



فصلنامه علمی-ترویجی فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی-ترویجی، سال هشتم، شماره ۱
شماره پیاپی ۲۹، بهار ۱۴۰۲، بها، ۴۰۰۰۰۰ ریال
Iran Polymer Technology; Research and Development



شناسنامه:

فهرست مطالب:

صاحب امتیاز:

انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

مدیر مسئول:

دکتر مهرداد کوكبی

سردبیر:

دکتر محمدرضا مقبلی

دبیر اجرایی:

مهندس سیده آرزو میرقاسمی

ویراستار:

دکتر زهره دلجوی کجباد

نشانی دفتر نشریه:

تهران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

تلفن و دورنگار: ۴۴۷۸۷۰۶۰

پست الکترونیکی: irdpt.ips@gmail.com

پایگاه اینترنتی: www.irdpt.ir

چاپ و صحافی:

کانون تبلیغات معاصر

مقالات علمی

مروری بر فناوری‌های غشایی در حال ظهور و ... ۵

فرزاد مهرجو، محمدصابر باغخانی پور، امیر علم

کاربرد زیست‌نانو کامپوزیت‌ها در بسته‌بندی مواد غذایی ... ۲۱

فاطمه ساوجبلاغی، مهشید معروف‌خانی

کاربرد هیدروژل‌های نانو کامپوزیتی مبتنی بر ... ۳۳

محمدحسین کریمی، مجید عبدوس، محمدرضا کلایی، امید مرادی

الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده ... ۴۳

مبینا رازانی، مارال قهرمانی

مروری بر روش‌های تعیین تنش تماسی در ... ۵۷

رسول محسن‌زاده

بررسی دو فرایند مهم فناوری هیدروژن‌زدایی پروپان ... ۶۳

محمد مهدی برجسته، حسین زمانی

تبلیغات

۷۵

دارای مجوز رسمی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

مسئولیت صحت مطالب بر عهده نگارنده است.

اعضای هیئت تحریریه

شروین احمدی

دانشیار 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

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

فاطمه رفیع منزلت

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

احمد رضائی

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

دانشیار دانشگاه تربیت مدرس
Ebrahimn@modares.ac.ir

فاطمه گوهر بی

دانشیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Goharpey@aut.ac.ir

محمد رضا مقبلی

استاد دانشگاه علم و صنعت
Mr_moghbali@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 ابتدای سال جدید ضمن تبریک سال نو و آرزوی سلامتی و موفقیت روزافزون برای همه شما بزرگواران و عزیزان در جامعه دانشگاهی و صنعتی کشور، لازم می‌داند گزارشی از آمار مقالات فصل‌نامه علمی-ترویجی "پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران" طی ۷ سال گذشته، به علاقه‌مندان این مجله با هدف دریافت نظرات هدایت بخش و منتقدانه آنان ارائه نماید.

مطابق جدول ذیل در طی ۷ سال گذشته، از مجموع ۳۷۲ مقاله دریافت شده، ۲۰۰ مقاله پذیرفته شده (حدود ۵۴ درصد)، ۱۳۲ مقاله عدم پذیرش (۳۵ درصد) و ۴۰ مقاله مرجوع (۱۱ درصد) شده است. نرخ پذیرش مقالات در محدوده ۴۷ تا ۶۶ درصد متغیر بوده است. علل عمده عدم پذیرش‌ها، اول صبغه علمی پژوهشی بودن برخی مقالات بوده است که با حفظ 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 پیشرفت سریع موضوعات علمی جذاب و عدم بهره‌گیری از مراجع روزآمد در نگارش و تدوین مقالات.

میزان بازدید و مشاهده چکیده مقالات طی سال ۱۴۰۱، ۱۷۳۸۳ و دریافت فایل مقالات ۳۸۵۲ از طریق سایت نشریه بوده است.

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
تعداد کل	۳۷۲	۲۰۰ (۵۴)	۱۳۲	۴۰

جا دارد از همه شما بزرگواران که نتیجه مطالعات خود را به صورت مقالات علمی-ترویجی با کیفیت مطلوب به دبیرخانه ارسال می‌کنید، همچنین از تلاش‌های بی‌شائبه اعضای دبیرخانه نشریه، ویراستار ارجمند و سایر دست‌اندرکاران فصل‌نامه تشکر و قدردانی نمایم و با یاری باریتعالی و حمایت‌های روزافزون شما عزیزان شاهد شکوفایی هر چه بیشتر این فصل‌نامه باشیم.

راهبرد فصل‌نامه در سال هفتم کماکان حفظ صبغه علمی-ترویجی خود و استقبال از مقالات کیفی اساتید، دانشجویان، پژوهشگران و به ویژه صنعتگران کشور در موضوعات متنوع پلیمری، متمرکز بر آخرین دست آوردها و طرح چالش‌های جدید است.

با آرزوی توفیق الهی
دبیرخانه مجله

مروری بر فناوری‌های غشایی در حال ظهور و پیشرفته برای تصفیه پساب

فرزاد مهرجو*، محمدصابر باغخانی پور، امیر علم

تهران، دانشگاه علم و صنعت، مرکز پژوهش و فناوری علم و توسعه

چکیده ...

در طی سال‌ها، فرایندهای متداول تصفیه پساب تا حدودی در تصفیه پساب‌ها برای نقاط تخلیه موفق بوده‌اند. توسعه در فرایندهای تصفیه پساب برای قابل استفاده کردن مجدد پساب تصفیه شده در مصارف صنعتی، کشاورزی و خانگی ضروری است. فناوری غشایی به عنوان فناوری ایده آل برای تصفیه پساب و جریان‌های مختلف پساب ظهور کرده است. فناوری غشایی یکی از به‌روزترین پیشرفت‌هایی است که در کاهش بنیادی ناخالصی‌ها به سطوح موردنظر موفق بوده است. علی‌رغم داشتن موانع خاص، زیست‌راکتورهای غشایی (Membrane Bioreactors) برای تصفیه زیستی پساب مزایای زیادی نسبت به تصفیه معمولی دارند. این مقاله مروری، تمام جنبه‌های فناوری غشایی را که به‌طور گسترده در فرایندهای تصفیه پساب مورد استفاده قرار گرفته بررسی کرده است. و جنبه‌های اصلی فناوری غشا. طبقه‌بندی فرایندهای فناوری غشایی مطابق با فشار، غلظت، الکتریکی و حرارتی، کاربرد آن در فرایندهای مختلف صنایع، مزایا، معایب و افق آتی آن را پوشش داده است.

واژه‌های کلیدی:

فرایند زیستی،
زیست‌راکتور غشایی،
فناوری غشا،
تصفیه پساب

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Elmotosee@iust.ac.ir

۱ مقدمه

مصرف آب در چند دهه اخیر به دلیل صنعتی شدن سریع، شهرنشینی و انفجار جمعیت به طور قابل توجهی افزایش یافته است. کمبود آب شیرین منجر به توسعه فنون جدید تصفیه شده است [۱]. صنایع مختلف پساب‌های خود را مستقیماً به محیط زیست تخلیه می‌کنند که اثرات نامطلوبی بر تنوع زیستی و اکوسامانه آبی دارند. آلاینده‌های پسماندی خطرناک که هر روز منتشر می‌شوند، چالشی برای حفظ محیط زیست هستند. هر روز تَن‌ها زباله جامد و مایع در سراسر جهان تولید می‌شود [۲]. با رشد روزافزون جمعیت و کاهش مکان‌های دفن پسماند، مدیریت دفع آلاینده‌ها موضوعی جدی است. در حال حاضر پیشرفت‌های فنی زیادی برای بررسی محدودیت‌ها انجام شده، اما هنوز راه زیادی در پیش است. هوا، خاک و آب در حال حاضر عواقب آن را برای مدت قابل توجهی متحمل شده است. پساب‌های سمی تولیدشده به‌طور عمده بر اکسیژن‌خواهی شیمیایی (Chemical Oxygen Demand) و اکسیژن‌خواهی بیوشیمیایی (Biochemical Oxygen Demand)، جامدات معلق و محلول، کروم، مواد فعال در سطح (Surfactants) و سایر سمیت‌های مخازن آبی که در آن تخلیه می‌شوند، تأثیر می‌گذارد [۳]. بنابراین، این پساب‌ها باید به‌طور مؤثر تصفیه شوند تا از محیط زیست، آبزیان و انسان در برابر مسمومیت محافظت شود. توسعه غشاها در دهه ۱۹۶۰ شروع شد، زمانی که اولین کارخانه‌های نمک‌زدایی آب بر اساس فناوری اسمز معکوس (Reverse Osmosis) طراحی شدند. این فناوری یکی از روش‌های پذیرفته‌شده و مقرون به‌صرفه برای تصفیه پساب بود. با توجه به کاربردهای متنوع آن در بخش‌های مختلف، آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده آمریکا (United States Environmental Protection Agency) آن را به‌عنوان «بهترین فناوری موجود» شناخته بود. از مزایای فرایندهای غشایی می‌توان به مصرف انرژی کم، جداسازی مداوم و مقیاس‌پذیری آسان اشاره کرد [۴]. بسته به مواد تشکیل‌دهنده، غشاها می‌توانند آلی یا معدنی باشند. پلیمر آلی مصنوعی از غشاهای آلی برای فرایندهای جداسازی فشار-محور استفاده می‌کند. این پلیمرها شامل پلی‌اتیلن (Polyethylene)، پلی-تترافلوراتیلن (Polytetrafluorethylene)، پلی‌پروپیلن (Polypropylene) و استات سلولز (Cellulose Acetate) هستند. غشاهای ریزصافش (Microfiltration)، فراصافش (Ultrafiltration) و نانوصافش (Nanofiltration) از طیف گسترده‌ای از مواد مانند پلی‌پروپیلن (Polypropylene)، پلی‌وینیل دی‌فلوراید (Polyvinyl Difluoride)،

پلی‌سولفون (Polysulfone)، پلی‌اترسولفون (Polyethersulfone) و استات سلولز (CA) ساخته می‌شوند. همه این مواد غشایی ویژگی‌های بسیار متفاوتی دارند که برای صافش انواع مختلف آلاینده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. لذا در این مقاله مروری به بررسی این فناوری‌های غشایی و خصوصیات آن‌ها برای تصفیه پساب پرداخته شده است.

۲ فرایندهای جداسازی غشا

فرایندهای جداسازی غشایی شامل جداسازی گونه‌های شیمیایی از طریق حالت میانی غشایی با تفاوت در سرعت انتقال است. این نرخ انتقال به نیروی محرک، تحرک و تمرکز اجزای جداگانه در داخل حالت بستگی دارد. اندازه مولکولی املاح، ساختار شکل‌شناسی غشا و میل ترکیبی شیمیایی، عوامل کلیدی برای جداسازی مؤثر اجزای شیمیایی هستند. کارایی جداسازی غشاها به انواع و مازول آن بستگی دارد [۵]. غشاها معمولاً به‌عنوان غشاهای همسان‌گرد و ناهمسان‌گرد، آلی و معدنی، متخلخل و غیرمتخلخل و غشاهای کامپوزیتی طبقه‌بندی می‌شوند که در شکل ۱ نشان داده شده است.

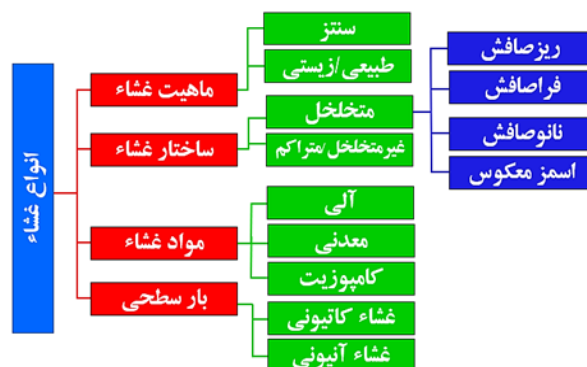
اصل فناوری غشا مبتنی بر اجازه انتخابی اجزای خاص برای عبور از غشا و در عین حال مسدود کردن عبور سایرین است. برای تسهیل این فرایند معمولاً نیروی محرک خارجی مورد نیاز است. برای درک آسان این موضوع، فرایند غشا بر اساس نوع نیروی محرک اعمال‌شده برای جداسازی اجزا در پساب طبقه‌بندی می‌شود. نوع متنوعی از نیروی محرک که تقسیم املاح را آغاز می‌کند شامل اختلاف فشار (ریزصافش (MF)، فراصافش (UF)، نانوصافش (NF) و اسمز معکوس (RO))، اختلاف غلظت در سراسر غشا که باعث انتشار یک گونه بین دو محلول می‌شود (دیالیز) و کاربرد میدانی بالقوه غشای تبادل یونی (Ion Exchange Membrane) که مهاجرت یون‌ها را در سراسر غشا آغاز می‌کند (دستگاه‌های الکترودیالیز و الکتروشیمیایی) [۶].

جدای از فنون مختلف جداسازی غشا، فناوری‌های ترکیبی و یکپارچه جدیدی نیز در زمان‌های اخیر توسعه یافته‌اند. تمام غشاهای سلولزی یا غیرسلولزی که برای تصفیه آب شهری مورد استفاده قرار می‌گیرند، از پلیمرهای آلی مصنوعی تهیه می‌شوند. غشاهای ریزصافش (MF)، فراصافش (UF) از طیف گسترده‌ای از مواد مانند پلی‌پروپیلن (PP)، پلی‌وینیل دی‌فلوراید (PVDF)، پلی‌سولفون (PS)، پلی‌اترسولفون (PES) و استات سلولز (CA) ساخته می‌شوند. مواد مختلف مورد استفاده برای ساخت غشا دارای خواص متفاوت و pH متمایز، بار سطحی و آب‌گریز هستند. کاربرد کلی غشا تا حد زیادی تحت تأثیر ویژگی مواد

جداسازی غشایی براساس فشار، غلظت، الکتریک و دما طبقه‌بندی می‌شوند. (جدول ۱) [۷].

۲-۱ فرایند جداسازی غشایی فشار-محور

فرایندهای غشایی فشار-محور رایج‌ترین فناوری مورد استفاده برای تصفیه پساب هستند. این فناوری برای تغلیظ مجدد محلول رقیق بر اساس اعمال فشار برای جداسازی حالت‌های نفوذ و احتباس استفاده می‌شود. حالت تراوا در مقایسه با محلول نگه‌دارنده و خوراک دارای مقدار املاح کم است. فشار اعمال شده هزینه عملیاتی سامانه را تعیین می‌کند.



شکل ۱ نمودار دسته‌های مختلف غشای مورد استفاده در صنایع برای تصفیه پساب (طبقه‌بندی بر اساس ماهیت، ساختار، مواد و بار سطحی غشا).

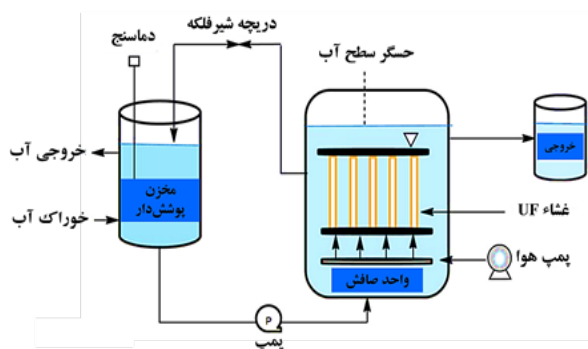
۲-۱-۱ ریزصافش (MF)

ریزصافش (MF) فرایند جداسازی فیزیکی حاوی غشاهای متخلخل است. این ماده جامدات محلول، کدورت و ریزموجودات را با عملکرد غربال بر اساس اندازه منافذ غشا

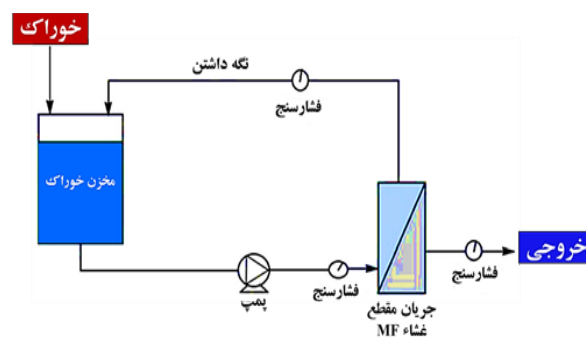
غشایی است. برای دستیابی به جداسازی مطلوب از طریق فنون جداسازی مبتنی بر غشا، انتخاب فرایندی مناسب با نیروی محرک، اندازه، شکل و غشا مناسب مورد نیاز است. فرایندهای

جدول ۱ طبقه‌بندی روش‌های جداسازی غشا.

مرجع	کاربرد	اساس جداسازی	فشار	اندازه منفذ	نوع غشا	فرایند جداسازی غشا	فرایندهای جداسازی
[۸]	صنایع غذایی و دارویی، تصفیه آب	غربال کردن	۰/۲-۱ اتمسفر	۰/۱۰-۰۵ میکرومتر	متخلخل	MF	فشار-محور
[۹]	صنایع نساجی، غذایی، دارویی، لبنیات، تصفیه آب	غربال کردن	۱۰-۱ اتمسفر	۱۰۰-۱ نانومتر	متخلخل	UF	
[۱۰]	نمک‌زدایی آب شور، تصفیه فاضلاب	انتشار-محلول	۲۵-۱۰ اتمسفر	۰/۱۰۰-۱ نانومتر	متخلخل	NF	
[۱۱]	نمک‌زدایی آب شور و دریا	انتشار-محلول	۸۰-۱۵ اتمسفر	کمتر از ۲ نانومتر	متخلخل	RO	
[۱۲]	بازیابی هیدروژن، هلیوم	انتشار-محلول	اختلاف فشار بخار (۱-۰/۰۰۱ اتمسفر)	-	غیرمتخلخل	تراوش تبخیری (Pervaporation)	غلظت-محور
[۱۳]	حذف اجزای آلی از آب	انتشار/ محلول (غشاهای غیرمتخلخل) جریان ناسن (غشاهای متخلخل)	اختلاف فشار جزئی	کمتر از ۱ میکرومتر	متخلخل/ غیرمتخلخل	جداسازی گاز	
[۱۴]	نمک‌زدایی آب دریا، جداسازی اسیدهای آمینه	عملکرد حذف دونان	اختلاف پتانسیل الکتریکی	-	متخلخل/ غیرمتخلخل	الکترو دیالیز	الکتریک-محور
[۱۵]	نمک‌زدایی آب دریا، صنعت نیمه هادی	تعادل بخار-مایع	اختلاف فشار بخار	۰/۱-۲ میکرومتر	-	تقطیر غشایی	دما-محور



شکل ۳ نمودار فرایند فراصافش (UF) [۱۷].



شکل ۲ نمودار فرایند ریزصافش (MF) [۱۶].

مواد غذایی و غیره کاربرد دارد. فراصافش (UF) همچنین برای محافظت از غشای اسمز معکوس (RO) و به عنوان پیش تصفیه در اسمز معکوس (RO) استفاده می شود [۹]. در شکل ۳ نمودار فرایند فراصافش (UF) نشان داده شده است.

۲-۱-۳ نانوصافش (NF)

غشای نانوصافش (NF) اولین بار در اواخر دهه ۱۹۸۰ معرفی شد و خواصی بین غشای اسمز معکوس (RO) و فراصافش (UF) قرار دارد [۱۸]. در این فرایند، فشار هیدرواستاتیک برای انتقال مخلوط مولکولی به سطح غشا اعمال می شود. حلال و برخی املاح با وزن مولکولی کم در غشا نفوذ می کنند، در حالی که سایر اجزا باقی می ماند. حذف یون‌هایی که به شدت به فشار اسمزی می افزایند و در نتیجه به فشارهای عملیاتی کمتری نیاز دارند، کافی است. آب‌های بسیار آلوده قبل از نانوصافش (NF) نیاز به پیش تصفیه موفقیت آمیز دارند، اگرچه بخش‌های محلول نمی توانند توسط آن حذف شوند. کلر آزاد موجود در آب خوراک روی غشاها تأثیر می گذارد. غشای نانوصافش (NF) برای کاربردهای لبنی، پزشکی و تصفیه پساب و نمک زدایی استفاده می شود. این غشا همچنین برای نرم کردن آب و حذف محصولات جانبی از آب‌های سطحی و زیرزمینی شیرین مورد استفاده قرار می گیرد. غشاها مورد استفاده برای نانوصافش (NF) از ترکیبات استات سلولز (CA) یا کامپوزیت‌های پلی آمید (PA) تشکیل شده‌اند، یا می توانند شکل‌های اصلاح شده غشاهای فراصافش (UF) مانند پلی سولفون (PS) سولفون شده باشند [۱۰]. نمودار فرایند نانوصافش (NF) در شکل ۴ نشان داده شده است.

