هستند. همچنین، اثرات زیست محیطی و پایداری مواد چاپ سه بعدی و چهاربعدی به موضوع مهمی تبدیل شده است. تولید پلیمرهای هوشمند پاسخ‌گو به محرک‌ها اغلب بر پایه مواد اولیه نفتی انجام می‌شود و این موضوع نگرانی‌هایی درباره پیامدهای زیست محیطی کاربرد آن‌ها در فناوری‌های سبز ایجاد می‌کند.

کاهش خواص مکانیکی یا شیمیایی در طی چرخه‌های متعدد جذب نیز، اغلب مانع بازایی و استفاده مجدد مؤثر این مواد می‌شود. در نهایت، ادغام این مواد در فرایندهای صنعتی در مقیاس بزرگ با هزینه‌های اولیه بالا و دسترسی محدود به فناوری‌های پیشرفته چاپ چهاربعدی با چالش روبه‌رو است. غلبه بر این مشکلات، نیازمند تلاش‌های میان‌رشته‌ای برای تولید مواد بادوام، مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست و همچنین توسعه فرایندهای چاپ پیشرفته مطابق با نیازهای صنعتی است. علاوه بر این، تولید تکرارپذیر تخلخل سلسله‌مراتبی، که یکی از عوامل کلیدی برای کنترل دقیق انتقال جرم است، همچنان دشوار باقی مانده است. اگرچه چاپ چهاربعدی جاذب‌های هوشمند امکان تنظیم پویا در فرایند SPE را فراهم می‌کند، اما کاربردهای عملی آن هنوز محدود است و بسیاری از عوامل عملکردی به طور کامل تعریف نشده‌اند. بیشتر پژوهش‌ها بر چارچوب‌های اثبات مفهوم تمرکز دارند و هنوز به توسعه سامانه‌های SPE کاملاً عملیاتی نرسیده‌اند.

مشکل دیگر، ناپایداری در سازوکارهای تحریک پذیری است؛ به طوری که تغییرات ناشی از محرک‌هایی مانند دما، pH یا رطوبت اغلب تکرارپذیری کافی ندارند، به ویژه در محیط‌های پیچیده‌ای که دارای نوسانات شدید دما، قدرت یونی و ترکیب آلی هستند. در نبود کنترل دقیق بر این سازوکارها، عملکردهای تطبیقی مانند باز و بسته شدن تخلخل یا جذب و رهایش

کاهش استحکام مکانیکی محدود است. عامل مهم دیگر در پایداری این فناوری، میزان انرژی مصرفی در فرایند چاپ است. روش‌هایی مانند تف‌جوشی لیزری انتخابی و مدل‌سازی رسوب ذوبی معمولاً به دماهای بالا نیاز دارند و همین موضوع مصرف انرژی را افزایش می‌دهد. در مقابل، روش‌هایی مانند پردازش نوری رقومی و نگارش مستقیم جوهر معمولاً انرژی کمتری مصرف می‌کنند و از این نظر برای ساخت ساختارهای جاذب سازگارتر با محیط زیست محسوب می‌شوند. بهینه‌سازی فرایند، شامل تنظیم ارتفاع لایه، سرعت چاپ و انتخاب ماده، می‌تواند مصرف انرژی را کاهش داده، بازده تولید را افزایش دهد [۲۳]. ساخت افزایشی اگرچه ذاتاً نسبت به روش‌های کاهشی پسماند کمتری تولید می‌کند، اما کاملاً بدون پسماند نیست. باقی‌مانده رزین، چاپ‌های ناموفق و ساختارهای نگه‌دارنده از منابع اصلی هدررفت مواد هستند. به کارگیری روش‌های بازیافت مواد، مانند صافش رزین یا بازفرآوری رشته‌های پلیمری، می‌تواند میزان پسماند را کاهش داده، به توسعه اقتصاد چرخه‌ای در حوزه SPE کمک کند. برخی مواد گرمانرم مانند پلی (اکریلونیتریل-کو-بوتادین-کو-استایرن) و پلی اتیلن ترفتالات-گلیکول قابلیت بازیافت دارند، اما در عمل این فرایند به دلیل محدودیت زیرساخت‌ها و آلودگی مواد، به طور کامل اجرا نمی‌شود. پلیمرهای زیست تخریب پذیر مزیت تجزیه طبیعی دارند، اما برای تجزیه کامل معمولاً به شرایط ویژه کمپوست نیاز دارند و این موضوع اثرات زیست محیطی آن‌ها را در دفع غیرکنترل شده کاهش می‌دهد. بنابراین استفاده از مواد زیست پایه، روش‌های چاپ کم مصرف و فناوری‌های بازیافت مؤثر برای افزایش پایداری زیست محیطی سامانه‌های SPE چاپ شده سه بعدی و چهاربعدی ضروری است [۲۳]. در نهایت، نبود ارزیابی‌های جامع چرخه عمر و مطالعات مقایسه‌ای کمی بین SPE چاپی و روش‌های سنتی، باعث شده است نتیجه‌گیری قطعی درباره برتری زیست محیطی این فناوری‌ها همچنان با عدم قطعیت همراه باشد.