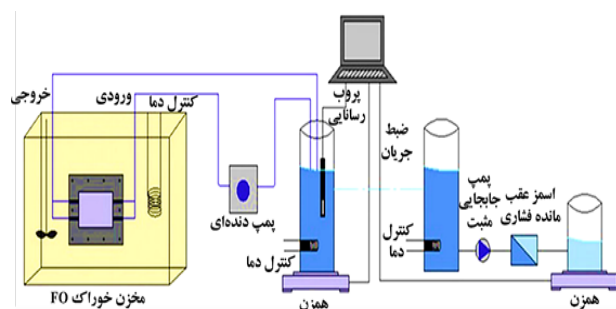
۲-۱-۴ اسمز معکوس (RO)

اسمز معکوس (RO) روش مبتنی بر فشار است که برای از بین بردن مواد محلول و ذرات کوچک تر استفاده می شود و

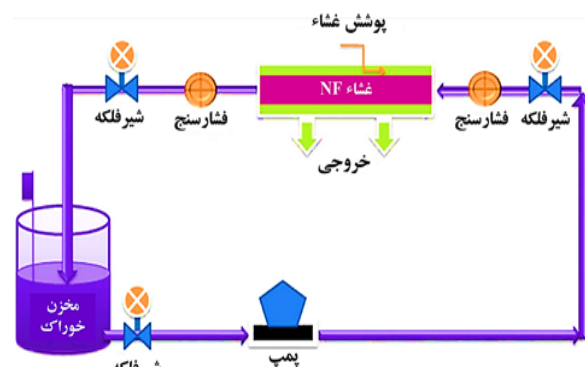
حذف می کند. اگر اندازه ذرات بزرگ‌تر از اندازه منافذ غشاها ($0.1-0.2$ میکرومتر) باشد، می توان آن‌ها را به طور کامل حذف کرد، در حالی که کوچک‌تر از منافذ غشاها تا حدی حذف می شوند. این فرایند پیش تصفیه برای فراصافش (UF) و پس تصفیه برای صافش دانه‌ای در جهت کاهش رسوب است. در ریزصافش (MF)، مواد غشایی می تواند آلی یا معدنی باشد. غشاهای آلی از انواع مختلفی از پلیمرها مانند پلی وینیلیدین فلورید (PVDF)، پلی آمید (Polyamide)، پلی سولفون (PS)، سلولز استات (CA) و غیره تشکیل شده‌اند، در حالی که غشاهای معدنی از آلومینا متخلخل و فلزات تشکیل شده‌اند. برای جداسازی تعلیقی‌ها و امولسیون‌ها مناسب است و می تواند تا حدود ۴۰ درصد آلی را حفظ کند. این روش صافش‌ها عمدتاً رسوبات، جلبک‌ها، تک‌یاخته‌ها و باکتری‌ها را حذف می کنند، در حالی که آب (H_2O)، یون‌های تک‌ظرفیتی مانند Na^+ ، Cl^- ، مواد محلول یا آلی، کلوئیدها و ویروس‌های کوچک می توانند از صافش عبور کنند [۲]. نمودار فرایند ریزصافش (MF) در شکل ۲ نشان داده شده است.

۲-۱-۲ فراصافش (UF)

غشاهای فراصافش (UF) صافی آب کم انرژی بسیار محبوبی هستند و در از بین بردن ریزموجودات بیماری‌زا، درشت‌مولکول‌ها و مواد معلق مفید هستند. این غشاها دارای اندازه منافذ تا حدود 0.1 میکرومتر در ابعاد هستند. با این حال، معایب آن شامل عدم توانایی در حذف برخی از آلاینده‌های معدنی محلول از آب و تمیز کردن مکرر برای اطمینان از جریان فشار مناسب آب هستند. برای جداسازی ذرات، فشار یا گرادیان غلظت از طریق غشاها مورد نیاز است. این غشاها پروتئین‌ها، اندوتوکسین‌ها، ویروس‌ها و سیلیس را حفظ می کنند. این روش در صنایعی مانند داروسازی، صنایع لبنی، نوشابه‌سازی، فرآوری



شکل ۵ نمودار فرایند اسمز مستقیم (FO) [۲۰].



شکل ۴ نمودار فرایند نانوصافش (NF) [۱۸].

آب بررسی شد. غشای اسمز مستقیم (FO) تجاری با استفاده از پلی-آگزادiazول-کو-هیدرازید (Polyoxadiazole-co-hy-drazide) و پلی تریازول-کو-آگزادiazول-کو-هیدرازید (Pol-tryiazole-co-oxadiazole-co-hydrazide) پلیمریزه شده و برای صاف کردن رنگ‌های آزو فعال از پساب تولیدشده از صنایع رنگ‌رزی نساجی استفاده می‌شود. خواص فیزیکی غشا را می‌توان به راحتی با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و میکروسکوپ نیروی اتمی تعیین کرد [۱۵]. غشای متقارن با سطح صافش فعال ۱۰ سانتی متر مربع و به دلیل چگالی بالا و سطح بار منفی آن است. غشای اسمز مستقیم (FO) پلیمریزه شده می‌تواند به طور مؤثر غلظت بالایی از رنگ‌ها را حفظ کند. نمودار فرایند اسمز مستقیم (FO) در شکل ۵ نشان داده شده است.

۲-۲ فرایند جداسازی غشایی غلظت-محور

عملکرد سامانه غشایی زیستی توسط گرادیان غلظت در شرایط هم فشار و هم دما هدایت می‌شود. رایج‌ترین نمونه از غشای مصنوعی با استفاده از فرایند جداسازی غشایی متمرکز بر غلظت، کلیه مصنوعی است. اسمز مستقیم (FO) و دیالیز در این دسته قرار می‌گیرند، جایی که گرادیان غلظت برای جداسازی از طریق غشا غالب می‌شود.

۲-۲-۱ تراوش تبخیری

تراوش تبخیری برای حذف عناصر کمیاب اجزای فرار موجود در مخلوط مایع با فشار بخار از طریق غشای متخلخل/غیرمتخلخل استفاده می‌شود. این روش، نفوذ غشا و تبخیر را برای جداسازی مخلوط مایع بر اساس ترجیح آن‌ها جفت می‌کند. در جداسازی هیدروکربن‌ها (صنایع پتروشیمی) و ترکیبات آلی فرار استفاده می‌شود. در این روش اختلاف غلظت، نیروی محرکه است. این

فقط برای مولکول‌های آب قابل نفوذ است. فشار اعمال شده به اسمز معکوس (RO) باید کافی باشد تا آب از فشار اسمزی عبور کند. بازده غشای اسمز معکوس (RO) معمولاً از نفوذپذیری بالاتر، گزینش‌پذیری بیش‌تر و مقاومت بالاتر در برابر رسوب بهره می‌برد. به طوری که اسمز معکوس (RO) یکی از بهترین فرایندهای غشایی جداسازی موجود است. در این روش، آب تحت فشار قرار گرفته، با فشار وارد غشایی می‌شود که مواد معدنی و نیترات را صاف می‌کند. اسمز معکوس (RO) عمدتاً تمام مولکول‌ها را به جز آب حفظ می‌کند و به دلیل اندازه منافذ، فشار اسمزی مورد نیاز به طور قابل توجهی بیشتر از فشار اسمزی ریزصافش (MF) است. اسمز معکوس (RO) فرایند فشار بالا برای نمک زدایی آب نمک است. هر دو روش اسمز معکوس (RO) و نانوصافش (NF) اساساً با هم دارای اختلاف و جریان برخلاف گرادیان غلظت است. زیرا این سامانه‌ها از فشار برای وادار کردن آب استفاده می‌کنند تا از سمت فشار پایین به سمت فشار بالا برود. معایب غشاهای اسمز معکوس (RO) شامل استفاده از فشار بالا، در مقایسه با سایر فرایندهای غشایی گران و اغلب در برابر رسوب آسیب‌پذیر هستند. همچنین برای استفاده از این روش در شرایط خاص، پیش‌تصفیه بالا ضروری است [۱۹].

۲-۱-۵ اسمز مستقیم (Forward osmosis)

اسمز مستقیم (FO) سازوکاری است که در آن آب به دلیل گرادیان فشار اسمزی از طریق غشای نیمه‌تراوا از محلول خوراک به محلول کششی هدایت می‌شود. مزیت آشکار نسبت به فناوری غشای فشار-محور سنتی این است که عملکرد اسمز مستقیم (FO) بر فشار هیدرولیک بالا متکی نیست. بنابراین انگیزه‌ای برای صرفه‌جویی در هزینه‌های برق و تعمیر و نگهداری غشا (توانایی رسوب کم) ارائه می‌دهد. غشای اسمز مستقیم (FO) مهندسی شده و برای کارایی آن در نمک‌زدایی

می شوند. غلظت و گروه های یونی در کاربردهای مختلف استفاده شده است. حذف مواد آلی نامی به طور مؤثر توسط مبدل آنیونی نانومتخلخل انجام می شود. غشاهای تبادل یونی (IEMs) را می توان بر اساس عملکرد یون و استحکام پلیمری طبقه بندی کرد [۱۲]. مهم ترین نیروی محرک برای غشاهای تبادل یونی (IEMs) برهم کنش الکتروشیمیایی بین مولکول ها است.

۲-۴ فرایند جداسازی غشایی دما-محور

۲-۴-۱ تقطیر غشایی

تقطیر غشایی از سالیان دور روشی امیدوارکننده برای نمک زدایی آب دریا و تصفیه پساب است. تقریباً تمام درشت مولکول ها، کلئیدها، مواد فرار، غیرفرار، نمک ها در مقایسه با غشاهای آب دوست (Hydrophilic) توسط غشاهای آب گریز (Hydrophobic) حذف می شوند [۲۱]. این سامانه صافش غشایی به تجزیه زیستی مقاوم تر کمک می کند، بنابراین لجن کمتری تولید می شود و با وجود ارائه کیفیت بهتر پساب، باعث کاهش ردپا از این فرایند می شود. به دلیل پایداری فوق العاده، ارزان تر از زیست راکتور غشایی-اسمز معکوس (RO-MBR) است. همچنین توانایی محدودی در حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) از آب خوراک دارد.

۲-۵ غشای مایع (Liquid Membrane)

در این فرایند، لایه نازک از مایع آلی به عنوان مانع نیمه تراوا بین دو حالت آبی با ترکیبات مختلف عمل می کند. برخلاف سایر فرایندهای غشایی، غشای مایع (LM) به غشاهای جامد نیاز ندارد. این غشا دارای ویژگی جذاب گزینش پذیری بالا، استخراج تک مرحله ای و جداسازی است که مشخصه انتقال جرم غیرتعادلی است. غشای مایع (LM) را می توان به عنوان LM پشتیبانی شده، LM امولسیون و LM حجیم طبقه بندی کرد. غشای مایع (LM) پشتیبانی شده از تکیه گاه ریزمتخلخل بی اثر تشکیل شده که حالت آلی را می توان روی آن بی حرکت کرد. در امولسیون غشای مایع (LM)، لایه مایع غیرقابل اختلاط بین دو مایع امتزاج پذیر وجود دارد. غشای مایع (LM) حجیم از مسیر انتشار محدود، دور از لایه مرزی استفاده می کند [۲۲]. کاربرد اصلی فرایند غشای مایع (LM) شامل جداسازی یون های فلزی از پساب، جداسازی، بازیافت و غلظت اسیدها، تبدیل زیستی، جداسازی گازها و غیره است. اشکال عمده مرتبط با غشای مایع (LM)، ناپایداری رابط غشایی است که ممکن است به دلیل تفاوت فشار و آشفستگی در تنظیم این غشا باشد.

روش بر اساس عملکرد انتشار محلول است که منجر به تشکیل بخار در هنگام نفوذ می شود. بخار تشکیل شده در طول فرایند با اعمال فشار کم یا با جریان دادن محیط بی اثر در مرحله بعدی فرایند حذف می شود. نمونه ای از این روش جداسازی مخلوط اتانول-آب است [۱۲].

۲-۲-۲ جداسازی گاز

فرایند جداسازی گاز نیز بر اساس عملکرد مشابه فرایند تراوش تبخیری است. ابتدا جذب خوراک به داخل غشا و سپس انتشار تراواها از طریق غشا انجام می شود و در نهایت دفع تراوش در سمت کم فشار صورت می گیرد. انتخاب، عاملی کلیدی برای فرایند جداسازی گاز است. انتقال مولکول گاز از طریق غشا توسط عملکرد انتشار محلول انجام می شود. این فرایند به طور خاص برای جداسازی مخلوط گازی و بخارات قطبی با استفاده از غشاهای نامتقارن، همگن یا پلیمری قابل استفاده است. به طور کلی، پیکربندی لیف توخالی غشای پلیمری در جداسازی گاز استفاده می شود. اما مشکل اصلی با مواد غشایی زمانی ایجاد می شود که برای کاربردهای با دمای بالا مانند پالایشگاه های پتروشیمی و نفت، تصفیه گاز طبیعی، جداسازی هیدروکربن های سنگین و غیره استفاده شود [۱۵].

۲-۳ فرایند جداسازی غشایی الکتریک-محور

فرایند الکترودیالیز برای حذف اجزای یونی انتخابی از محلول آبی با اعمال توانایی الکتریکی از طریق غشاهای تبادل یونی (IEMs) استفاده می شود. غشاهای تبادل یونی (IEMs) از مواد پلیمری با گروه های بار یونی ثابت در ماتریس پلیمری ساخته شده اند و در طبیعت متراکم هستند. غشاهای تبادل یونی (IEMs) به دو نوع طبقه بندی می شوند که شامل غشاهای تبادل کاتیونی (Cation Exchange Membranes) و غشاهای تبادل آنیونی (Anion Exchange Membranes) هستند. غشاهای تبادل کاتیونی (CEMs) حاوی گروه هایی با بار منفی در ماتریس پلیمری خود هستند، در حالی که غشاهای تبادل آنیونی (AEMs) حاوی گروه هایی با بار مثبت هستند. فرایند الکترودیالیز بیشتر برای نمک زدایی آب دریا، حذف اسیدهای آلی از مواد غذایی و صنایع داروسازی استفاده می شود [۱۰].

۲-۳-۱ فرایند غشای تبادل یونی (IEM)

غشاهای تبادل یونی (IEMs) غشاهای نیمه تراوا هستند که در آن ها گروه های یونی با سازوکار پلیمری متصل می شوند. در این فرایند تبادل یون سیال و تبادل یون مغناطیسی با هم ترکیب

۲-۶-۳ فرایندهای اکسایش پیشرفته/ انعقاد الکتریکی-MBR

کنترل این روش ترکیبی آسان است و سامانه می‌تواند رنگ‌ها و مواد ضد عفونی مانند آلاینده‌های دارویی را حذف کند. در طول عملیات، لجن کمتری تولید می‌شود و توانایی تولید رسوب کمتری دارد. مشکل اصلی آن این است که واقعاً در تصفیه فاضلاب‌های آلوده با کل مواد جامد معلق (TSS) بالا مؤثر نیست. هزینه عملیات بالا نیز کاربرد آن را محدود کرده است [۲۵].

۲-۶-۴ MBR دانه‌ای

این فرایند سرعت نیترات‌زایی و نیترات‌زدایی بالاتری دارد و در برابر ضربه مقاوم‌تر است. توانایی رسوب کم‌تری دارد و رد پای کم‌تری در حین کار بر جای می‌گذارد. اگرچه رسوب می‌تواند در مراحل بعدی عملیات به یک نگرانی جدی تبدیل شود و در طول راه‌اندازی برای تشکیل دانه‌ها زمان بیشتری طول می‌کشد [۲۶].

۲-۶-۵ زیست فیلم/ MBR محصور شده زیستی

این سامانه دارای سرعت نیترات‌زایی و نیترات‌زدایی خوبی است و تمایل کمتری به رسوب‌گیری دارد. همچنین می‌تواند غلظت جامدات معلق (SS) را کاهش دهد. اما رسوب شدید می‌تواند پس از مدت‌زمان کارکرد، عقب‌نشینی کند [۵].

۲-۶-۶ فرایند انعقاد غشایی

ترکیب انعقاد با صافش غشایی باعث افزایش حذف آلاینده‌ها و کاهش رسوب غشا می‌شود. بسیاری از محققان انعقاد را با صافش غشایی برای تصفیه آب‌های سطحی ترکیب کردند و از منعقدکننده‌هایی مانند کیتوزان، سولفات آلومینیوم، کلرید آلومینیوم، پلی آلومینیوم کلرید، کلرید آهن و سولفات آهن استفاده کردند. در این مطالعه، آن‌ها دریافتند که کیفیت نفوذ افزایش یافته و رسوب غشا کاهش یافته است. علاوه بر این، انعقاد با غشای فراصافش (UF) برای حذف یون‌های فلزات سنگین مانند آرسنیک و آنتیموان ترکیب شد [۲۷].

۲-۶-۷ فرایند جذب غشایی

فناوری جذب عمدتاً برای تصفیه آب استفاده می‌شود. ترکیبات آلی را می‌توان با پودر کربن فعال (Powdered Activated Carbon) حذف کرد. فرایند غشای جذب ترکیبی میزان رسوب غشا را کاهش خواهد داد. بسیاری از محققان اثر اندازه ذرات را بر رسوب غشا در سامانه PAC-UF گزارش کرده‌اند [۲۸].

نحوه انتقال جرم از طریق غشا توسط انتشار انجام می‌شود. با این حال، برخی سازوکارهای دیگر نیز مسئول جداسازی هستند که می‌تواند به صورت مرحله‌ای تعریف شوند. در ابتدا، انتشار در محلول خوراک در سراسر لایه مرزی صورت می‌گیرد و به دنبال آن جذب در سطح مشترک غشای خوراک انجام می‌شود. پس از آن، انتقال همرفتی در غشای انتشار و در سمت گیرنده در سراسر لایه مرزی رخ می‌دهد [۳].

۲-۶-۸ فرایندهای جداسازی غشای ترکیبی/ یکپارچه

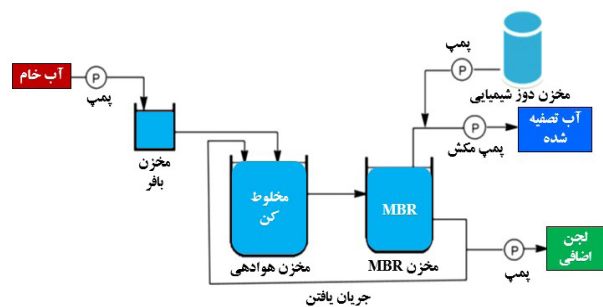
اشکال عمده در روش غشا برای تصفیه پساب رسوب غشایی است. برای غلبه بر این امر، فرایندهای ترکیبی با افزایش کیفیت آب و کاهش هزینه عملیاتی بررسی خواهند شد. فرایند ترکیبی، ترکیبی از دو فرایند که شامل فرایند غشایی مرسوم و دیگری فرایند مرسوم است [۲۳]. فرایند ترکیبی را می‌توان به دو گروه طبقه‌بندی کرد: (۱) ترکیبی از دو یا چند فرایند غشایی مختلف و (۲) ترکیبی از فرایند غشایی و فرایند دیگر [۶]. از آنجایی که هیچ روش تصفیه‌ای خاصی نمی‌تواند تمام اهداف تصفیه را برآورده کند، به طور کلی از چند روش برای حل مشکل استفاده می‌شود. در زیر به برخی از فناوری‌های غشای یکپارچه یا ترکیبی جدید توسعه یافته اشاره شده است.

۲-۶-۹ زیست راکتور غشایی-اسمز مستقیم (FO-MBR)

این فرایند نسبت به سایر روش‌های مرسوم انرژی کارآمدتر است. با این فرایند می‌توان فسفر را از خوراک بازیابی کرد و پساب با کیفیت مناسب تولید کرد. فرایند زیست راکتور غشایی-اسمز مستقیم (FO-MBR) همچنین به حذف آلاینده‌های آلی با موفقیت از کل مواد جامد معلق (Total Suspended Solid) حاوی پساب (بهتر از زیست راکتور غشایی-اسمز معکوس (RO-MBR)) کمک می‌کند. رسوب عمدتاً برگشت پذیر و کمتر از RO-MBR است. اشکال این روش شامل عدم قطعیت پایداری غشا است و با افزایش شوری، می‌تواند سینتیک میکروبی و جریان آب را کاهش دهد [۱۱].