۷ چالش‌ها و مسیرهای آینده

با وجود آن‌که مواد پلیمری چاپ شده سه بعدی و چهاربعدی ظرفیت بالایی برای تحول در کاربردهای SPE و حذف آلاینده‌ها دارند، همچنان چندین چالش اساسی در مسیر توسعه آن‌ها وجود دارد. یکی از مهم‌ترین مشکلات، محدود بودن طیف مواد قابل استفاده است. بیشتر پلیمرهای موجود در بازار چاپ سه بعدی، از جمله پلی (اسید لاکتیک)، پلی (اکریلونیتریل-کو-بوتادین-کو-استایرن) و پلی اتیلن ترفتالات-گلیکول، فاقد

کنترل شده در چرخه‌های متعدد به درستی قابل اطمینان نیستند و همین موضوع کاربرد عملی را محدود می‌کند. همچنین، عواملی مانند رسوب‌گذاری، رشد زیستی و تغییرات جریان می‌توانند عملکرد سامانه‌های تحریک‌پذیر را مختل کرده و آن‌ها را غیرقابل پیش‌بینی کنند. علاوه بر این، بسیاری از مطالعات موجود هنوز داده‌های کمی کافی مانند طول عمر چرخه‌ای، زمان پاسخ یا خستگی عملکردی در شرایط واقعی محیطی ارائه نمی‌دهند.

پژوهش‌های آینده در حوزه پلیمرهای چاپ سه‌بعدی و چهاربعدی برای SPE و حذف آلاینده‌ها باید بر نوآوری در مواد و بهبود عملکرد متمرکز شوند. توسعه پلیمرهای زیست‌پایه و زیست‌تخریب‌پذیر می‌تواند دامنه مواد قابل استفاده را گسترش دهد و هم‌زمان به کاهش اثرات زیست‌محیطی کمک کند. پیشرفت در فناوری‌های چاپ افزایشی مانند پردازش نوری رقومی، استریولیتوگرافی و نگارش مستقیم جوهر می‌تواند دقت ساخت را افزایش داده، امکان تولید ساختارهای متخلخل سلسله‌مراتبی مناسب برای انتقال جرم را فراهم کند. استفاده از یادگیری ماشین و هوش مصنوعی نیز می‌تواند به طراحی مواد پیشرفته SPE کمک کند، زیرا این روش‌ها امکان پیش‌بینی فرمول‌بندی‌های بهینه، هدایت مسیرهای عاملی‌سازی و بهینه‌سازی پارامترهای چاپ را فراهم می‌کنند تا تخلخل، شیمی سطح و خواص مکانیکی مطلوب حاصل شود. این ابزارها موجب کاهش آزمون و خطای تجربی شده و روند نوآوری در ساخت جاذب‌های پلیمری را تسریع می‌کنند.

برای عملیاتی‌سازی سامانه‌های SPE چاپ چهاربعدی، پژوهش‌های آینده باید بر طراحی مقاوم، استفاده از حسگرهای بازخوردی، تضمین پایداری ساختاری و دستیابی به پاسخ‌پذیری یکنواخت مواد تمرکز کنند. همچنین لازم است روش‌های آزمون استاندارد شامل ارزیابی تکرارپذیری تحریک در نمونه‌های شبیه‌سازی شده، اندازه‌گیری تغییر ظرفیت جذب در چرخه‌های متعدد و سنجش تخریب مکانیکی و شیمیایی تدوین شود. در کنار این موارد، توسعه مقیاس‌پذیری فناوری چاپ سه‌بعدی و چهاربعدی، مانند ساخت چاپگرهای بزرگ‌مقیاس و سامانه‌های تولید پیوسته خودکار، برای کاربردهای صنعتی ضروری است. در نهایت، لازم است قابلیت تطبیق این مواد تنها به حذف آلاینده‌ها محدود نشود، بلکه برای کاربردهای دیگری مانند دارورسانی، کاتالیز و ذخیره‌سازی انرژی نیز توسعه یابد.