۲-۶-۱۰ زیست راکتور غشایی-اسمز معکوس (RO-MBR)

RO-MBR جایگزین ارزان‌تر برای FO-MBR است. زیرا در مقایسه با MBR معمولی منجر به مصرف انرژی کم می‌شود. در مقایسه با فرایند FO-MBR، اثربخشی پایینی را برای تصفیه پساب با شوری بالا نشان می‌دهد. همچنین فرایند تصفیه آب با محصولی پایدار و با کیفیت بالا را فراهم می‌کند [۲۴].



شکل ۶ نمودار فرایند MBR.

۲-۶-۸ فرایند پیش صافش غشایی

در این روش برای حذف مواد درشت و شن و ماسه ریز موجودات از مواد بستر بسته بندی شده به عنوان موانع اولیه استفاده می شود. با استفاده از صافش های دانه ای می توان رسوب سطح غشا و گرفتگی منافذ را کاهش داد [۷].

۳ زیست راکتورهای غشایی (MBR)

زیست راکتورهای غشایی (MBR) فرایندی به روز و پیچیده برای تصفیه پساب است. این روش، تجزیه زیستی آلاینده ها را با لجن فعال، با جداسازی مستقیم جامد-مایع توسط صافش غشایی، با استفاده از غشای ریز صافش (MF) یا فراصافش (UF) ترکیب می کند [۲۱]. تصفیه پساب در سامانه های MBR به دو فرایند نیاز دارد، یعنی پردازش زیستی در راکتور زیستی رشد معلق برای واکنش های زیست شیمیایی (به عنوان مثال، اکسایش زیستی، نیترات زایی و نیترات زدایی) و روش صافش غشایی فیزیکی. در سطح جهانی، MBR در کاهش پساب صنعتی و شهری استفاده می شود. گزارش شده که نرخ رشد سالانه MBR در بازار جهانی حدود ۱۵ درصد بوده است. علاوه بر این، اثر مش غشاها با توجه به اندازه آلاینده کوتاه می شود و آن ها را با غشا در تماس با ریز موجودات تجزیه کننده در MBR برای تخریب کامل آن ها نگره می دارد [۲۲]. استفاده گسترده از MBR به دلیل مزایای قابل توجه آن از جمله کیفیت بالای آب تولیدی، توانایی تجزیه زیستی بالای آلاینده ها برای رد پای تجمعی کمتر بوده است. نمودار فرایند MBR در شکل ۶ نشان داده شده است.

۳-۱ انواع زیست راکتورهای غشایی (MBR)

۳-۱-۱ راکتور زیست فیلم بستر متحرک (MBBR)

راکتور زیست فیلم بستر متحرک (MBBR) و لجن فعال یکپارچه با فیلم ثابت (Integrated Fixed Film Activated Sludge) با تصفیه زیستی ثانویه رشد در تصفیه خانه های پساب همبستگی دارند. آب آلوده را می توان از طریق تجزیه و تحلیل کافی و کنترل محیطی به صورت زیستی تصفیه کرد. مواد حامل پلاستیکی کوچک از رشد زیست فیلم در MBBR پشتیبانی می کند. عملکرد راکتور در بسیاری از عملیات جفت شده برای حذف اکسیژن مورد نیاز زیست شیمیایی (BOD) و مواد مغذی نشان داده شده است. مزیت کلیدی این فرایند نسبت به راکتورهای لجن فعال، فشرده بودن آن است و شامل گردش مجدد لجن نمی شود. مزیت انعطاف پذیری برای اکثر سامانه های زیست فیلم است [۲۳].

۳-۱-۲ راکتور زیست فیلم بستر متحرک بی هوازی

دو فناوری بی هوازی مؤثر برای تصفیه پساب، فرایند بستر بی هوازی لجن با جریان رو به بالا (Up flow Anaerobic Sludge Blanket) و راکتورهای بستر توسعه یافته لجن دانه ای (Expanded Granular Sludge Bed) هستند. ثابت ترین پیکربندی MBBR بی هوازی جایی است که عملیات برشی بالا می تواند شارهای بالاتری را افزایش دهد. این موضوع به ویژه برای پساب های با مقاومت بالا با تمایل رسوب بالا مناسب است. با این حال، انرژی ورودی برای چنین عملیاتی نسبتاً بالا است. اخیراً، پیکربندی غوطه ور با موفقیت اجرا شده، که در آن از زیست گاز برای شستشوی غشا به همان روشی که هوا برای فرایند هوازی استفاده می شود، استفاده شده است. در حالی که فناوری MBBR بی هوازی مزیت کلیدی بازایی منابع را نسبت به معادل هوازی ارائه می کند، کیفیت آب تصفیه شده بالاتر و همچنین انعطاف پذیری عملیاتی بیشتری را نسبت به فرایند کلاسیک غیرغشایی فراهم می کند. با این وجود، توسط رسوب زدگی غشا و الزامات تمیز کردن بعدی محدود می شود. فرایندهای بی هوازی در تصفیه پساب صنعتی به دلیل تولید لجن کمتر و تبدیل مواد آلی به زیست گاز مفید بدون مصرف انرژی مفید هستند [۳۰].

۳-۱-۳ راکتور زیست فیلم غشایی (MBFR)

MBFR یا راکتور زیست فیلم هوادهمی غشایی (MABR)، فناوری نوظهور برای تصفیه پساب است. MBFR بر روی غشاهای قابل نفوذ گاز متمرکز است که بستری گازی را به زیست فیلم هایی که به طور طبیعی در سطح بیرونی غشا به روش ضدانتشار تشکیل شده اند، ارائه می دهد. این فناوری مزایای متمایزی را نسبت به روش های سنتی تصفیه زیست فیلم ارائه و امکان تصفیه پیشرفته را برای طیف وسیعی از ترکیبات احیا، اکسید شده و آلی فراهم می کند [۳۱].

۳-۱-۴ غشاهای نانومواد MBR

نانومواد مسیری پایدار برای بهبود ویژگی‌های غشا و افزایش کارایی MBRs در تصفیه پساب است. غشاهای مبتنی بر نانومواد از نظر آب‌دوستی، زبری سطح، پایداری حرارتی، پایداری هیدرولیکی، رسوب‌پذیری، نفوذپذیری آب بالاتر و گزینش‌پذیری بالاتر به دلیل اندازه منافذ ریزشان کارآمدتر از غشاهای مرسوم هستند [۱۸]. انواع مختلف نانوالیاف (Nanofibers) MBR که به طور فعال در تصفیه پساب استفاده می‌شوند شامل NFs-MBR، نانوذرات (Nanoparticles) MBR، نانولوله‌های (Nanotubes) MBR، نانوبلورهای (Nanocrystals) MBR، نانوسیم‌های (Nanowires) MBR و نانوصفحات (Nanosheets) MBR هستند.

۴ کاربرد فناوری غشایی برای تصفیه پساب

۴-۱ تصفیه پساب صنعتی

ویژگی‌های پساب صنعتی را می‌توان به طور کلی با پارامترهای خاصی از جمله SS، BOD، COD، نیتروژن آمونیومی (NH_4^+N)، فلزات سنگین، pH، رنگ، کدورت و پارامترهای زیستی نشان داد. روش‌های غشایی معمولاً برای مدیریت پساب شهری استفاده شده که منجر به هزینه‌های بالاتر برای آب تصفیه‌شده و همچنین تخلیه پساب می‌شود. این روش به بازیابی مستقیم مواد بازیافتی، محصولات جانبی و حلال‌ها کمک می‌کند. همچنین به جلوگیری از جریان‌های عظیم و با آلودگی زیاد پساب کمک می‌کند [۲۲].

۴-۲ صنایع غذایی

صنایع غذایی تعداد متنوعی از شرکت‌های تابعه مانند ماهی، لبنیات، دام، سبزیجات و بخش‌های تولید نوشیدنی را پوشش می‌دهد. در نتیجه، کیفیت پساب هر شاخه با بارهای آلی بالا متفاوت است. علاوه بر این، این پساب صنایع حاوی ترکیبات با ارزش افزوده بالا (مانند فنول‌ها، کاروتنوئیدها، پکتین، لاکتوز و پروتئین‌ها) هستند که می‌توان آن‌ها را استخراج کرد [۸]. اجرای موفقیت‌آمیز فناوری غشا شامل پساب تولید نشاسته سیب‌زمینی، آب-میوه، صنایع غذاهای دریایی و غیره بوده است.

۴-۳ صنایع خمیر و کاغذ

فرایندها در صنایع خمیر و کاغذ بر استفاده از آب متمرکز و می‌تواند مقدار باور نکردنی پساب تولید کند. صافش غشایی امکان افزایش عملکرد سامانه تصفیه پساب موجود در صنعت

خمیر و کاغذ را فراهم می‌کند. معمولاً سامانه‌های MBR ۸۲-۹۹ درصد COD و تقریباً ۱۰۰ درصد SS را در دوره زمان نگه‌داری هیدرولیک ۲/۵-۰/۱۲ روزه استخراج می‌کنند. فرایند تصفیه نانوصافش (NF) باعث کاهش COD و رنگ پساب تا حدود ۹۰ درصد شده است.

۴-۴ صنایع نساجی

صنعت فراوری نساجی صنعت پرمصرف آب است، زیرا آب به‌عنوان محیط اولیه برای اعمال رنگ، مواد تکمیل‌کننده و حذف ناخالصی‌ها استفاده می‌شود. با روند اخیر تصفیه پساب صنعتی برای بازیافت انرژی و استفاده مجدد، ترکیب MBR بی‌هوازی و روش MBR هوازی روشی مناسب برای تصفیه پساب صنعت فراوری نساجی خواهد بود. روش بی‌هوازی MBR برای بازیابی انرژی استفاده می‌شود و استفاده بعدی از MBR هوازی باعث کاهش رنگ برای تولید پساب برای استفاده مجدد بعدی می‌شود [۲۴].

۴-۵ صنایع دباغی

دباغی فرایند پرمصرف آب است و در نتیجه دفع پساب یکی از بزرگ‌ترین مسائل دباغی‌ها است. سامانه ترکیبی از مواد معدنی MBR ارزان‌قیمت نشان داد که سامانه ترکیبی می‌تواند به راحتی کروم را حذف کند، در حالی که مواد معدنی اضافی رسوب را کاهش می‌دهند. MBR هوازی فناوری قابل دوام برای تصفیه پساب دباغی است، با این حال، اجرای آزمایشی و در مقیاس کامل حداقل است. توجه بیشتری باید به نقش احتمالی MBR بی‌هوازی در تصفیه پساب دباغی داده شود [۲۵].

۴-۶ شیرابه دفن زباله

شیرابه ماده‌ای آلی با پساب با نیتروژن آمونیاک بالا است که در نتیجه نفوذ آب باران و رطوبت حاصل از زباله در محل‌های دفن زباله تولید می‌شود. ترکیب شیمیایی شیرابه به دوره و بلوغ محل تخلیه بستگی دارد. برای شیرابه جوان، اجزای آلی در مقایسه با شیرابه‌های قدیمی یا بالغ بسیار بیشتر است. کاهش موفقیت‌آمیز آلاینده‌های شیرابه را می‌توان با استفاده از جداسازی همراه با لخته‌سازی، MBR و RO تصفیه انجام داد [۲۶]. ترکیبی از روش‌های MBR و الکترواکسایش می‌تواند COD و NH_4^+N را کاهش دهد و سم‌زدایی قابل توجهی را دنبال کند [۳۲].

۴-۷ پساب‌های دارویی

دفع صنعت داروسازی شامل دسته وسیعی از ترکیبات با

(سانتریفیوژ) گنجانده نمی‌شود. روش غشایی دارای مزیت بسیار مطلوبی است که می‌تواند حجم زیادی را پردازش کند و به‌طور مداوم جریان‌هایی از محصولات را تولید کند [۳۴].

• روش‌های غشایی یک خدمت عملیاتی ساده، مبتنی بر اقتصادی ارزان و آسان برای جداسازی اجزای ناخواسته از پساب را ارائه می‌دهند. همچنین نیازی به سامانه‌های کنترلی پیچیده نیست. غشاها با توجه به اجزایی که باید جدا شوند با گزینش پذیری بالا تولید می‌شوند. مقادیر گزینش پذیری معمولاً برای جداسازی غشاء بالاتر از مقادیر رایج فراریت برای عملیات تقطیر است [۳۵].

• حذف باکتری‌ها و ذرات از طریق این فرایند بسیار راحت است. سادگی و عملیات روش اجازه می‌دهد تا کمتر کاربر توجه کند که آن‌ها را برای برنامه‌های کوچک سامانه مناسب می‌کند.

• تقریباً تمام یون‌های آلاینده و بیشتر غیریون‌های محلول حذف می‌شوند. همچنین برای سامانه‌های کوچک با درجه بالایی از نوسانات فصلی در تقاضای آب مناسب است. این روش به جریان و سطوح جامدات محلول در کل غیرحساس است و می‌تواند بلافاصله بدون حداقل دوره شکست کار کند.

• از آن‌جایی که بسیاری از پلیمرها و ترکیبات معدنی را می‌توان برای ساخت غشاها استفاده کرد، از این رو شانس بیشتری برای کنترل انتخاب جداسازی وجود دارد. روش‌های غشایی همچنین قادر به بازیابی اجزای جزئی از جریان خوراک بدون افزایش ارزش هزینه انرژی هستند [۳۶].

۶ معایب روش‌های جداسازی غشایی

معایب مرتبط با روش‌های جداسازی غشایی شامل دو پدیده اصلی یعنی رسوب غشایی و ماژول‌های غشایی است که در زیر به آن‌ها خواهیم پرداخت.

۶-۱ رسوب غشایی

رسوب غشایی به جنبه‌های مختلفی از راه‌اندازی متکی است، یعنی ویژگی‌های تغذیه (pH و قدرت یون)، ویژگی‌های غشا (زبری، آب‌گریزی، و غیره) و عوامل پردازش (سرعت جریان متقاطع، فشار غشاء و دما) [۲۰]. تعدادی از این متغیرها به یک شکل ترکیب می‌شوند تا رسوب غشایی را تشدید کنند. عواملی که می‌توان آن‌ها را مسئول خطا دانست در زیر به آن‌ها اشاره شده است.

۶-۱-۱ ویژگی‌های غشا

غشاهای آب‌دوست مانند غشاهای سرامیکی کمتر در معرض

ناهمگنی ساختاری، عملکرد، اعمال و عملکرد قابل توجه است. پساب دارویی حاوی سفالوسپورین پس از تصفیه با MBR باعث افزایش تخریب با افزایش زیستی می‌شود. MBRهایی که ریزموجودات ویژه را پیاده‌سازی می‌کنند، می‌توانند به عنوان رقبای بالقوه برای فرایندهای فعلی تصفیه فاضلاب دارویی عمل کنند [۲۱].

۴-۸ پساب‌های نفت و پتروشیمی

پساب‌های نفتی و پتروشیمی به دلیل ویژگی‌های سمی و نسوز خود که از منابع مختلفی مانند استخراج نفت خام، پالایش نفت، صنایع پتروشیمی، صنایع فلزی، روان‌کننده‌ها و خنک‌کننده‌ها و کارواش‌ها سرچشمه می‌گیرند، یکی از مشکل‌سازترین منابع آلاینده هستند. تأسیساتی در مقیاس کامل اصلاح شده از امولسیون‌زدایی (Demulsification) شیمیایی تا فرایند فراصافش (UF) همراه با روش MBR برای تصفیه پساب آلوده به نفت استفاده شد و قادر به حذف ۹۰ درصد COD و قطران کامل، گریس و فنول بود [۱۲].

۴-۹ تصفیه فاضلاب شهری

مقدار و نوع فاضلاب و آلاینده‌های شهری بسته به موقعیت هر کشور به دلیل تغییرات آب و هوایی، شرایط اجتماعی-اقتصادی، زیرساخت‌های خانگی و سایر عوامل متفاوت است. معمولاً برای از بین بردن آلاینده‌های ناخواسته فاضلاب شهری با تجزیه زیستی باکتریایی مواد آلی به مولکول‌های کوچکتر (CO_2 , NH_3 , PO_4 ، و غیره) در حضور اکسیژن تصفیه می‌شود [۲۲].

۵ مزایای روش‌های جداسازی غشایی

روش‌های جداسازی فناوری غشایی در مقایسه با روش‌های دیگر مزایای بسیاری را ارائه کرده‌اند که در زیر به برخی از این مزایا اشاره شده است [۳۳]:

• روش‌های جداسازی غشایی هم در مولکولی و هم در مقیاس سطح قابل اجرا هستند و بسیاری از جداسازی‌ها توسط فرایند غشایی برآورده می‌شوند. برای مشخص کردن فرایندهای جداسازی غشایی نیازی به تغییر حالت نیست. بنابراین، انرژی موردنیاز کمتر است، مگر اینکه نیاز به افزایش فشار جریان تغذیه برای هدایت جریان نفوذ در سراسر غشا باشد.

• روش‌های غشایی اقتصادی و سازگار با محیط زیست هستند زیرا ساده، کارآمد و بر اساس مواد غیرمضر تشکیل شده‌اند. از این روش برای نرم‌شدن آب استفاده می‌شود. مزیت اصلی که با روش‌های غشایی مرتبط است، انجام جداسازی مولکولی ملایم است که اغلب در سایر شکل‌های فرایندهای جداسازی

جامد معلق مایع مخلوط بالاتر است. با این حال، این مطالعه همچنین نشان داد که تأثیر آن بر رسوب‌گذاری هیچ یا بسیار کم است. هنگامی که غلظت مواد پلیمری خارج سلولی در خوراک بالا باشد، احتمال رسوب افزایش می‌یابد. همچنین افزایش گرانیوی منجر به افزایش رسوب غشا می‌شود [۳۰].

۶-۱-۴ کنترل رسوب غشا

روش‌های مختلفی برای غلبه بر مشکلات ناشی از رسوب به کار می‌رود که در زیر توضیح داده شده است [۴۱].

الف) تزریق هوا: غلظت قطبی شدن و رسوب را کاهش می‌دهد. با وارد کردن تنش برشی بر روی سطح غشا، نوسانات تلاطم را کاهش می‌دهد. سرعت هوادهی بالا می‌تواند رسوب غشا را افزایش دهد.

ب) تمیزکردن مکانیکی: این کار با اعمال فشار محض به سطح غشا انجام می‌شود.

پ) کاهش فراصوت: در این سامانه، یک محیط آبی به کمک فراصوت برای حذف ذرات محلول و نامحلول استفاده می‌شود. اساساً قطبش غلظت را کاهش می‌دهد و زیست‌فیلم که سطح غشا را پوشانده، از بین می‌برد [۴۲].

ت) تمیزکردن شیمیایی: این روش شامل استفاده از اسیدها، بازها، اکسیدان‌ها، مواد فعال در سطح و کلات‌ها و معرفی اخیر اسیدهای نیتريت و رامنولیبید برای از بین بردن رسوب از طریق انحلال و خنثی‌سازی بازهایی است که مسئول آب‌کافت، انحلال و صابون‌سازی مواد رسوب هستند [۴۳].

ث) سطوح آزادکننده رسوب و نانومواد: رسوب غشا را می‌توان با تهیه غشاهایی با سطوح ضد رسوب با خواص فیزیکی و شیمیایی سطح خاص کنترل کرد. سطوح آب‌دوست برای تنظیم اشکال مختلف رسوبات با سرکوب فعل‌وانفعالات غیراختصاصی سودمندی فوق‌العاده‌ای را نشان داده‌اند. پس از اصلاح غشاها توسط مواد ضد رسوب پلیمری یا نانومواد معدنی نیز برای کاهش رسوب شناخته شده است [۴۴].

ج) گیرافتادن سلولی: بی‌حرکتی سلولی (بی‌حرکتی غیرفعال و گیرافتادن سلولی) حرکت آزاد سلول‌ها را با محدود کردن یا اتصال آن‌ها به تکیه‌گاه جامد که سلول‌ها را به‌طور مصنوعی در ماتریس پلیمری متخلخل به دام می‌اندازد، محدود می‌کند. این روش نمی‌تواند تنها با حذف پاتوژن‌ها و ذرات بزرگ قابل اعتماد باشد، اما جایگزین خوبی برای سامانه‌های تصفیه زیستی مرسوم است [۴۵].

چ) کاهش زیستی: رویکرد جدیدتری با قابلیت‌های بالا در کنترل رسوب زیستی است. اتصال میکروبی یا تشکیل زیست‌فیلم از طریق

رسوب گرفتگی هستند، در حالی که غشاهای آب-گریز مانند غشاهای پلیمری بیشتر مستعد رسوب هستند. سطح ناهموار شیر برای جمع شدن ذرات کلئیدی روی سطح غشا در طول عملیات ایجاد می‌کند، رسوب‌گیری با افزایش زیری سطح افزایش می‌یابد. هرچه اندازه منافذ غشا بالاتر باشد، احتمال مسدود شدن توسط آلاینده بیشتر است، بنابراین احتمال رسوب بیشتر می‌شود [۳۷]. افزایش آب‌دوستی به معنی رسوب کمتر غشا است، در حالی که آب‌گریزی با افزایش تمایل به رسوب غشایی همراه است. غشاها به دلیل ریختن ذرات کلئیدی دارای بار منفی می‌شوند و بنابراین می‌توانند یون‌های دارای بار مثبت مانند Ca^{2+} و Al^{3+} را از جامدات معلق در مایع مخلوط جمع کنند و باعث رسوب غشایی معدنی شوند [۳۸].

۶-۱-۲ شرایط عملیاتی

اجرای در حالت صافش جریان متقاطع، باعث تشکیل لایه کیک کم‌تری بر روی غشا می‌شود و در نتیجه احتمال رسوب غشا کمتر می‌شود. نرخ هوادهی بالاتر منجر به نرخ کمتر رسوب غشا می‌شود. دمای پایین توانایی رسوب غشا را افزایش می‌دهد، زیرا مواد پلیمری خارج سلولی بیشتری از باکتری آزاد می‌شوند و بار بیشتری از باکتری‌های رشته‌ای وجود دارد. نسبت COD/N بالاتر در خوراک، میزان رسوب غشا، راندمان بهتر غشا و زمان کار طولانی‌تر را کاهش می‌دهد [۳۹]. با این حال، گزارش‌ها همچنین نشان می‌دهند که نسبت COD/N پایین به معنی رسوب کم‌تر است. رسوب‌گیری با کاهش زمان نگهداری هیدرولیک افزایش می‌یابد. اگرچه، زمان ماند بیش از حد هیدرولیک منجر به تجمع عوامل رسوب‌کننده می‌شود. تولید مواد پلیمری خارج سلولی کم با کارکرد در زمان نگهداری جامدات بالا رسوب را محدود می‌کند. رسوب‌گیری در زمان نگهداری جامدات بسیار بالا افزایش می‌یابد، زیرا مواد جامد معلق در مایع مخلوط شده و گرانیوی لجن بالا را در خود جای می‌دهد. رسوب‌گیری با افزایش نرخ بارگذاری آلی افزایش می‌یابد. هنگامی که تولید مواد پلیمری خارج سلولی با افزایش نسبت خوراک به ریزموجودات از طریق مصرف زیست‌توده بالا افزایش می‌یابد، منجر به افزایش شدید رسوب می‌شود [۴۰].

۶-۱-۳ عملکرد زیست‌توده/خوراک

رسوب غشا با اندازه لخته کم‌تر افزایش می‌یابد. مواد پلیمری خارج سلولی متصل که با افزایش شوری آزاد می‌شوند، باعث ایجاد رسوب بیشتر در غشا خواهند شد. کاهش pH منجر به افزایش رسوب غشا می‌شود. رسوب زیاد ناشی از مواد

کدام دارای مساحت ۲۰-۱۰ فوت مربع هستند که در اطراف لوله جمع‌آوری محوری محصور شده‌اند. مدول مارپیچی تجاری معمولی ۰/۶۶ فوت قطر و ۳/۳۳ فوت طول دارد. افت فشار توسط طرح‌های چندپوششی که در آن نفوذ از طریق لوله مرکزی حرکت می‌کند، کاهش می‌یابد [۴].

۶-۲-۴ مدول‌های لیف توخالی

معمولاً، مدول‌های لیف توخالی ۱۰ تا ۲۰ سانتی‌متر قطر و ارتفاع آن‌ها بین ۳ تا ۵ فوت است. آن‌ها عمدتاً با جریان تغذیه در قسمت بیرونی لیف کار می‌کنند. آب از مجرای لیف داخل غشا عبور می‌کند. تعداد زیادی الیاف با هم ترکیب شده و در رزین اپوکسی در دو انتها «به حالت گلدان» و در پوسته بیرونی قرار می‌گیرند [۴۷].

۷ چشم‌اندازهای آینده

فناوری غشا به‌طور چشمگیری مدیریت آب و پساب را بهبود می‌بخشد. این فناوری کاربردهای گسترده‌ای را نشان می‌دهد و به‌عنوان روشی بسیار سودمند برای تصفیه پساب محسوب می‌شود [۴۸]. محققان جدید تا به امروز برای به‌کارگیری و توسعه مواد غشایی جدید و کارآمدتر، پلیمرهای ناهمگنی مانند پلی‌وینیلید-انفلوئوراید-هگزا فلئوئوروپروپیلن (Polyvi-nylid Enefluoride-Hexafluoropropylene) و پلی‌وینیلید-انفلوئوراید-تترا فلئوئورواتیلن (PVDF-Tetrafluoroethylene) در حال انجام هستند. در دهه گذشته، بیشتر تلاش‌ها عمدتاً بر روی استفاده از رویکردهای نوین و نوآورانه برای حل مسئله رسوب غشایی در MBR متمرکز شده است [۳۰]. در آزمایش‌های اخیر روی استفاده از نانومواد، گیرافتادن سلولی، اصول زیستی و رویکردهای مبتنی بر الکتریکی برای مدیریت رسوب غشایی کار کرده‌اند. این روش‌های جدید مدیریت رسوب غشایی کارایی بالایی را نشان داده‌اند [۷]. همچنین، کاربرد نانولوله‌های کربنی (Carbon Nanotubes) و غشاهای کاغذ-باکی (Buckey) در حال آزمایش هستند. با این حال، معرفی این روش‌ها برای MBRهای مقیاس بزرگ نیاز به مطالعه و بررسی بیشتری دارد. علاوه بر این، تنظیم رسوب غشایی به بیش از یک راه‌حل نیاز دارد [۴۹]. رسوب غشایی هنوز مشکل مهمی در زمینه روش‌های غشایی، به‌ویژه فناوری غشای زیستی است که باید در سال‌های آینده مورد توجه قرار گیرد [۱۵]. این مقاله مروری تلاشی برای خلاصه کردن فناوری‌های اصلی غشا با تمرکز بر فناوری زیست‌غشایی با سازوکار MBR، انواع و کاربرد آن‌ها، ادغام سامانه‌های MBR، ذکر محاسن و معایب

مهار سنتز آدنوزین تری فسفات (Adenosine Triphosphate) مهار می‌شود. آنزیم‌هایی (پروتئیناز K، تریپسین، سوبتیلیسین، و غیره) که مواد پلیمری خارج سلولی را هدف قرار می‌دهند، می‌توانند برای جلوگیری از اتصال اولیه میکروبی به جای ایجاد اختلال در زیست‌فیلیم ایجاد شده استفاده شوند. پروتئاز برای کنترل غشاهای برگشت‌ناپذیر با وجود معایب (بی‌ثباتی، دما و pH) بسیار بهتر از مواد شیمیایی سنتی است [۴۶].

ح کاهش مبتنی بر الکتریکی: الکتروفورز و دافعه الکترواستاتیکی و نیروهای اعمال شده توسط میدان‌های الکتریکی بر ذرات باردار می‌توانند رسوب غشا را با روش‌های الکتریکی مهار کنند. برای کنترل رسوب در MBR، عمدتاً خارجی مانند انعقاد الکتریکی و الکتروفورز، یا داخلی مانند سلول‌های سوختی میکروبی استفاده می‌شود.

۶-۲-۲ مدول‌های غشایی

برای دستیابی به جداسازی مورد نیاز، کارخانه‌های غشایی صنعتی به صدها تا هزاران مترمربع غشا نیاز دارند. راه‌های زیادی برای بسته‌های غشایی اقتصادی وجود دارد تا سطح وسیعی را برای جداسازی مؤثر و کارآمد فراهم کنند [۷]. معمولاً از طرح‌های مدول‌های غشایی برای جلوگیری از رسوب غشایی استفاده می‌شود. ماژول‌های غشایی که معمولاً مورد استفاده قرار می‌گیرند شامل صفحه و قاب، مارپیچی، لوله‌ای و لیف توخالی هستند.

۶-۲-۱ مدول‌های صفحه و قاب

یکی از انواع اولیه سامانه‌های غشایی، ماژول‌های صفحه و قاب هستند که با مدول‌های مارپیچی و لیف توخالی جایگزین می‌شوند، زیرا نسبتاً ارزان‌تر از ماژول‌های صفحه و قاب هستند. در حال حاضر، مدول‌های صفحه و قاب در فرایندهای اسمز معکوس (RO) و فراصافش (UF) با شرایط رسوب بسیار کم استفاده می‌شوند [۴].

۶-۲-۲ ماژول‌های لوله‌ای

مدول‌های لوله‌ای مخصوصاً زمانی استفاده می‌شوند که نیاز به مقاومت بالا در برابر رسوب غشایی وجود داشته باشد، که معمولاً به کاربردهای فراصافش (UF) محدود می‌شود. این غشاها حاوی لوله‌های کوچکی با قطر ۱-۰/۵ سانتی‌متر هستند که در داخل یک لوله بزرگ جاسازی شده‌اند. تعداد زیادی از لوله‌ها به صورت توالی در داخل سامانه غشایی لوله‌ای نگه‌داری می‌شوند [۳۱].

۶-۲-۳ ماژول‌های مارپیچی

مدول‌های مقیاس تجاری حاوی چند پوشش غشایی که هر

می‌تواند در سایر حوزه‌های نوظهور نیز مورد استفاده قرار گیرد. این موضوع ممکن است در برابر موانع شیمیایی و مکانیکی نیز مقاوم باشد. در نتیجه، می‌توان گفت که فناوری غشایی پیشرفته قطعاً در حل مسائل فرایند تصفیه پساب و القای عملکرد طولانی‌مدت مفید خواهد بود.

آن‌ها بوده است. همچنین اشکال عمده غشای، یعنی رسوب‌گیری و خط‌مشی‌های ضد رسوب آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. سال‌هاست که تحقیقات زیادی در این زمینه انجام شده است. هرچند هنوز از بسیاری جهات فضا برای اصلاحات وجود دارد. با توجه به موفقیت MBRهای معمولی، فناوری نانومواد MBR

مراجع

1. Kaushik G., Bioremediation of Industrial Effluents :Distillery Effluent in Applied Environmental Biotechnology Present Scenario and Future Trends, *India: Springer*, 1-167, **2015**.
2. Bharagava R.N., Chowdhary P., Emerging and Ecofriendly Approaches for Waste Management, *Singapore: Springer*, 1-435, **2019**.
3. Sen T.K., Review on Dye Removal from its Aqueous Solution into Alternative Cost Effective and Non-Conventional Adsorbents, *Journal of Chemical Process Engineering*, 1-11, **2014**.
4. Fritzmann C., Lowenberg J., Wintgens T., Melin T., State of the Art of Reverse Osmosis Desalination, *Desalination*, 216, 1-76, **2007**.
5. Sonune A., Ghate R., Developments in Wastewater Treatment Methods, *Desalination*, 167, 55-63, **2004**.
6. de Gisi S., Notarnicola M., Industrial Wastewater Treatment, *Encyclopedia of Sustainable Technologies*. 1 Ohio, *United States: Elsevier*, 23-42, **2017**.
7. Ezugbe E.O., Rathilal S., Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review, *Membranes (Basel)*, 10, 89, **2020**.
8. Radjenovic J., Petrovic M., Barcelo D., Membrane Bioreactor (MBR) as an Advanced Wastewater Treatment Technology Cytotreat View Project SEA-On-A-CHIP View Project, *Article Handbook Environmental Chemistry*, 5, 37-101, **2008**.
9. Gitis V., Hankins N., Water Treatment Chemicals: Trends and Challenges, *Journal of Water Process Engineering*, 25, 34-38, **2018**.
10. Bolong N., Ismail A.F., Salim M.R., Matsuura T., A Review of The Effects of Emerging Contaminants in Wastewater and Options for Their Removal, *Desalination*, 239, 229-246, **2009**.
11. Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F., Surfactant-Enhanced Remediation of Contaminated Soil: A Review, *Engineering Geology*, 60, 371-380, **2001**.
12. Ahmadian M., Ravanchi M.T., Kaghazchi T., Kargari A., Application of Membrane Separation Processes in Petrochemical Industry: A Review, *Desalination*, 235, 199-244, **2009**.
13. Abedini R., Nezhadmoghadam A., Application of Membrane in Gas Separation Processes: Its Suitability and Mechanisms. *Petroleum and Coal*, 52, 69-80, **2010**.
14. Ghaly A.E., Ananthashankar R., Alhattab M.V., Ramakrishnan V.V., Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review, *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 5, 1-18, **2013**.
15. Ismail A.F., Khulbe K.C., Matsuura T., Reverse Osmosis, *Reverse Osmosis*, 227, 395-405, **2018**.
16. Singh G., Kumar Bularasa V., Preparation of Low-Cost Microfiltration Membranes from Fly Ash, *Desalination and Water Treatment*, 53, 1204-1212, **2015**.
17. Kazemimoghadam M., Mohammadi T., Chemical Cleaning of Ultrafiltration Membranes in the Milk Industry, *Desalination*, 204, 213-218, **2007**.
18. Waite T., Fane A., Schafer A., Nanofiltration: Principles and Applications, *Journal American Water Works Association*, 1, 1-560, **2005**.
19. Srinivasan A., Ahilan B., Divya C.M., Divya M., Aanand S., Srinivasan A., et al, Bioremediation an Ecofriendly Tool for Effluent Treatment: A Review, *International Journal of Applied Research*, 1, 530-537, **2015**.
20. Elimelech M., Mi B., Organic Fouling of Forward Osmosis Membranes: Fouling Reversibility and Cleaning Without Chemical Reagents, *Journal of Membrane Science*, 348, 337-345, **2010**.
21. Peters T., Membrane Technology for Water Treatment, *Chemical Engineering & Technology*, 33, 1233-1240, **2010**.
22. Jyoti J., Alka D., Jitendra., Kumar S., Application of Membrane Bioreactor in Wastewater Treatment: A Review, *International Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 3, 155-122, **2013**.
23. Magara Y., Kunikane S, Advanced Membrane Technology for Application to Water Treatment, *Water Science and Technology*, 37, 91-99, **1998**.
24. Collivignarelli M.C., Abba A., Carnevale Miino M., Damiani S., Treatments for Color Removal from Wastewater: State of The Art, *Journal of Environmental Management*, 236, 727-745, **2019**.
25. Ahmad A., Mohammad-Setapar S.H., Chuong C.S., Khattoon A., Wani V.A., Kumar R., Recent Advances in New Generation Dye Removal Technologies: Novel Search for Approaches to Reprocess Wastewater, *RSC Advances*, 21, 182-188, **2015**.
26. Koc-Jurczyk J., Removal of Refractory Pollutants from Landfill Leachate Using Two-Phase System, *Water Environment Research*, 86, 74-80, **2014**.
27. Pavithra K.G., Sentil Kumar P., Jaikumar V., Sundar Rajan P., Removal of Colorants from Wastewater: A Review on Sources and Treatment Strategies, *Journal of Industrial and*

- Engineering Chemistry*, 75, 1-19, **2019**.
28. Zoubek M., Ismail M., Salama A., Henni A., New Developments in Membrane Technologies Used in the Treatment of Produced Water: A Review, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43, 2093-2118, **2018**.
29. Jefferson B., Bixio D., Membrane Bioreactor Technology for Wastewater Treatment and Reuse, *Desalination*, 187, 271-282, **2006**.
30. Chang I.S., Le Clech P., Jefferson B., Judd S., Membrane Fouling in Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment, *Journal of Environmental Engineering*, 128, 1018-1029, **2002**.
31. Valladares Linares R., Fortunato L., Farhat N.M., Bucs S.S., Staal M., Fridjonsson E.O., Mini-Review: Novel Non-Destructive in Situ Biofilm Characterization Techniques in Membrane Systems, *Desalination and Water Treatment*, 57, 22894-22901, **2016**.
32. Babuponnusami A., Muthukumar K., A Review on Fenton and Improvements to the Fenton Process for Wastewater Treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 557-572, **2014**.
33. Gao W., Liang H., Ma J., Han M., Chen Z., Han Z., Membrane Fouling Control in Ultrafiltration Technology for Drinking Water Production: A Review, *Desalination*, 272, 1-8, **2011**.
34. Qu F., Liang H., Zhou J., Nan J., Shao S., Zhang J., et al., Ultrafiltration Membrane Fouling Caused by Extracellular Organic Matter (EOM) From *Microcystis Aeruginosa*: Effects of Membrane Pore Size and Surface Hydrophobicity, *Journal of Membrane Science*, 449, 58-66, **2014**.
35. Wang N., Li X., Yang Y., Zhou Z., Shang Y., Zhuang X., Photocatalysis-Coagulation to Control Ultrafiltration Membrane Fouling Caused by Natural Organic Matter, *Journal of Cleaner Production*, 265, 121790, **2020**.
36. Wang H., Park M., Liang H., Wu S., Lopez I.J., Ji W., et al., Reducing Ultrafiltration Membrane Fouling During Potable Water Reuse Using Pre-Ozonation, *Water Research*, 125, 42-51, **2017**.
37. Liao Y., Bokhary A., Maleki E., Liao B., A Review of Membrane Fouling and its Control in Algal-Related Membrane Processes, *Bioresource Technology*, 264, 343-358, **2018**.
38. Liu T., Drews A., Membrane Fouling in Membrane Bioreactors-characterizations, Contradictions, Cause and Cures, *Journal of Membrane Science*, 363, 1-28, **2010**.
39. Hilal N., Ogunbiyi O.O., Miles N.J., Nigmatullin R., Methods Employed for Control of Fouling in MF and UF Membranes: A Comprehensive Review, *Separation Science and Technology*, 40, 1957-2005, **2005**.
40. Vrouwenvelder J.S., van Paassen J.A.M., Wessels L.P., van Dam A.F., Bakker S.M., The Membrane Fouling Simulator: A Practical Tool for Fouling Prediction and Control, *Journal of Membrane Science*, 281, 316-324, **2006**.
41. Iorhemen O.T., Hamza R.A., Tay J.H., Membrane Fouling Control in Membrane Bioreactors (MBRs) Using Granular Materials, *Bioresource Technology*, 240, 9-24, **2017**.
42. Peng N., Widjojo N., Sukitpaneent P., Teoh M.M., Lipscomb G.G., Chung T.S., Evolution of Polymeric Hollow Fibers as Sustainable Technologies: Past, Present, and Future, *Progress in Polymer Science*, 37, 1401-1424, **2012**.
43. Mishima I., Nakajima J., Control of Membrane Fouling in Membrane Bioreactor Process by Coagulant Addition, *Water Science and Technology*, 59, 1255-1262, **2009**.
44. Bagheri M., Akbari A., Mirbagheri S.A., Advanced Control of Membrane Fouling in Filtration Systems Using Artificial Intelligence and Machine Learning Techniques: A Critical Review, *Process Safety and Environmental Protection*, 123, 229-252, **2019**.
45. Ahmad A., Mohd-Setapar S.H., Chuong C.S., Khatoon A., Wani W.A., Kumar R., et al., Recent Advances in New Generation Dye Removal Technologies: Novel Search for Approaches to Reprocess Wastewater, *RSC Advances*, 5, 30801-30818, **2015**.
46. Kimura K., Oki Y., Efficient Control of Membrane Fouling in MF by Removal of Biopolymers: Comparison of Various Pretreatments, *Water Research*, 115, 172-179, **2017**.
47. Togo N., Nakagawa K., Shintani T., Yoshioka T., Takahashi T., Kamio E., Osmotically Assisted Reverse Osmosis Utilizing Hollow Fiber Membrane Module for Concentration Process, *ACS Publications*, 58, 6721-6729, **2019**.
48. Mbakop S., Nthunya L.N., Onyango M.S., Recent Advances in the Synthesis of Nanocellulose Functionalized-Hybrid Membranes and Application in Water Quality Improvement, *Processes*, 9, 611, **2021**.
49. Bouhid de Aguiar I., Schroen K., Microfluidics Used as A Tool to Understand and Optimize Membrane Filtration Processes, *Membranes*, 10, 316, **2020**.

کاربرد زیست‌نانو کامپوزیت‌ها در بسته‌بندی مواد غذایی

فاطمه ساوجبلاغی^۱، مهشید معروف‌خانی^{۲*}

۱- تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشجویی کارشناسی ارشد مهندسی پلیمر

۲- قزوین، مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوبین زهرا، گروه مهندسی پلیمر

چکیده ...