۸ نتیجه‌گیری

این مرور جامع، مواد نوین چاپ سه‌بعدی و چهاربعدی را به عنوان

علوم محیطی ایجاد می‌کنند. توانایی آن‌ها در ترکیب ساختار مهندسی‌شده، عملکرد شیمیایی هدفمند و رفتار دینامیکی، آن‌ها را به گزینه‌ای پیشرو برای توسعه راهکارهای پایدار در حوزه استخراج و پالایش محیطی تبدیل می‌کند.

مراجع

- Conti M, Dimartino S. Materials for 3D Printing of chromatographic Stationary Phases. *TrAC Trends Anal. Chem.*, 192, 118301, **2025**.
- Javaid M, Haleem A, Singh RP, Suman R. 3D Printing Applications for Healthcare Research and Development. *Glob. Heal. J.*, 6, 217–26, **2022**.
- Bodaghi M, Wang L, Zhang F, Liu Y, Leng J, Xing R, Dickey MD, Vanaei S, Elahinia M, Hoa S Van, others. 4D Printing Roadmap. *Smart Mater. Struct.*, 33, 113501, **2024**.
- Sajjad R, Chauhdary ST, Anwar MT, Zahid A, Khosa AA, Imran M, Sajjad MH. A Review of 4D Printing-Technologies, Shape Shifting, Smart Polymer Based Materials, and Biomedical Applications. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, 7, 20–36, **2024**.
- Chen J, Virrueta C, Zhang S, Mao C, Wang J. 4D Printing: the Spotlight for 3D Printed smart Materials. *Mater. Today*, 77, 66–91, **2024**.
- Khalid MY, Arif ZU, Noroozi R, Zolfagharian A, Bodaghi M. 4D Printing of Shape Memory Polymer Composites: A Review on Fabrication Techniques, Applications, and Future Perspectives. *J. Manuf. Process.*, 81, 759–97, **2022**.
- Mohammadi M, Kouzani AZ, Bodaghi M, Xiang Y, Zolfagharian A. 3D-Printed Phase-Change Artificial Muscles with Autonomous Vibration Control. *Adv. Mater. Technol.*, 8, 2300199, **2023**.
- Chiappone A, Roppolo I, Scavino E, Mogli G, Pirri CF, Stassi S. Three-dimensional Printing of Triboelectric Nanogenerators by Digital Light Processing Technique for Mechanical Energy Harvesting. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 15, 53974–83, **2023**.
- Hosseini SB, Ghani M, Raoof JB. Recent Progress in Solid-and Liquid-Phase Microextraction Methods for the Extraction and Quantification of Current-Use Pesticides. *Adv. Sample Prep.*, 100215, **2025**.
- Jin H-F, Shi Y, Cao J. Recent Advances and Applications of Novel Advanced Materials in Solid-Phase Microextraction for Natural Products. *TrAC Trends Anal. Chem.*, 178, 117858, **2024**.
- Hassan AM, Kelani KM, Hegazy MA, Nadim AH, Tantawy MA. A Probe of New Molecularly Imprinted Solid-Phase Extraction Coupled with HPLC-DAD and Atomic Absorption Spectrophotometry for Quantification of Tetracycline HCl, Metronidazole and Bismuth Subcitrate in Combination with their Official Impurities: Application. *J. Chromatogr. B*, 1234, 124032, **2024**.
- Salamat Q, Tatardar F, Moradi R, Soylak M. Recent Advancement and Prospects of Novel Nanomaterial-Based Solid-Phase Extraction (SPE) Techniques. *Anal. Lett.*, 58, 943–83, **2025**.
- Sobiech M, Luliński P. Molecularly Imprinted Solid Phase Extraction-Recent Strategies, Future Prospects and Forthcoming Challenges in Complex Sample Pretreatment Process. *TrAC Trends Anal. Chem.*, 174, 117695, **2024**.
- Wang L, Pumera M. Recent Advances of 3D Printing in Analytical Chemistry: Focus on Microfluidic, Separation, and Extraction Devices. *TrAC Trends Anal. Chem.*, 135, 116151, **2021**.
- Ding A, Tang F, Alsberg E. 4D Printing: a Comprehensive Review of Technologies, Materials, Stimuli, Design, and Emerging Applications. *Chem. Rev.*, 125, 3663–771, **2025**.
- Rahmatabadi D, Khajepour M, Bayati A, Mirasadi K, Yousefi MA, Shegeft A, Ghasemi I, Baniassadi M, Abrinia K, Bodaghi M, Others. Advancing Sustainable Shape Memory Polymers Through 4D Printing of Polylactic Acid-Polybutylene Adipate Terephthalate Blends. *Eur. Polym. J.*, 216, 113289, **2024**.
- Hull CW. Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects by Stereolithography. United States Patent, Appl., No. 638905, Filed, **1984**.
- Ahmed KS, Ibad H, Suchal ZA, Gosain AK. Implementation of 3D Printing and Computer-Aided Design And Manufacturing (CAD/CAM) in Craniofacial Reconstruction. *J. Craniofac. Surg.*, 33, 1714–9, **2022**.
- Prabhakar MM, Saravanan AK, Lenin AH, Mayandi K, Ramalingam PS, et. al. A short Review on 3D Printing Methods, Process Parameters and Materials. *Mater. Today Proc.*, 45, 6108–14, **2021**.
- Zhang J, Chen D-R, Chen S-C. A Review of Emission Characteristics and Control Strategies for Particles Emitted from 3D Fused Deposition Modeling (FDM) Printing. *Build. Environ.*, 221, 109348, **2022**.
- Anthony Dicks J, Woolard C. Thiol-X Chemistry: A Skeleton Key Unlocking Advanced Polymers in Additive Manufacturing. *Macromol. Mater. Eng.*, 310, 2400445, **2025**.
- Liu L, Sun Y, Kleinmeyer Z, Habil G, Yang Q, Zhao L, Rosso D. Microplastics Separation Using Stainless Steel Mini-Hydrocyclones Fabricated with Additive Manufacturing. *Sci. Total Environ.*, 840, 156697, **2022**.
- Ahmed HEH, Soylak M. 3D and 4D Printed Polymers for Solid Phase Extraction and Pollutant Removal Applications.