نیاز به بسته‌بندی مواد غذایی برای حفظ کیفیت و ماندگاری بیشتر روزه‌روز در حال افزایش است. مواد نانو ساختار به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد و عملکرد بهبود یافته، نسبت به میکروساختارها ترجیح داده می‌شوند. بسته‌بندی‌های پیشرفته مبتنی بر فناوری نانو، ماندگاری و حمل و نقل مواد غذایی را به صورت ایمن و بدون تغییر طعم و کیفیت ممکن کرده است. علاوه بر این، از آلودگی جلوگیری می‌کند و خواص مکانیکی، فیزیولوژیکی، فیزیکی و شیمیایی مواد غذایی را حفظ می‌کند. نانو مواد مختلفی در بسته‌بندی مواد غذایی برای تهیه بسته‌بندی بهبود یافته، فعال، هوشمند و زیستی استفاده شده است. بسته‌بندی هوشمند با تشخیص آلودگی، گازها، رطوبت، دما و سایر عوامل مواد غذایی با استفاده از حسگرها، ایمنی مواد غذایی را تضمین می‌کند. با افزایش تقاضا برای تولید بسته‌بندی جدید، سازگار با محیط زیست و با کارایی بالا، «زیست-نانو کامپوزیت‌ها» در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. زیست-نانو کامپوزیت‌ها، پلیمرهایی زیستی هستند که از دو جزء اصلی تشکیل شده‌اند که اولی به عنوان زمینه به نام زیست پلیمر (فاز پیوسته) و دومی به عنوان عامل تقویت کننده (فاز پراکنده) با ابعادی در محدوده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر، عمل می‌کند. بسته‌بندی زیستی، بسته‌بندی نوین و نسل جدیدی است که پلیمرهای طبیعی را جایگزین پلاستیک‌های سنتزی می‌کند. در این مقاله، تحقیقات اخیر در حوزه زیست-نانو کامپوزیت‌ها بر اساس کاربرد برای نیازهای مختلف و خطر احتمالی مهاجرت نانوذرات مورد بررسی قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی:

زیست-نانو کامپوزیت،
بسته‌بندی مواد غذایی،
بسته‌بندی بهبود یافته،
بسته‌بندی فعال،
بسته‌بندی هوشمند

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

maroufkhani@bzte.ac.ir

۱ مقدمه

بسته‌بندی مواد غذایی نقش مهمی در ایمنی، کیفیت و ماندگاری مواد غذایی دارد. سامانه‌های بسته‌بندی مواد غذایی از ماده غذایی در برابر آسیب‌های فیزیکی (خرد شدن، ساییدگی و ضربه)، شیمیایی (اشعه فرابنفش) و زیست‌شناختی (Biological) ریزاندام‌واره‌ها (Microorganism) در حین حمل‌ونقل، پردازش، ذخیره‌سازی و بازاریابی محافظت می‌کند [۱،۲]. بسته‌بندی‌ها نقش مهمی در حفظ صفات اساسی غذا مانند رنگ، دما، طعم، بافت، کیفیت محصول غذایی، افزایش عمر خود و در نتیجه کاهش ضایعات مواد غذایی دارد. می‌توان از عوامل اصلی خراب شدن مواد غذایی مانند اکسایش، فساد میکروبی و سوخت‌وساز (Metabolism) با سامانه بسته‌بندی خوب به مواد غذایی جلوگیری کرد که منجر به افزایش کیفیت و ماندگاری مواد غذایی می‌شود [۳]. اکسایش محصولات غذایی می‌تواند منجر به کاهش ارزش غذایی، طعم و رنگ شود و در نتیجه کیفیت غذا را کاهش دهد. وجود ریزاندام‌واره‌های بیماری‌زا خطر ابتلا به بیماری‌های منتقل‌شده از طریق غذا را در انسان افزایش می‌دهد. بنابراین، بسته‌بندی مواد غذایی برای محافظت و مهار میکروب‌ها ضروری است. در سال‌های اخیر پیشرفت چشمگیری در زمینه بسته‌بندی صورت گرفته است و امروزه از بسته‌بندی‌های نوین از جمله بسته‌بندی بهبود یافته (Improved)، فعال (Active) و هوشمند (Smart) استفاده می‌شود [۲،۴].

در صنعت بسته‌بندی، از مواد مختلفی استفاده می‌شود تا محصول را از محیط خارجی جدا کند. این مانع فیزیکی غیرسمی و غیرقابل نفوذ، باید متناسب با نوع کاربرد خواص مناسبی از جمله خواص فیزیکی، شیمیایی، مکانیکی، پایداری حرارتی، فعالیت ضد میکروبی و خاصیت ممانعتی در برابر رطوبت و نور از خود نشان دهد. انواع مختلف بسته‌بندی شامل کاغذ، شیشه، فلز، پلاستیک، زیست‌پلیمرها و زیست‌نانوکامپوزیت‌ها برای نگهداری مواد غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲،۵،۶]. در میان مواد مختلف برای بسته‌بندی، پلاستیک‌ها به دلیل وزن سبک، مقرون‌به‌صرفه بودن، شفافیت بالا، استحکام، پایداری، تطبیق‌پذیری و سهولت فرآیند بیشترین کاربرد را دارند و روند استفاده از پلاستیک در دهه‌های گذشته به شدت افزایش یافته است [۷،۸]. علاوه بر این، این پلیمرهای سنتزی خواص مکانیکی، حرارتی و ممانعتی (Barrier) خوبی دارند. امروزه به دلیل حجم تولید بالا، زمان استفاده کوتاه، دفع نامناسب و زیست‌تخریب‌ناپذیری (Biodegradability) پلاستیک‌های سنتزی باعث نگرانی‌های عمده در سراسر

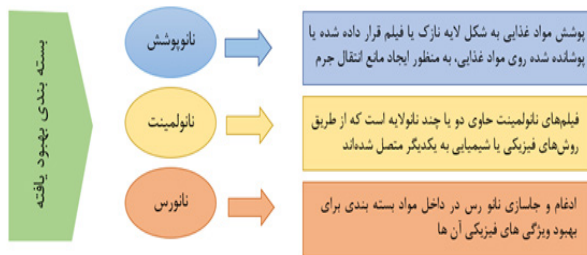
جهان شده است. امروزه، تحقیقات زیادی برای استفاده از زیست‌پلیمرها به‌عنوان مواد بسته‌بندی به دلیل ماهیت تجدیدپذیری و زیست‌تخریب‌پذیری آن‌ها انجام شده است [۲،۹،۱۰]. در این مقاله به بررسی انواع بسته‌بندی با استفاده از زیست‌نانوکامپوزیت‌ها و مزیت آن‌ها پرداخته می‌شود.

۲ زیست‌نانوکامپوزیت

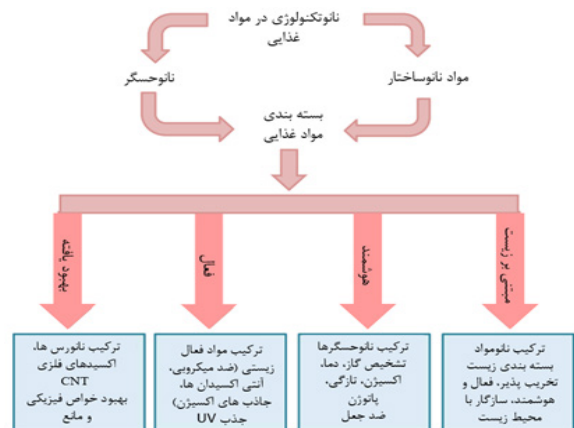
نانوفناوری شاخه‌ای است که با تولید، تعیین مشخصات، ساخت و استفاده از مواد نانو ساختار (اندازه ۱ تا ۱۰۰ نانومتر) برای کاربردهای مختلف سروکار دارد. نانوذرات می‌توانند خواص مکانیکی پلیمر بسته‌بندی را با بهبود استحکام، دوام، انعطاف‌پذیری و خاصیت ممانعتی اصلاح کنند. همچنین، خواص فیزیکی و شیمیایی مانند نفوذ، استحکام، رنگ، حلالیت، خواص نوری و مغناطیسی با استفاده از نانوذرات بهبود می‌یابد [۴،۱۱].

با پیشرفت تحقیقات در زمینه زیست‌پلیمرها و علم نانو، استفاده هم‌زمان از این دو ماده در بسته‌بندی منجر به تولید زیست‌نانوکامپوزیت شد که سازگار با محیط‌زیست است. نانوذرات وارد شده به ماتریس پلیمری، به‌عنوان تقویت‌کننده عمل می‌کنند و همچنین مسیر انتشار پیچیده‌ای ایجاد می‌کند که منجر به کاهش نفوذپذیری گاز (اکسیژن، بخار آب، طعم، چربی) و آب می‌شود. نانوذرات همچنین می‌توانند با زیست‌پلیمرها پیوند ایجاد کنند و در نتیجه برهم‌کنش مولکول‌های آب با پلیمر را کاهش می‌دهند. این عوامل منجر به افزایش خواص بازدارنده مواد بسته‌بندی می‌شود. پیوند بین زیست‌پلیمر و نانوذره منجر به افزایش خواص مکانیکی مواد بسته‌بندی می‌شود. در نهایت، نسبت ابعاد بالا و پراکندگی همگن نانوذرات می‌تواند مقاومت مکانیکی و حرارتی مواد بسته‌بندی را به دلیل تحرک مولکولی پلیمر تقویت کند [۱۲].

برای بسته‌بندی مواد غذایی نانومواد مختلفی مانند نانوذرات نقره (Ag)، نانوذرات مس (Cu)، نانوذرات اکسیدروی (ZnO)، نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم (TiO₂)، نانوذرات دی‌اکسیدسیلیکون، نانوسلولز، نانوصفحات رس، نانوکیتوسان و غیره استفاده می‌شود. از جاذب‌های اکسیژن مانند ZnO می‌توان برای بسته‌بندی محصولات گوشتی پخته، پنیر، محصولات نانوائی، میوه‌ها، سبزیجات، دانه‌ها، آجیل و غیره استفاده کرد تا از تغییر رنگ، رشد کپک، ترشی و از دست رفتن ویتامین C جلوگیری کند. جاذب‌های اتیلن مانند ژئولیت، نقره، TiO₂ و ZnO را می‌توان برای بسته‌بندی‌های غذایی میوه‌ها و سبزیجات با کاهش رسیدن و پیری، در نتیجه افزایش کیفیت و افزایش



شکل ۲ روش‌های نانوفناوری برای بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی بسته بندی مواد غذایی.



شکل ۱ طبقه بندی بسته بندی مواد غذایی.

میزان ۹۰ درصد) در مقایسه با مواد بدون نانوصفحات رس مونت‌موریلونیت افزایش یافت [۱۶]. روش‌های مختلف فناوری نانو برای بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی بسته بندی در شکل ۲ نشان داده شده است.

ماندگاری استفاده کرد [۲،۱۳].

۳ انواع بسته بندی مواد غذایی

کاربرد نانوفناوری در بخش مواد غذایی را می‌توان به دو گروه عمده تقسیم کرد: ترکیبات نانوساختار و نانوحسگر در مواد غذایی (شکل ۱). بسته بندی‌های مدرن مبتنی بر فناوری نانو شامل نانومواد مختلف (نانوپرکننده‌ها، نانوفلزات، نانوحسگرها)، اکسیدهای فلزی، ترکیبات زیست‌فعال، آنتی‌اکسیدان‌ها، جاذب‌های اکسیژن و غیره است. بسته بندی مبتنی بر زیست اساساً از مواد زیست‌تخریب‌پذیر یا زیست‌سازگار استفاده می‌کند که جایگزین پایداری برای بسته بندی‌های سنتزی است [۱۱].

۳-۱ بسته بندی بهبود یافته

هدف اساسی استفاده از نانومواد در بسته بندی مواد غذایی، افزایش خواص مکانیکی و فیزیکی بسته بندی مانند خواص ممانعتی در برابر عبور گاز، مقاومت در برابر دما و رطوبت، استحکام مکانیکی و انعطاف‌پذیری است [۱۴]. نانوذرات مختلفی که برای صنایع بسته بندی نوشیدنی‌ها و روغن‌ها استفاده می‌شوند، درصد وزنی نانومواد، به‌عنوان مثال نانوصفحات رس، تا حدود ۵ درصد وزنی است. این نانومواد خواص بازدارنده بسته بندی مانند کاهش نفوذ اکسیژن و دی‌اکسیدکربن را تا ۸۰ تا ۹۰ درصد بهبود می‌بخشند [۱۵]. کیم (Kim) و همکاران گزارش کردند که افزودن بیش از ۳ درصد وزنی خاک رس در ماتریس اتیلن‌وینیل‌الکل منجر به کاهش خواص کششی و شفافیت نوری به دلیل تشکیل کلوخ‌های رسی می‌شود. اما، با افزودن تنها ۳ درصد وزنی خاک رس به نانوکامپوزیت، ممانعت در برابر عبور اکسیژن (به میزان ۵۹ درصد) و سد بخار آب (به

۳-۱-۱ نانوپوشش‌ها

رایج‌ترین روش نانوفناوری برای بهبود خواص بسته بندی مواد غذایی، نانوپوشش است. این پوشش‌ها می‌توانند به‌عنوان موانع رطوبت، چربی و گاز عمل کنند. پوشش‌ها به‌طور مستقیم روی محصول غذایی اعمال می‌شوند یا با افزودن محلول تشکیل فیلم مایع یا با ترکیبات مذاب تشکیل می‌شوند. پوشش‌های خوراکی که برای بسته بندی مواد غذایی استفاده می‌شوند، عموماً از لیپیدها، پروتئین‌ها و زیست‌پلیمرها/پلی‌ساکاریدها که ایمنی غذا را تضمین کرده و با اجتناب از آلودگی به محیط زیست کمک می‌کند (شکل ۳) [۱۵،۱۷].

۳-۱-۲ نانو چندلایه‌ها

نانو چندلایه‌ها مزایایی برای تهیه پوشش‌ها و فیلم‌های خوراکی نسبت به فناوری‌های معمولی دارند و بنابراین می‌توانند کاربرد مهمی در صنایع غذایی و لبنیات داشته باشند. از عوامل عملکردی فعال مانند ضد میکروب‌ها، عوامل ضد قهوه‌ای شدن،



شکل ۳ مواد مورد استفاده برای تولید فیلم‌های پوشش خوراکی در صنایع غذایی.

از محصولات حساس به اکسیژن مانند محصولات پروتئینی، غلات، میوه‌ها، نان و غیره بررسی شده‌اند [۱۷].

۳-۳ بسته‌بندی هوشمند

ایجاد بسته‌بندی مواد غذایی با عملکرد هوشمند، می‌تواند با استفاده از نانوذرات به‌منظور نظارت بر رشد شیمیایی یا زیست‌شیمیایی یا حتی میکروبی در داخل غذا یا محیط اطراف محصول انجام شود. بنابراین می‌توان از عوامل بیماری‌زا (Pathogen) و نانوحسگر گازهای خاص برای تشخیص فساد مواد غذایی استفاده کرد. با استفاده از نانوحسگرها، اطلاعات تغییرات در پارامترهای داخلی یا خارجی در داخل غذا یا در محیط اطراف غذا به مصرف‌کننده انجام می‌شود تا از کیفیت و ایمنی غذا اطمینان حاصل شود (شکل ۴) [۱۵].

۳-۳-۱ نانوحسگرها

نانوحسگرها قابلیت بالایی برای تشخیص سریع، شناسایی و تعیین کمیت ریزاندام‌واره‌های بیماری‌زا و پروتئین‌های آلرژی‌زا دارند. بسته‌بندی مواد غذایی را می‌توان با نانوحسگرهایی مجهز کرد که به رطوبت، تشکیل گازها یا تغییرات دما حساس هستند و به‌عنوان مثال وقتی گاز به‌دلیل فساد مواد غذایی تشکیل می‌شود، بسته‌بندی رنگ‌شانگر را تغییر می‌دهد و در نتیجه مشتری را از نامناسب بودن محصول آگاه می‌کند.

هنگامی که نانوحسگرها در بسته‌بندی مواد غذایی قرار می‌گیرند، می‌توانند ترکیبات شیمیایی خاص، پاتوژن‌ها و سموم موجود در مواد غذایی را شناسایی کنند و وضعیت تازه بودن غذا را در زمان واقعی ارائه می‌دهند. علاوه بر این، حسگر زیستی مبتنی بر نانولوله‌های کربنی چندجداره نیز ساخته شده است که می‌تواند ریزاندام‌واره‌ها، پروتئین‌های سمی و محصولات تخریب‌شده را در غذا و نوشیدنی شناسایی کند [۲۱، ۲۲].

۳-۳-۲ شاخص‌های تازگی و فساد

انواع مختلفی از حسگرهای گاز ایجاد شده‌اند که برهم‌کنش‌های شیمیایی بین ذرات روی سطوح را به سیگنال پاسخ تبدیل می‌کند. پلیمرهای رسانا دارای توانایی قابل‌توجهی برای جابه‌جایی بین حالت رسانایی اکسیدشده (دوپ شده (Doped)) و عایق کاهش‌یافته (بدون دوپ) هستند که اساس بسیاری از کاربردها است. نشانگر روی بسته، حاوی فیلم پلی‌آنیلین است که از طریق تغییر رنگ قابل مشاهده به انواع آمین‌های فرار آزاد شده در طول دوره فساد ماهی پاسخ می‌دهد (شکل ۵). تغییرات رنگ، از نظر تفاوت رنگ پلی‌آنیلین به‌خوبی با سطوح آمین فرار

ضداکسنده، آنزیم‌ها، طعم‌دهنده‌ها و رنگ‌ها می‌توان به‌عنوان بسته‌بندی فعال در فیلم‌ها استفاده کرد. این عوامل عملکردی ماندگاری و کیفیت غذاهای پوشش داده شده را افزایش می‌دهند [۱۵، ۱۷].

۳-۲ بسته‌بندی فعال

این نوع بسته‌بندی در پاسخ به تغییرات نامطلوب محیطی واکنش نشان داده و اثرات نامطلوب این تغییرات را از بین می‌برد [۱۸]. یک سوم مواد غذایی تولیدشده برای مصرف انسان (تقریباً ۱/۳ میلیارد تن در سال)، هر سال در سطح جهان دور ریخته می‌شود. یکی از راهکارهای ممکن برای کاهش فساد مواد غذایی و ضایعات غذایی مرتبط با آن، توسعه بسته‌بندی فعال به‌منظور افزایش ماندگاری محصول است. نانوپرکننده‌ها مانند نقره، اکسیدروی و اکسیدمنیزیم (MgO) دارای خواص ضد میکروبی یا آنتی‌اکسیدانی هستند. افزودن چنین نانوپرکننده‌هایی در ماتریس‌های پلیمری یا زیست‌پلیمری موجب مهار رشد ریزاندام‌واره‌ها می‌شود و در نتیجه فساد مواد غذایی را به تأخیر می‌اندازد [۱۵، ۱۹].

۳-۲-۱ فیلم‌های ضد میکروبی

هدف از استفاده از بسته‌بندی ضد میکروبی حفظ کیفیت مواد غذایی و افزایش ماندگاری آن‌ها از طریق مهار رشد ریزاندام‌واره است. نانومواد ضد میکروبی شامل Ag، TiO₂، ZnO، MgO و غیره هستند. متداول‌ترین فیلم‌های ضد میکروبی برای بسته‌بندی مواد غذایی بر پایه نانوذرات نقره هستند که به‌دلیل سمیت قوی آن برای طیف وسیعی از ریزاندام‌واره‌ها، با پایداری دمای بالا و فراریت کم، به خوبی شناخته شده‌اند. نانوذرات TiO₂ به‌عنوان نانوذره غیرسمی برای بدن انسان و تأیید شده به‌عنوان افزودنی غذا و مناسب برای تماس با مواد غذایی، اغلب در بسته‌بندی مواد غذایی استفاده می‌شود. [۱۵، ۱۷، ۲۰].

۳-۲-۲ فیلم حذف اکسیژن

اکسیژن یکی از عوامل اصلی خراب شدن بسیاری از مواد غذایی به‌طور مستقیم یا غیرمستقیم است. به‌عنوان مثال، واکنش‌های اکسایش مستقیم منجر به قهوه‌ای شدن میوه‌ها و ترش شدن روغن‌های گیاهی می‌شود. بنابراین، اضافه کردن حذف‌کننده‌های O₂ در بسته‌بندی مواد غذایی می‌تواند مقدار O₂ را کاهش داده و باعث افزایش عمر مواد غذایی می‌شود. فیلم‌های حذف‌کننده اکسیژن با افزودن نانوذرات تیتانیوم به پلیمرهای مختلف با موفقیت ساخته شده‌اند و برای بسته‌بندی طیف گسترده‌ای



شکل ۴ نانوحسگرهای مورد استفاده در بسته‌بندی هوشمند برای کاربردهای مواد غذایی.

فعال می‌شود. پس از تابش اشعه فرابنفش، حسگر سفید می‌شود و بی‌رنگ می‌ماند و زمانی که در معرض اکسیژن قرار گیرد، حسگر به رنگ آبی درمی‌آید [۱۷].

و الگوهای رشد میکروبی در نمونه‌های ماهی همبستگی داشت. این پاسخ‌ها نظارت بر زمان واقعی فساد ماهی را در دماهای ثابت مختلف یا با نوسانات دما فعال می‌کند [۱۷].

۳-۳-۴ برچسب‌های فعال و قابلیت ردیابی

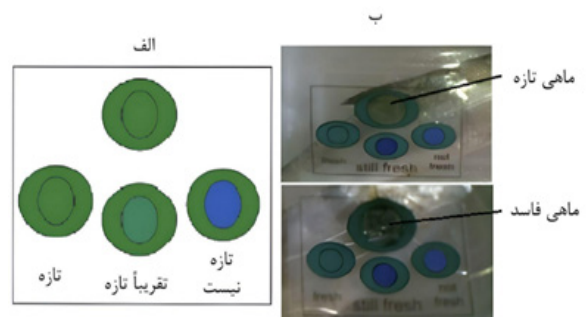
اخیراً جدیدترین ابزارهای فنی برای ردیابی مواد غذایی ارائه شده است که امکان شناسایی اقلام را در هر مرحله از زنجیره فراهم می‌کند. به‌طور کلی، برچسب‌های فعال در بسته‌بندی برای شناسایی فرکانس رادیویی هستند. ساده‌ترین سامانه فرکانس رادیویی ابزار شناسایی محصول است که از ریزتراشه بی‌سیم و آنتن در برچسب استفاده می‌کنند که نیازی به تماس فیزیکی یا موقعیت‌یابی دید (مانند بارکد) با خواننده ندارد و می‌تواند در دماهای بالا و فشارهای مختلف کار کند. برچسب‌های شناسایی فرکانس رادیویی با قابلیت نانو بسیار کوچک و انعطاف‌پذیر هستند و می‌توانند روی برچسب‌های نازک چاپ شوند و در نتیجه قیمت تمام‌شده کمتری خواهد داشت [۱۷، ۲۵].

۳-۳-۴ بسته‌بندی زیستی

زیست‌پلیمرها، پلیمرهای طبیعی هستند که عموماً به‌عنوان پلیمرهایی که از منابع تجدیدپذیر منشأ گرفته‌اند توصیف می‌شوند (شکل ۶). زیست‌پلیمرها بر اساس منشأ آن‌ها به سه گروه زیست‌توده (Biomass)، ریزاندام‌واره و سنتز شده در آزمایشگاه (Laboratory Synthetic) طبقه‌بندی می‌شوند. بسته‌بندی زیستی جایگزین مناسبی برای پلاستیک‌های سنتزی به نظر می‌رسد زیرا می‌تواند به‌طور موثر مسائل پایداری و چالش‌های زیست‌محیطی مرتبط با تولید، استفاده و دفع مواد بسته‌بندی غیرقابل تجزیه و تجدیدناپذیر را برطرف کند [۹].

۳-۳-۳ نشانگرهای O_2

اکسیژن عامل اصلی فساد مواد غذایی است که منجر به تنفس، اکسایش لیپیدها، رشد میکروبی هوازی و تغییرات نامطلوب در رنگ، مزه و بو می‌شود. بنابراین، چندین محصول غذایی تحت بسته‌بندی اتمسفر اصلاح‌شده (Modified Atmosphere Packaging) با اکسیژن کاهش یافته در محیط قرار می‌گیرند تا در مقایسه با محصولات بسته‌بندی شده با هوای اتمسفر، عمر مفید را در حدود ۳ تا ۴ برابر افزایش دهند. در میان انواع شاخص‌های کیفیت محصول، شاخص‌های اکسیژن رنگی رایج‌ترین مورد استفاده در محصولات غذایی MAP هستند که از رنگ ردوکس، عامل کاهنده، فوتوکاتالیست و پلیمر کپسوله‌کننده تشکیل شده‌اند [۲۳، ۲۴]. نشانگر اکسیژن رنگ‌سنجی با اشعه فرابنفش

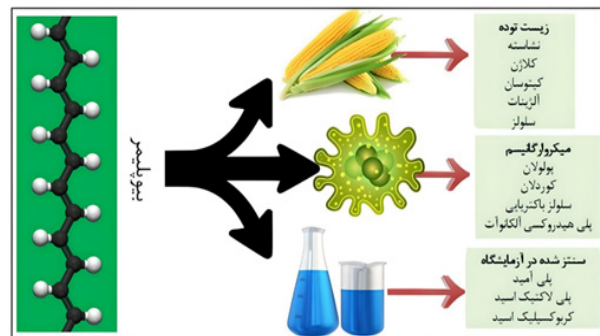


شکل ۵ حسگر تازه‌گی برای بسته‌بندی هوشمند مبتنی بر نانوالیاف پلی‌آنیلین. الف) تغییر رنگ مرجع حسگر برای تشخیص تازه‌گی ماهی و ب) پاسخ حسگر به ماهی تازه و ماهی فاسد است [۱۷].

آکريل آميد) برای بهبود خواص مکانیکی و بازدارندگی نشاسته استفاده شده‌اند [۱۱، ۲۸]. خاک رس به‌عنوان پرکننده برای بهبود خواص نشاسته ترموپلاستیک در چنین کاربردهایی استفاده شده است. نشان داده شده است که هم استحکام کششی و هم ازدیاد طول در هنگام شکست ترموپلاستیک‌ها با حضور مقادیر کمی (۵٪) مونت‌موریلونیت‌سدیم افزایش یافته است. علاوه بر این، دمای تجزیه افزایش یافته و ضریب انتشار نسبی بخار آب کاهش یافته است. نتایج خواص مکانیکی نیز افزایش مدول و استحکام کششی را نشان می‌دهد [۱۷، ۲۹]. اولیورا (Oliveira) و همکاران فیلم بسته‌بندی با ترکیب نانوبلورهای نشاسته در ماتریس نشاسته هسته‌انبه طراحی کرد. در اینجا نانوبلور نشاسته در مقایسه با فیلم شاهد، استحکام کششی را ۹۰ درصد و مدول یانگ را تا ۱۲۰٪ افزایش داد. علاوه بر این، نفوذپذیری بخار آب ۱۵٪ کاهش یافت [۳۰].

۳-۴-۲ نانومواد مبتنی بر سلولز

سلولز جزء فراوان‌ترین پلیمرهای طبیعی است و مانند نشاسته از واحدهای مونومر گلوکز نیز تشکیل شده است. اما استفاده از آن در بسته‌بندی به‌دلیل ماهیت آب‌دوست، ویژگی‌های حلالیت ضعیف و ساختار بلوری آن دشوار است. نانوذرات سلولز اغلب برای تقویت کامپوزیت‌های پلیمری برای کاربردهای بسته‌بندی مواد غذایی استفاده می‌شود. ساختار نانومقیاس و سطح ویژه



شکل ۶ طبقه‌بندی زیست‌پلیمرها [۱].

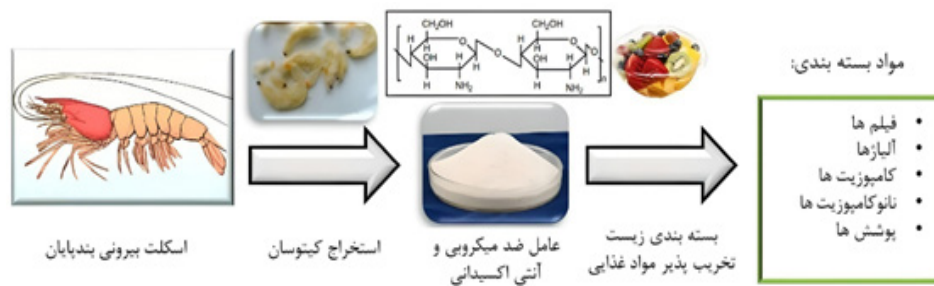
در بین کاربردهای بی‌شمار، بسته‌بندی مواد غذایی جذاب‌ترین کاربرد زیست‌پلیمرها است. خواص برخی از پلیمرهای زیستی مهم در جدول ۱ ارائه شده است [۱].

۳-۴-۱ نانومواد مبتنی بر نشاسته

نشاسته، پلیمری ارزان‌قیمت، قابل‌باز یافت و سازگار با محیط‌زیست برای بسته‌بندی است. با این حال، خواص مکانیکی و ممانعتی پایین و حساسیت به اشعه فرابنفش و جذب رطوبت از معایب عمده پلیمرهای مبتنی بر نشاسته است. فیلم‌های پلیمری مبتنی بر نشاسته دارای ویژگی‌های ممانعتی قوی در برابر اکسیژن هستند اما کاربرد آن‌ها به‌دلیل حساسیتشان به رطوبت محدود می‌شود. نانوذراتی مانند ZnO ، TiO_2 ، گرافن، پلی(متیل متاکریلات-کو-

جدول ۱ ترکیب و خواص برخی از زیست‌پلیمرهای رایج [۱، ۲۶، ۲۷].

ردیف	پلی‌ساکارید	ساختار	خواص
۱	آلژینات	مانورونیک گلوکورونیک‌اسید	شکننده-نفوذپذیری آب بالا- اتصال عرضی با کلسیم- توانایی تشکیل فیلم- غیرسمی
۲	کتینن	N- استیل گلوکز آمین	شفاف- غیر سمی- زیست‌سازگار- ضدقارچ و ضدباکتری
۳	سلولز	گلوکز	شفاف- حساس به آب- خواص مکانیکی خوب- توانایی ضعیف در تشکیل فیلم- بلورینگی بالا
۴	کیتوسان	D-گلوکز آمین N-استیل-D-گلوکز آمین	شکننده- ضد باکتری و ضد قارچ- غیر سمی- مانع گازها- توانایی تشکیل فیلم
۵	کاراگینان	گالاکتوز	شکننده- شکل‌پذیر- آب‌دوست- توانایی زل‌شوندگی عالی- قابلیت بالا در تشکیل فیلم
۶	پولولان	مالتوتریوز	خوراکی- شفاف- قابلیت آب‌بندی حرارتی- حلالیت در آب بالا- مانع اکسیژن- مقاوم در برابر روغن- مقاوم در برابر چربی- انعطاف‌پذیر- استحکام مکانیکی عالی
۷	صمغ زانتان	گلوکز، مانوز، گلوکورونیک‌اسید، استات، پیروات	خوراکی- قابل تجزیه زیستی



شکل ۷ کیتوسان: ویژگی ها و کاربردها [۱۱].

فیلم را در آب افزایش می دهد. در غلظت ۰/۵ درصد TiO_2/Ag ، بیشترین اثر ضدباکتریایی و کمترین میزان عبور نور با ۵۴/۶ درصد مشاهده شد، در حالی که در این شرایط کاهش مقاومت کششی مشاهده شد [۳۳].

در جدول ۲ برخی از پلیمرهای طبیعی و ویژگی نانو کامپوزیت آن ها در صنعت بسته بندی ذکر شده است.

۴ مهاجرت نانومواد و تأثیر آن بر سلامتی

مهاجرت نانومواد یکی از مسائل جدی در بسته بندی مواد غذایی است. مهاجرت، انتقال ناخواسته مواد موجود در بسته بندی به مواد غذایی است. این مشکل ممکن است ایمنی غذا و در نتیجه سلامت مصرف کننده را تحت تأثیر قرار دهد. استفاده از نانومواد در کاربردهای نانوحسگر یا بسته بندی مواد غذایی می تواند منجر به مهاجرت این نانومواد و انتقال به بدن انسان شود. این امر می تواند از طریق استنشاق، نفوذ به پوست یا بلع به دلیل شسته شدن نانومواد از بسته بندی یا عناصر حسگر به داخل غذا، یا با ذخیره سازی بسته بندی و نانوحسگرها در محل های دفن زباله با امکان انتشار در محیط، هوا، آب و خاک رخ دهد. عوامل مختلفی بر مهاجرت نانومواد به مواد غذایی تأثیر می گذارد. این عوامل را می توان به ویژگی های نانوذره (مانند حلالیت، اندازه ذرات، غلظت، وزن مولکولی و نفوذ در پلیمر)، شرایط محیطی (دما، تنش مکانیکی)، وضعیت غذا (pH و ترکیب)، ویژگی های بسته بندی (گرانروی و ساختار پلیمری) و زمان تماس نسبت داد. به عنوان مثال، دماهای بالا و مقادیر pH پایین، حلالیت نانومواد فلزی را در محلول آبی افزایش می دهد و در نتیجه مهاجرت آن ها را افزایش می یابد. پلیمرهای با وزن مولکولی کمتر که حجم آزاد بیشتری دارند، سرعت مهاجرت و انتشار نانوذرات را تسریع می کنند. همچنین رابطه معکوس بین نرخ مهاجرت سامانه و اندازه نانوذرات وجود دارد. اگر ماهیت غذا با نوع بسته بندی سازگار باشد، خود غذا ممکن است به درون ماتریس پلیمری جذب شود و شکاف بین زنجیره های پلیمری

بالای سلولز، خواص مکانیکی، تخریب زیستی، نوری و سدی نانو کامپوزیت های سلولزی را به مقدار قابل توجهی افزایش می دهد. افزودن نانوسلولز در ماتریس پلیمری استحکام کششی را افزایش می دهد و در نتیجه خواص مکانیکی، پایداری حرارتی و کشسانی را کاهش می دهد [۲،۱۵،۳۱]. نیو (Niu) و همکاران بسته بندی مواد غذایی مبتنی بر کیتوسان / پلی لاکتیک اسید را با ترکیب نانوالیاف سلولزی تهیه کردند. فیلم کامپوزیتی دو لایه ایجاد کردند که لایه اول نانوالیاف سلولزی اصلاح شده توسط رزین و لایه دوم ماتریس پلی لاکتیک اسید پوشیده شده با کیتوسان بود. این فیلم خواص مکانیکی بهبود یافته ای را نشان داد که به تدریج تا ۳۲/۳ مگاپاسکال با غلظت نانوالیاف سلولز ۸ درصد افزایش یافت و همچنین فعالیت ضد میکروبی قابل توجهی در برابر باکتری اشرشیاکلی و باسیلوس سوبتیلیس (*Bacillus subtilis*) نشان داد [۲].

۳-۴-۳ نانومواد مبتنی بر کیتوسان

کیتین پلیمری طبیعی از N-استیل-D-گلوکوزامین است که با بقایای N-گلوکوزامین از طریق پیوندهای گلیکوزیدی (۱-۴) β متصل شده است. کیتوسان واحد تکرار شونده ای از D-گلوکوزامین است که با پیوند گلیکوزیدی (۱-۴) β متصل است. کیتوسان به دلیل وجود گروه های آمینه در محیط اسیدی آبی محلول است (شکل ۷). این پلیمر زیست سازگار، زیست تخریب پذیر و غیرسمی است. اشکالات اصلی استفاده از کیتوسان به عنوان ماده بسته بندی در مقایسه با پلیمرهای مبتنی بر نفت در خواص مکانیکی، حرارتی، بازدارندگی ضعیف و مقاومت کم در برابر رطوبت است [۲،۱۱،۲۸،۳۲].

کیتوسان فعالیت ضد میکروبی بالایی در برابر طیف وسیعی از ریزاندامواره های بیماری زا و عامل فساد از جمله قارچ ها و باکتری های گرم مثبت و گرم منفی از خود نشان داده است [۱۵]. در مطالعه ای نشان داده شد که افزودن TiO_2/Ag در ژلاتین ماهی و فیلم کامپوزیت کیتوسان به طور قابل توجهی حلالیت

جدول ۲ ویژگی‌های زیست-نانوکامپوزیت‌های مورد استفاده در صنعت بسته‌بندی.

مرجع	ویژگی نانوکامپوزیت‌ها	نانوذره	ویژگی	پلیمر
[۳۴]	بهبود خاصیت سدی، کاهش خاصیت آب‌دوستی نشاسته	نانو لوله کربنی (CNT)	پلیمر طبیعی، پلی‌ساکارید طبیعی، تجدیدپذیر، زیست‌تخریب پذیر، غیرسمی، ارزان، در دسترس، دوست‌دار محیط‌زیست	نشاسته (Starch)
[۳۵]	افزایش استحکام کششی و مدول یانگ، کاهش جذب آب نشاسته	نانورس		
[۳۶]	افزایش ازدیاد طول در هنگام شکست، افزایش استحکام کششی و نقطه ذوب و دمای انتقال شیشه‌ای	مونت‌موریلونیت، (TiO ₂)		
[۳۷]	کاهش نفوذپذیری ریزاندام‌واره‌ها، کاهش جذب آب و شکنندگی نشاسته، افزایش دمای انتقال شیشه‌ای، افزایش خواص سدی	نانوتقویت‌کننده‌های سلولزی		
[۳۸]	افزایش خاصیت بلورینگی پلی‌لاکتیک اسید- بهبود خاصیت سدی	نانو اکسیدروی (ZnO)	پلیمر با منشأ طبیعی، خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی عالی، تجدیدپذیر، تخریب‌پذیر، غیرسمی، سازگار با محیط‌زیست، فرایندپذیری خوب	پلی‌لاکتیک اسید (PLA)
[۳۹]	افزایش خواص سدی	مونت‌موریلونیت		
[۴۰]	افزایش خواص سدی	(CaCO ₃)		
[۴۱]	افزایش بلورینگی	نانونقره (Ag)		
[۴۲]	افزایش خواص مکانیکی، بهبود خاصیت سدی بخار آب، برهم‌کنش قوی	نانو الیاف سلولزی (CNR)	پلیمر طبیعی، ضد میکروبی، سازگار با محیط‌زیست	کیتوسان (Chitosan)
[۴۳]	افزایش مقاومت کششی و مدول یانگ	نانوروی (Zn)	پلیمر طبیعی، پلی‌ساکارید طبیعی، زیست‌سازگار، تخریب‌پذیر، ارزان، سبک، استحکام بالا	هیدروکسی پروپیل متیل سلولز (HPMC)
[۴۴]	بهبود استحکام کششی، افزایش خواص سدی، کاهش نفوذپذیری بخار آب	نانوکیتوسان (CS)		
[۳۹]	بهبود استحکام مکانیکی، افزایش مدول یانگ و استحکام کششی	مونت‌موریلونیت	پلیمر طبیعی، کاربردهای تجاری، ماهیت قطبی، ساختار خطی، حجم آزاد کم، زیست‌سازگار، خاصیت سدی در مقابل اکسیژن، نفوذپذیری کم بخار آب	پروتئین
[۳۹]	افزایش خواص کششی	(TiO ₂)		
[۴۵]	بهبود خواص مکانیکی	لیگنین (LN)	پلیمر طبیعی، آب‌دوست، زیست‌سازگاری، مقاوم در برابر حلال، عملکرد مکانیکی خوب	پلی‌وینیل‌الکل (PVA)
[۴۶]	افزایش خواص سدی، کاهش نفوذپذیری ریزاندام‌واره‌ها، عدم سمیت سلولی	نانونقره، سلولز		

نانوذرات را بر روی سامانه‌های زیستی نشان داده‌اند. عوارض جانبی ناشی از قرار گرفتن در معرض نانوذرات شامل تشکیل گونه‌های فعال اکسیژن (Reactive Oxygen Species)، تغییر ماهیت پروتئین و اختلال میتوکندری (Mitochondrial) می‌شود. نگرانی بالقوه باید بر روی مهاجرت نانومواد از بسته‌بندی یا عناصر حسگر داخل بسته‌بندی به غذا متمرکز شود. مشهودترین مسیر تماس نانومواد با بدن انسان در

را افزایش داده و در نتیجه سرعت مهاجرت را تسریع کند. به‌عنوان مثال، چربی‌هایی که تمایل بیشتری به پلی‌اتیلن (PE) و پلی‌پروپیلن (PP) دارند ممکن است توسط بسته‌بندی جذب شده و منجر به افزایش تحرک پلاستیک و نرخ مهاجرت بالاتر شود. روش نگه‌داری غذاها نیز مسئله مهمی است و می‌تواند بر مهاجرت نانوذرات تأثیر بگذارد، [۲۰، ۴۷]. برخی از مطالعات انجام‌شده اثرات سم‌شناسی احتمالی

اعطاشده بین‌المللی برای آزمایش‌های سمیت نانومواد برای استانداردهای داده‌ها به دلیل تنوع آن‌ها مورد نیاز است [۱۵].