TrAC Trends Anal. Chem., 118466, **2025**.

24. Abdullah KK, Molnár K. Current Trends and Future Prospects of Integrating Electrospinning with 3D Printing Techniques for Mimicking Bone Extracellular Matrix Scaffolds. *J. Polym. Sci.*, 63, 1481–504, **2025**.

25. Molavi H, Mirzaei K, Barjasteh M, Rahnamaee SY, Saeedi S, Hassanpouryouzband A, Rezakazemi M. 3D-Printed MOF Monoliths: Fabrication Strategies and Environmental Applications. *Nano-Micro Lett.*, 16, 272, **2024**.

26. Keitel B, Batista AD, Schimana S, Mizaikoff B, Dinc M. Emulsion-free 3D Printing of Inherently Porous Molecularly Imprinted Polymers with Tailored Macroscopic Geometries. *ACS Appl. Polym. Mater.*, 6, 3690–5, **2024**.

27. Mahmood A, Perveen F, Chen S, Akram T, Irfan A. Polymer Composites in 3D/4D Printing: Materials, Advances, and

Prospects. *Molecules*, 29, 319, **2024**.

28. Saleh Alghamdi S, John S, Roy Choudhury N, Dutta NK. Additive Manufacturing of Polymer Materials: Progress, Promise and Challenges. *Polymers (Basel)*, 13, 753, **2021**.

29. Barzallo D, Palacio E, March J, Ferrer L. 3D Printed Device Coated with Solid-Phase Extraction Resin for the On-Site Extraction of Seven Sulfonamides from Environmental Water Samples Preceding HPLC-DAD Analysis. *Microchem. J.*, 190, 108609, **2023**.

30. Ameta KL, Solanki VS, Singh V, Devi AP, Chundawat RS, Haque S. Critical Appraisal and Systematic Review of 3D & 4D Printing in Sustainable and Environment-Friendly Smart Manufacturing Technologies. *Sustain. Mater. Technol.*, 34, e00481, **2022**.