۵ نتیجه‌گیری

مواد مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی غالباً از منابع فسیلی تجدیدناپذیر مانند مواد پلاستیکی مبتنی بر نفت مشتق می‌شوند و در دفع و بازیافت با مشکلات زیادی مواجه هستند. زیست‌نانوکامپوزیت‌ها به دلیل زیست‌تخریب‌پذیری، در دسترس بودن و توانایی کاهش استفاده گسترده از سوخت‌های فسیلی، منبع خوبی برای جایگزینی فیلم‌های پلاستیکی سنتزی هستند. استفاده از نانوذرات در بسته‌بندی مواد غذایی به دلیل مهاجرت نانوذرات به محصولات غذایی چالش بزرگی است. این ممکن است در نهایت منجر به سمیت سلولی در سلول‌های انسانی در هنگام مصرف محصولات غذایی یا در تماس با آن شود. بنابراین، مطالعه مهاجرت و اثر سمیت سلولی نانوذرات قبل از صنعتی شدن مواد بسته‌بندی بسیار مهم است. با این حال، مطالعات کافی در مورد تأثیر نانوذرات بر سلامت انسان وجود ندارد و مهاجرت آن‌ها به مواد غذایی مستلزم مطالعات بیشتر است. همچنین ترکیب مواد بسته‌بندی بهبودیافته، فعال و هوشمند با استفاده از نانوذرات از دیدگاه‌های آینده در این زمینه مطالعاتی است. با ترکیب بسته‌بندی فعال و هوشمند، مواد بسته‌بندی مورد استفاده به‌ویژه برای حمل‌ونقل طولانی و بسته‌بندی‌های بزرگ را می‌توان با قرار دادن نانوحسگرها در مواد زیست‌نانوکامپوزیت به سطح بالاتری برد. این حسگرها می‌توانند مستقیماً به سامانه رایانه‌ای متصل شوند تا تغییرات مواد مانند خواص ضدمیکروبی، شیمیایی یا حرارتی را مشاهده کنند.

کاربردهای غذایی، پس از مصرف است. بنابراین، ویژگی‌های دستگاه گوارش مانند pH، وجود مولکول‌های فعال سطحی مختلف، الکترولیت‌ها، آنزیم‌های گوارشی و نیروهای مکانیکی بر جذب نانومواد تأثیر می‌گذارد که ممکن است باعث تغییر در خواص و حالت تجمع نانوذرات شود. مهاجرت نانوذره از انواع مختلف نانوکامپوزیت‌ها به غذا توسط اچ‌گویی (Echegoyen) و همکارانش بررسی شد که نتایج نشان داد که در مواد غذایی اسیدی بالاترین سطح مهاجرت نانوذره شناسایی شده است. علاوه بر این، تجمع ذرات نانولوله کربنی در موجودات زنده و در نتیجه تشکیل ROS می‌تواند نانولوله‌ها را به‌عنوان نانومواد سمی بالقوه طبقه‌بندی کند. مهاجرت اکسیدهای فلزی مختلف مانند Al_2O_3 ، TiO_2 ، ZnO ، SiO_2 که در بسته‌بندی مواد غذایی برای بهبود خواص مکانیکی، ضد میکروبی، مسدودکننده نور و مانع گاز پلیمرها مورد استفاده قرار می‌گیرند، مورد بررسی قرار گرفت و هیچ مهاجرت قابل توجهی از نانومواد از بسته‌بندی به مواد غذایی مشخص نشد [۵، ۱۵، ۴۸، ۴۹].

اگرچه، تحقیقات بیشتری بر روی خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و ارزیابی قرار گرفتن در معرض سمیت نانومواد، برای رسیدگی به بسیاری از عدم قطعیت‌های فعلی و محدودیت‌های استفاده از آن‌ها در کاربردهای غذایی مورد نیاز است. انتظار می‌رود که تحقیقات در آینده برهم‌کنش و پایداری نانومواد را در مواد غذایی در دستگاه گوارش و بافت‌های زیستی مطالعه کنند. همچنین، روش‌های معمول برای شناسایی و تعیین کمیت نانومواد در مواد در تماس با غذا و همچنین روش‌هایی برای ارزیابی سمیت از جمله قرار گرفتن در معرض مزمن و سرطان‌زایی نانومواد باید توسعه یابد. علاوه بر این، پروتکل‌های

مراجع

1. Qasim U., Osman A.I., AlMuhtaseb A.H., Farrell C., AlAbri M., Ali M., Vo D.N., Jamil F., Rooney D.W., Renewable Cellulosic Nanocomposites for Food Packaging to Avoid Fossil fuel Plastic Pollution: A Review, *Environmental Chemistry Letters*, 19, 1, 613-641, **2021**.
2. Perera K.Y., Jaiswal S., Jaiswal A.K., A Review on NanoMaterials and Nanohybrids Based Bio-nanocomposites for Food Packaging, *Food Chemistry*, 376, 131912, **2022**.
3. Braga L.R., Rangel E.T., Suarez P.A.Z., Machado F., Simple Synthesis of Active Films Based on PVC Incorporated with silver Nanoparticles: Evaluation of the Thermal, Structural and Antimicrobial Properties, *Food Packaging and Shelf Life*, 15, 122-129, **2018**.
4. Ashfaq A., Khursheed N., Fatima S., Anjum Z., Younis K., Application of Nanotechnology in Food Packaging: Pros and Cons, *Journal of Agriculture and Food Research*, 7, 100270, **2022**.
5. Chaudhary P., Fatima F., Kumar A., Relevance of Nanomaterials in Food Packaging and its Advanced Future Prospects, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30, 12, 5180-5192, **2020**.
6. Youssefand A.M., El-Sayed S.M., Bionanocomposites Materials for Food Packaging ApplicationS: Concepts and Future Outlook, *Carbohydrate Polymers*, 193, 19-27, **2018**.
7. Taherimehr M., Yousefnia H., Tabatabaekolour R., Trends and Challenges of Biopolymer-based Nanocomposites in Food Packaging, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 20, 6, 5321-5344, **2021**.
8. Porta R., Sabbah M., Di Pierro P., Biopolymers as Food Packaging Materials, *International Journal Molecular Science*, 21, 4942, **2020**.
9. Ramos O.L., Pereira R.N., Cerqueira M.A., Martins J.R., Teixeira J.A., Malcata F.X., Vicente A.A., Chapter 8- Bio-Based Nanocomposites for Food Packaging and Their Effect in Food Quality and Safety, *Food Packaging and Preservation*, 271-306, **2018**.
10. Kausar A., A Review of High Performance Polymer Nanocomposites for Packaging Applications in Electronics and Food Industries, *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 36, 1, 94-112, **2019**.
11. Chausali N., Saxena J., Prasad R., Recent Trends in Nanotechnology Applications of Bio-based Packaging, *Journal of Agriculture and Food Research*, 7, 100257, **2022**.
12. Basavegowda N., Baek K.H., Advances in Functional Biopolymer-based Nanocomposites for Active Food Packaging Applications, *Polymers*, 13, 23, 4198, **2021**.
13. Sharma R., Jafari S.M., Sharma S., Antimicrobial Bio-nanocomposites and Their Potential Applications in Food Packaging, *Food Control*, 112, 107086, **2020**.
14. Emamhadi M.A., Sarafraz M., Akbari M., Thai V.N., Fakhri Y., Linh N.T.T., Mousavi Khaneghah A., Nanomaterials for Food Packaging Applications: A Systematic Review, *Food and Chemical Toxicology*, 146, 111825, **2020**.
15. Primožič M., Knez Ž., Leitgeb M., (Bio)nanotechnology in Food Science-food Packaging, *Nanomaterials*, 11, 2, 292, **2021**.
16. Kim S.W., Cha S.H., Thermal, Mechanical, and Gas Barrier Properties of Ethylene-vinyl Alcohol Copolymer-based Nanocomposites for Food Packaging Films: Effects of Nanoclay Loading, *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 11, **2014**.
17. Kuswandi B., Environmental Friendly Food Nano-packaging, *Environmental Chemistry Letters*, 15, 2, 205-221, **2017**.
18. Huang J.Y., Li X., Zhou W., Safety Assessment of Nanocomposite for Food Packaging Application, *Trends in Food Science & Technology*, 45, 2, 187-199, **2015**.
19. Shams R., Rizvi Q.H., Dar A.H., Majid I., Khan S., Nanocomposite: Potential Nanofiller for Food Packaging Applications, *Bio-based Packaging*, 119-131, **2021**.
20. Omerović N., Djisalov M., Živojević K., Mladenović M., Vunduk J., Milenković I., Knežević N.Ž., Gadjanski I., Vidić J., Antimicrobial Nanoparticles and Biodegradable Polymer Composites for Active Food Packaging Applications, *Food Science and Food Safety*, 20, 3, 2428-2454, **2021**.
21. Pramanik P.K.D., Solanki A., Debnath A., Nayyar A., El-sappagh S., Kwak K., Advancing Modern Healthcare with Nanotechnology, Nanobiosensors, and Internet of Nano Things: Taxonomies, Applications, Architecture, and Challenges, *IEEE Access*, 8, 65230-65266, **2020**.
22. Sharma C., Dhiman R., Rokana N., Panwar H., Nanotechnology: An Untapped Resource for Food Packaging, *Frontiers in Microbiology*, 8, 1735, **2017**.
23. Kr Deshwal G., Panjagari N.R., Singh A.K., Alam T., Performance Evaluation of a Biopolymer-based In-package UV Activated Colorimetric Oxygen Indicator with Modified Atmosphere Packaged Mozzarella Cheese, *Journal of Packaging Technology and Research*, 5, 2, 51-57, **2021**.

24. Kr Deshwal G., Panjagari N.R., Badola R., Singh A.K., Minz P.S., Ganguly S., Alam T., Characterization of BioPolymer-based UV-activated Intelligent Oxygen Indicator for Food-packaging Applications, *Journal of Packaging Technology and Research*, 2, 29-43, **2018**.
25. Abad E., Zampolli S., Marco S., Scorzoni A., Mazzolai B., Juarros A., Gomez D., Elmi I., Cardinali G.C., Gomez J.M., Palacio F., Cicioni M., Mondini A., Becker T., Sayhan I., Flexible Tag Microlab Development: Gas Sensors Integration in RFID Flexible Tags for Food Logistic, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 127, 1, 2-7, **2007**.
26. Nechita P., Roman M., Review on Polysaccharides Used in Coatings for Food Packaging Papers, *Coatings*, 10, 6, 566, **2020**.
27. Nestic A., Barjas G.C., Brankovic S.D., Davidovic S., Radovanovic N., Delattre C., Prospect of Polysaccharide-based Materials as Advanced Food Packaging, *Molecules*, 25, 1, 135, **2019**.
28. Olayil R., Prabu V.A., DayaPrasad S., Naresh K., Rama Sreekanth P.S., A Review on the Application of Bio-nanocomposites for Food packaging, *Materials Today: Proceedings*, 56, 1302-1306, **2022**.
29. Park H.M., Lee W.K., Park C.Y., Cho W.J., Ha C.S., Environmentally Friendly Polymer Hybrids Part I Mechanical, Thermal, and Barrier Properties of Thermoplastic Starch/clay Nanocomposites, *Journal of Materials Science*, 38, 5, 909-915, **2003**.
30. Oliveira A.V., Silva A.P.M., Barros M.O., Souza Filho M.M., Rosa M.F., Azeredo H.M.C., Nanocomposite Films from Mango Kernel or Corn Starch with Starch Nanocrystals, *Starch*, 70, 1800028, **2018**.
31. Fortunati E., Luzi F., Yang W., Kenny J.M., Torre L., Puglia D., Chapter 4- Bio-Based Nanocomposites in Food Packaging, in *Nanomaterials for Food Packaging*, Elsevier, 71-110, **2018**.
32. Hooda R., Batra B., Kalra V., Singh Rana J., Sharma M., Chitosan-Based Nanocomposites in Food Packaging, in *Bio-based Materials for Food Packaging: Green and Sustainable Advanced Packaging Materials*, Springer, Singapore 269-285, **2018**.
33. Lin D., Yang Y., Wang J., Yana W., Wu Z., Chen H., Zhang Q., Wu D., Qin W., Tu Z., Preparation and Characterization of TiO₂-Ag Loaded Fish Gelatin-chitosan Antibacterial Composite Film for Food Packaging, *International Journal of Biological Macromolecules*, 154, 123-133, **2020**.
34. Bumbudsanpharoke N., Choi J., Ko S., Applications of Nanomaterials in Food Packaging, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15, 9, 6357-6372, **2015**.
35. Sadegh-Hassani F., Mohammadi Nafchi A., Preparation and Characterization of Bionanocomposite Films Based on Potato Starch/halloysite Nanoclay, *International Journal of Biological Macromolecules*, 67, 458-462, **2014**.
36. Oleyaei S.A., Almasi H., Ghanbarzadeh B., Moayedi A.A., Synergistic Reinforcing effect of TiO₂ and Montmorillonite on Potato Starch Nanocomposite Films: Thermal, Mechanical and Barrier Properties, *Carbohydrate Polymers*, 152, 253-262, **2016**.
37. Ilyas R.A., Sapuan S.M., Norrahim M.F., Yasim-Anuar T.A.T., Kadier A., Kalil M.S., Atikah M.S.N., Ibrahim R., Asrofi M., Abral H., Nazrin A., Syafiq R., Aisyah H.A., Asyraf M.R.M., Nanocellulose/starch Biopolymer NanoComposites: Processing, Manufacturing and Applications, *Advanced Processing, Properties, and Applications of Starch and Other Bio-based Polymers*, Chapter 6, Elsevier, 65-88, **2020**.
38. Marra A., Silvestre C., Duraccio D., Cimmino S., Polylactic acid/zinc Oxide Biocomposite Films for Food Packaging Application, *International Journal of Biological Macromolecules*, 88, 254-262, **2016**.
39. Arora A., Padua G.W., Review: Nanocomposites in Food Packaging, *Journal of Food Science*, 75, 1, R43-R49, **2010**.
40. Nekhamanurak B., Patanathabutr P., Hongsrirphan N., Thermal-mechanical Property and Fracture Behaviour of Plasticised PLA-CaCO₃ Nanocomposite, *Plastics, Rubber and Composites*, 41, 175-179, **2012**.
41. Huang Y., Mei L., Chen X., Wang Q., Recent Developments in Food Packaging Based on Nanomaterials, *Nanomaterials*, 8, 10, 830, **2018**.
42. Mohammadi sadati S.M., Shahgholian-Ghahfarrokhi N., Shahrousvand E., Mohammadi-Rovshandeh J., Shahrousvand M., Edible Chitosan/cellulose Nanofiber Nanocomposite Films for Potential Use as Food Packaging, *Materials Technology*, 37, 10, 1276-1288, **2022**.
43. Malik G.K., Mitra J., Zinc Oxide Nanoparticle Synthesis, Characterization, and Their effect on Mechanical, Barrier, and Optical Properties of Hpmc-based Edible Film, *Food and Bioprocess Technology*, 14, 3, 441-456, **2021**.
44. De Moura M.R., Avena-Bustillos R.J., Mchugh T.H., Krochta J.M., Mattoso L.H.C., Properties of Novel Hydroxypropyl Methylcellulose Films Containing Chitosan Nanoparticles, *Journal of Food Science*, 73, 7, N31-N37, **2008**.
45. Xiong F., Wu Y., Li G., Han Y., Xiang F., Transparent nano-Composite Films of Lignin Nanospheres and Poly(vinyl alcohol) for UV-absorbing, *Industrial & Engineering Chemistry*

Research, 57, 4, 1207-1212, **2018**.

46. Sarwar M.S., Niazi M.B.K., Jahan Z., Ahmad T., Hussain A., Preparation and characterization of PVA/nanocellulose/Ag Nanocomposite Films for Antimicrobial Food Packaging, *Carbohydrate Polymers*, 184, 453-464, **2018**.
47. Idumah C.I., Hassan A., Ihuoma D.E., Recently Emerging trends in Polymer Nanocomposites Packaging Materials, *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 10, 58, **2019**, 1054-1109.
48. Garcia C.V., Shin G.H., Kim J.T., Metal oxide-based Nanocomposites in Food Packaging: Applications, Migration, and Regulations, *Trends in Food Science & Technology*, 82, 21-31, **2018**.
49. Echevoyen Y., Nerin C., Nanoparticle Release from Nano-silver Antimicrobial Food Containers, *Food and Chemical Toxicology*, 62, 16-22, **2013**.

واژه‌های کلیدی:

هیدروژل
زیست‌نانوکامپوزیت‌ها،
نانوذرات آلی،
رهایش دارو،
نانوذرات معدنی

کاربرد هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی مبتنی بر زیست‌پلیمرها در سامانه‌های دارورسانی

محمدحسین کرمی^۱، مجید عبدوس^{۲*}، محمدرضا کلایی^۳، امید مرادی^۴

۱- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده شیمی، پژوهشگر پسا دکترا.

۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده شیمی.

۳- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر.

۴- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر قدس، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی.

۵- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، مرکز تحقیقات فن آوری نانو.

چکیده ...

هدف از این مطالعه، بررسی خواص هیدروژل‌های زیست‌پلیمری نانوکامپوزیت حاوی نانوذرات و کاربرد آن‌ها در سامانه‌های رهایش دارو است. هیدروژل نانوکامپوزیت‌های زیست‌پلیمری در سال‌های اخیر به صورت طبیعی و مصنوعی تهیه شده‌اند. هر کدام از روش‌ها مزایا و معایب خاص خود را دارند. در میان زیست‌پلیمرهای طبیعی، سلولز، کربوکسی‌متیل سلولز، کیتوسان، کربوهیدرات متیل کیتوسان، آلژینات، نشاسته و ژلاتین به‌طور گسترده‌ای برای آماده‌سازی هیدروژل نانوکامپوزیت‌های زیست‌پلیمری و همچنین در میان زیست‌پلیمرهای مصنوعی، پلی‌اتیلن گلیکول، پلی‌وینیل‌الکل و پلی‌آکرلیک‌اسید مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. هیدروژل‌ها بعد از بیشینه تورم، استحکام مکانیکی خود را از دست می‌دهند، بنابراین کاربردهایشان محدود می‌شود. سامانه‌های دارورسانی برای رهایش عوامل درمانی به‌کار می‌روند. حامل‌های مختلفی در طراحی سامانه دارورسانی مؤثر برای رهاسازی درمانی به مکان‌های هدف، از جمله پلیمرهای طبیعی و مصنوعی، مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. هیدروژل نانوکامپوزیتی زیست‌سازگار در سال‌های اخیر به‌عنوان یکی از امیدوارکننده‌ترین سامانه‌های تحویل دارو با توجه به قابلیت‌های منحصر به فرد خود با ترکیب ویژگی‌های هیدروژل با نانوذرات مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. در زمینه رهایش دارو در سال‌های اخیر پیشرفت قابل توجهی حاصل شده که به‌ویژه با پیشرفت سریع نانوداروها باعث درک بهتر و بهبود رهایش دارو در مقابل بیماری‌های عفونی و سرطانی شده‌است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

phdabdouss44@aut.ac.ir

۱ مقدمه

Natural	Synthetic
<ul style="list-style-type: none"> • Cellulose • Chitosan • Alginate • Gelatin • Starch • Pectin • Guar gum 	<ul style="list-style-type: none"> • Poly (vinyl alcohol) • Poly (ethylene glycol) • Poly (acrylic acid) • Poly (2-hydroxypropyl methacrylamide)

شکل ۱ معرفی پلیمرهای طبیعی و مصنوعی برای طراحی سامانه‌های رهایش دارو [۱۱].

به علت گروه‌های هیدروکسیل فراوان در آب حل نمی‌شود و باید در حلال‌های آبی گذاشته شود تا حل شود. هیدروژل‌های بر پایه سلولز در رهایش دارو، مهندسی بافت، غشای خالص‌سازی خون و راکتورهای زیست‌سلولی کاربرد دارند و همچنین کربوکسی‌متیل‌سلولز (CMC) از مشتقات خانواده سلولز است که در رهایش دارو کاربرد دارد [۱۲]. کربوکسی‌متیل‌سلولز دارای گروه متیل‌سلولز در زنجیره مولکولی سلولز است که خاصیت آب‌دوستی، غیرسمی، گرانبوی بالا، زیست‌تخریب‌پذیر و زیست‌سازگار که اغلب در تحقیقات زیست‌دارویی به خصوص رهایش دارو به کار می‌رود [۱۳]. کربوکسی‌متیل‌سلولز زمانی که با نانوذرات اکسید آهن، اکسیدروی، اکسیدمس، کربنات کلسیم ترکیب شود، به شکل هیدروژل درمی‌آید [۱۴].

۲-۳ کیتوسان

کیتوسان پلیمری طبیعی و کاتیونی شامل N-استیل گلوکزآمین است که دارای واحدهای گلوکزآمین بوده و ویژگی‌های ارزشمندی مانند زیست‌تجزیه‌پذیری، زیست‌سازگاری، نیمه‌بلورینگی ناهمگن، وزن مولکولی بالا و غیرسمی دارد که آن را منحصر به فرد می‌کند. کیتوسان با توجه به خواصی که اشاره شد در داروسازی به طور گسترده‌ای استفاده می‌شود [۱۵]. کربوکسی‌متیل‌کیتوسان (CMCS)، از مشتقات خانواده کیتوسان، زیست‌پلیمر حلال در آبی است که با آب‌دوستی بالایی دارد. کربوکسی‌متیل‌کیتوسان بیشتر از کیتوسان قابلیت حل شدن در آب را دارد و همچنین بسیار زیست‌تخریب‌پذیر و دارای خواص ضدباکتریایی مناسبی است [۱۶]. به عنوان مثال کربوکسی‌متیل‌کیتوسان با یون‌های (Zn, Cu, Ag) ترکیب شده و توانایی زیست‌پلیمری و زیستی‌اش بهبود می‌یابد.

در دهه‌های اخیر، مطالعه در خصوص زیست‌پلیمرها به طور گسترده‌ای برای توسعه و طراحی سامانه‌های دارورسانی جدید با قابلیت کنترل رهایش دارو به دلیل عالی بودن خواصی مانند بارگذاری بالای دارو، غیرسمی بودن، زیست‌تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری انجام شده است [۳-۱].

هیدروژل‌ها شبکه‌های پلیمری متشکل از زنجیره‌های خطی شبکه‌ای شده آب‌دوستی هستند که با آب متورم می‌شوند [۴]. هیدروژل‌ها شبکه سه‌بعدی از پلیمرهای طبیعی یا سنتز شده هستند که قادر به جذب محتوای قابل توجهی از آب هستند [۵-۶]. هیدروژل‌ها به دلیل دارا بودن خواص عالی مانند نسبت تورم، کاهش تورم، زیست‌سازگاری و تجزیه‌پذیری زیستی، عدم سمیت و حساسیت زیست‌محیطی در کاربردهای رهایش دارو، مهندسی بافت پوشش‌های زخمی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۷]. نانوذرات می‌توانند با ماتریس‌های هیدروژلی مخلوط شوند و محصول هیدروژل متورم را برای دارورسانی تولید کنند [۸]. هیدروژل‌ها بعد از بیشینه متورم شدن استحکام مکانیکی خود را از دست داده، کاربردهایشان محدود می‌شود [۹]. سامانه‌های دارورسانی برای رهایش عوامل درمانی به کار می‌روند. حامل‌های مختلفی در طراحی سامانه دارورسانی مؤثر برای رهاسازی درمانی به مکان‌های هدف، از جمله پلیمرهای طبیعی و مصنوعی، مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۰]. در این پژوهش، مروری بر کاربرد هیدروژل‌های زیست‌پلیمری نانوکامپوزیتی در سامانه‌های دارورسانی شده است.

۲ هیدروژل‌های زیست‌پلیمری

هیدروژل‌های پلیمری به دو دسته طبیعی و سنتز شده تقسیم‌بندی می‌شوند. پلیمرهای طبیعی شامل سلولز، کیتوسان، آلژینات، ژلاتین، نشاسته، پکتین و صمغ گوار هستند و همچنین پلیمرهای سنتزی شامل پلی‌وینیل‌الکل (PVA)، پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG)، پلی‌آکریلیک‌اسید (PAA) و پلی‌هیدروکسی‌پروپیل متا‌آکریل‌امید (PHPMA) هستند که در شکل ۱، نشان داده شده است [۱۱].

۳ زیست‌پلیمرهای طبیعی

۳-۱ سلولز

سلولز از کربوهیدرات‌های پلیمری است که خواص زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، استحکام مکانیکی عالی، آب‌دوستی، ظرفیت جذب بالا و ارزان بودن را دارد. سلولز

۳-۳ آلژینات

آلژینات پلیمر آنیونی خطی است که از باکتری‌ها و جلبک دریایی قهوه‌ای (Brown Seaweed) به دست می‌آید که از دو نوع α -L-guluronic (G) و β -D-mannuronic (M) اسید به دست می‌آید. آلژینات دارای ویژگی‌های منحصربه‌فردی مانند زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، سمیت کم، آب‌دوستی و قیمت نسبتاً ارزان است. همچنین به راحتی به اشکال مختلف هیدروژل فراوری می‌شود [۱۷]. آلژینات به روش فیزیکی و شیمیایی از طریق اتصال عرضی زنجیره‌های پلیمری با افزودن کاتیون‌های دو ظرفیتی مانند Ba و Ca تولید می‌شود [۱۸].

۳-۴ نشاسته

نشاسته زیست‌پلیمر طبیعی و تجدیدپذیری است که از گروه‌های عاملی آمیلوپکتین (Amylopectin) و آمیلوز (Amylose) تشکیل شده است. با توجه به تعداد زیاد گروه‌های هیدروکسیل در ساختار نشاسته، این ماده توانایی بسیار زیادی برای تشکیل و طراحی هیدروژل مناسب دارد. هیدروژل زیست‌پلیمر نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات فلزی (Ag , CuO , Fe_3O_4) با توجه به خواص منحصربه‌فردی مانند زیست‌سازگاری، غیرسمی بودن، و خواص مغناطیسی به طور گسترده در تحقیقات رهایش دارو، MRI و زیست‌داروها استفاده می‌شود [۱۸].

۳-۵ ژلاتین

ژلاتین زیست‌پلیمر طبیعی با وزن مولکولی بالا است که از آب‌کافت کلاژن به دست می‌آید. از بین پلیمرهای طبیعی فقط آلژینات و ژلاتین است که با توجه به حفظ رطوبت و زیست‌سازگاری در زایملن طبیعی استفاده می‌شود [۱۹]. با توجه به این نکته که ژلاتین دارای استحکام مکانیکی ضعیف و ماندگاری کم است، کاربری آن محدود می‌شود. برای غلبه بر این محدودیت‌ها، ترکیب نانوذرات و عوامل اتصال عرضی در هیدروژل‌ها باعث تشکیل شبکه‌های قوی با خواص فیزیکی و شیمیایی بهبود یافته از جمله مکانیکی و حرارتی می‌شود که باعث رهایش بهتر در دارورسانی می‌شود [۲۰].

۴ زیست‌پلیمرهای مصنوعی

۴-۱ پلی‌وینیل‌الکل (PVA)

پلی‌وینیل‌الکل زیست‌پلیمر سنتز شده محلول در آب است که به این دلیل سازگاری زیستی خوب و زیست‌تخریب‌پذیری، غیرسمی بودن، تشکیل فیلم و توانایی تشکیل ژل، آماده‌سازی

آسان، پایداری شیمیایی و خواص ارزان قیمت، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲۱]. گروه‌های هیدروکسیل بر روی ساختار زنجیره اصلی باعث می‌شود با مواد معدنی و آلی وارد واکنش شود و در بسیاری از واکنش‌های شبکه‌ای فیزیکی و شیمیایی برای تهیه هیدروژل شرکت کند [۲۲]. پلی‌وینیل‌الکل، یکی از شناخته شده‌ترین هیدروژل‌های پلیمری است که به طور گسترده در زمینه‌ی دارویی، غیردارویی، پوشش‌های زخمی و دارورسانی به کار می‌رود [۲۳].

۴-۲ پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG)

پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) پلی‌اتر سنتز شده است که محلول در آب و بسیاری از حلال‌ها مانند استون، اتانول، کلروفرم و تولوئن است. از جمله خواص منحصربه‌فرد این پلیمر سنتز شده، آب‌دوستی عالی، زیست‌سازگاری، غیرسمی بودن و انعطاف‌پذیری است. هیدروژل‌های نانوکامپوزیت زیستی که از هیدروژل‌ها و نانوذرات اکسید فلزی و اکسید غیرفلزی تشکیل شده‌اند که به دلیل تثبیت نانوذرات در شبکه‌های پلیمری می‌تواند باعث بهبود عملکرد هیدروژل‌هایی از نوع پلی‌اتیلن‌گلیکول شود. هیدروژل پلی‌اتیلن‌گلیکول‌ها در دارورسانی و مهندسی بافت کاربرد فراوانی دارند و حتی در فرایندهای صنعتی مثل لوازم آرایشی و بهداشتی کاربرد دارد [۲۴].

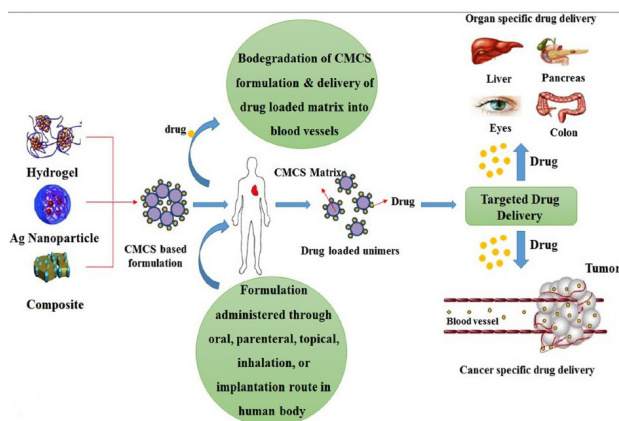
۵ هیدروژل نانوکامپوزیت‌های زیست‌پلیمری حاوی نانوذرات برای رهایش دارو

افزودن نانوذرات به هیدروژل پلیمرهای طبیعی و سنتز شده باعث افزایش خواص فیزیکی و شیمیایی منحصربه‌فرد مکانیکی، گرمایی و مغناطیسی می‌شود. خواص منحصربه‌فرد هیدروژل‌ها به ساختار شبکه‌ای آن‌ها مرتبط می‌شود [۲۵]. در ابتدا پیشنهاد می‌شود آزمون‌های TEM, XRD, SEM, FTIR, TGA گرفته شود و خواص نوری، مکانیکی و تورم هیدروژل‌ها بررسی شود. با توجه به کلوخه‌ای شدن نانوذرات، نانوذرات فلزی به روش درجا (In Situ) تهیه می‌شوند. نانوذرات فلزی مانند طلا و مس برای تهیه ابرجاذب‌های نانوکامپوزیتی (Super Absorbent Nanocomposites) به کار می‌روند [۲۶].

۶ نانوذرات غیر آلی

۶-۱ نانوذرات نقره

نانوذرات نقره با توجه به نسبت سطح به حجمی که دارند، در حالت یونی و فلزی می‌توانند خواص ضد ویروسی، ضد قارچ

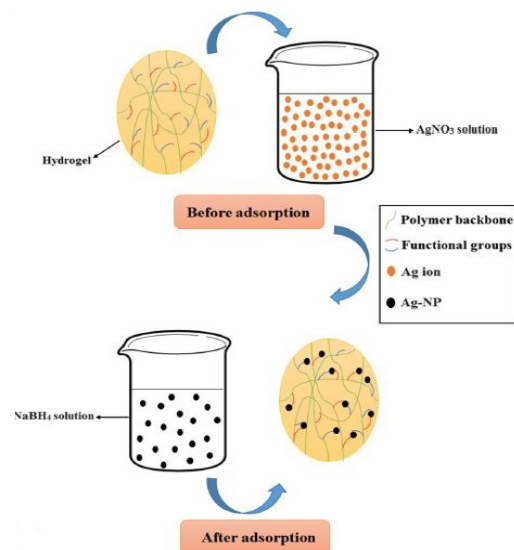


شکل ۳ اثر هیدروژل پلیمری از نوع کربوکسی متیل کیتوسان حاوی نانوذرات نقره و رهایش هدفمند دارو به بافت‌های آسیب‌دیده [۲۸، ۲۹].

رهایش دارو و کپسوله‌کردن انجام شود تا در بافت مناسب بدن رهایش دارویی انجام شود [۲۹]. نانوذرات نقره با توجه به بهبود حلالیت، افزایش رهایش دارو و کاهش سمیت به‌عنوان ابزار قدرتمندی برای درمان به‌کار می‌رود و همچنین باعث ارایه فرمول‌بندی بهتری برای اثر هم‌افزایی در برابر بیماری‌های میکروبی می‌شود (شکل ۳).

۶-۲ نانوذرات طلا

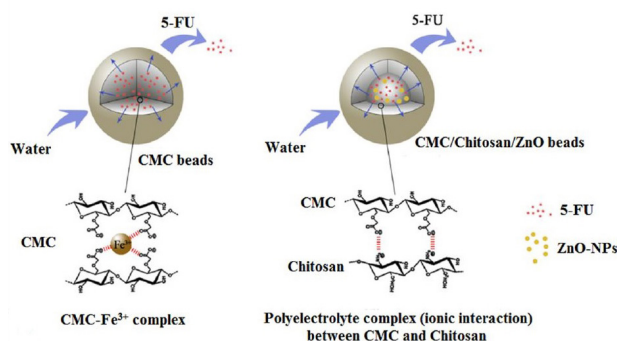
خواص نانوذرات طلا (Au-NPs) به شکل آن‌ها بستگی دارد. نانوذرات طلا در شکل‌های متنوعی همچون کروی، نانومیله‌های استوانه‌ای، مکعبی، نانوقفس توخالی، ده‌وجهی، هشت‌وجهی، شش‌ضلعی، چهارضلعی، سه‌وجهی، و در محدوده اندازه ۱ نانومتر تا ۸ میکرومتر سنتز می‌شوند. این نوع نانوذرات فاقد سمیت سلولی هستند و زمانی که با هیدروژل‌های پلیمری ترکیب می‌شوند، باعث افزایش بهبود خواص ضدباکتریایی، زیست‌سازگاری، پایداری و مساحت سطح ویژه می‌شوند [۳۰]. نانوذرات طلا با هیدروژل‌های پلیمری مثل کیتوسان و پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG)، ترکیب می‌شود و برای رهایش داروی ضدسرطان دوکسوروبیسین (DOX) استفاده می‌شود. به‌عنوان مثال ژیانگ و همکاران و همچنین ژانگ و همکاران در پژوهشی [۳۱]، نشان دادند حضور نانوذرات طلا در هیدروژل‌های پلیمری کیتوسان و پلی‌اتیلن‌گلیکول باعث بهبود رهایش دارو می‌شود. نانوذرات طلا و دارو در داخل هیدروژل بارگذاری می‌شود و به داخل تومور تزریق می‌شود. با استفاده از پرتودرمانی و شیمی‌درمانی هیدروژل پلیمری حاوی نانوذرات نقره که حساس به امواج رادیویی هستند، باعث بهبود تومور سرطانی می‌شود (شکل ۴).



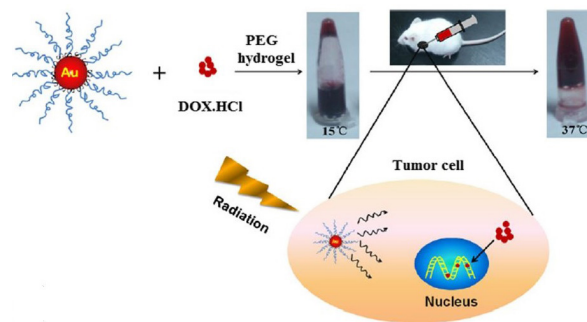
شکل ۲ اثر نانوذرات نقره بر هیدروژل پلیمری و بررسی رهایش دارو بر بدن انسان [۲۸].

و ضدباکتری داشته باشند. این فعالیت ضدباکتریایی به ابعاد، ساختار، غلظت، اندازه، دما، قدرت یونی، پوشش و زمان انحلال نانوذرات نقره بستگی دارد. امروزه به‌منظور افزایش پایداری نانوذرات نقره، عوامل تثبیت‌کننده پلیمری مختلف حاوی زیست‌پلیمرهای طبیعی و سنتز شده، هیدروژل‌ها و دندیرمها به‌طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۷]. با قرار گرفتن هیدروژل پلیمری در محلول نیترات نقره ($AgNO_3$) و انتقال به محلول بورهیدرات سدیم ($NaBH_4$) به‌عنوان عامل کاهش‌دهنده (Reducing Agent) برای کاهش درجای یون نقره برای محلول نیترات نقره به‌کار می‌رود (شکل ۲). نانوذرات نقره با توجه به خواص زیستی، غیرسمیت سلولی، زیست‌سازگاری و ضدباکتری بودن در کاربردهای دارویی، پوشش‌های زخمی و داربست‌ها به‌کار می‌رود. غلامی و همکاران بر روی هیدروژل‌های کیتوسان و کربوکسی‌متیل‌کیتوسان حاوی نانوذرات نقره برای کنترل رهایش داروهای ناپروکسن و ایبوپروفن کار کردند. نتایج نشان داد که استفاده از این سامانه منجر به ایجاد مسیر طولانی‌تری برای مهاجرت دارو می‌شود و در نتیجه زمان رهایش دارو طولانی‌تر می‌شود [۲۸].

پیشرفت‌های اخیر در رهایش دارو هدفمند مبتنی بر کربوکسی‌متیل‌کیتوسان مطالعه شد. نتایج نشان داد که کربوکسی‌متیل‌کیتوسان به‌دلیل گروه‌های عاملی فعالی که دارند، می‌توانند باعث بهبود رهایش دارو شوند. به‌طورکلی نانوذرات نقره در درمان بیماری‌ها به‌تنهایی نمی‌تواند باعث بهبود بیماری شود و برای کاهش حلالیت این نوع نانوذرات باید کنترل



شکل ۵ هیدروژل نانوکامپوزیت کیتوسان/ سلولز/ نانوذرات اکسیدروی حاوی داروی ضدسرطان [۳۵].



شکل ۴ پرتو-شیمی درمانی و هیدروژل پلیمری حاوی نانوذرات نقره حساس به امواج رادیویی [۳۳-۳۱].

۳-۶ نانوذرات اکسیدروی

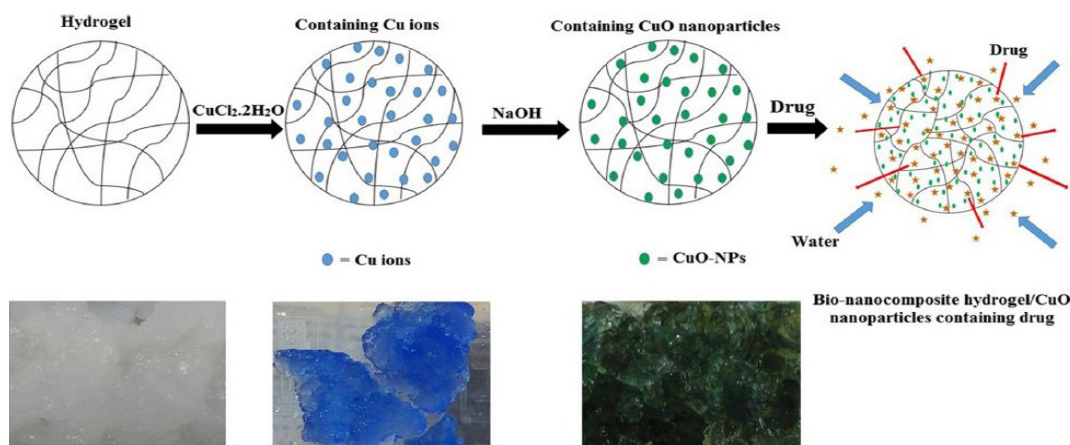
اکسیدروی (ZnO) ماده نیمه‌رسانای طبیعی از نوع n است. دلایل اصلی برتری نانوذرات اکسیدروی نسبت به دیگر نانوذرات اکسیدفلزی به دلیل پایداری شیمیایی بالا، سنتز مقرون‌به‌صرفه، تولید کم‌هزینه، زیست ایمن، خاصیت ضدباکتریایی، فوتوکاتالیزوری و خواص غیرسمی آن است. نانوذرات اکسیدروی به خاطر اندازه کوچک و نسبت زیاد سطح به حجم دارای خواص بسیار عالی ضدباکتریایی است [۳۴]. نانوحامل‌های دارویی بر پایه هیدروژل‌های پلیمری مانند سلولز، کیتوسان، ژلاتین و آلژینات در مقایسه با هیدروژل‌های پلیمری فاقد نانوذرات، رهایش دارویی بهتری دارند. اثر نانوذرات اکسیدروی بر داروی ضدسرطان ۵ فلورواوراسیل (5-fluorouracil) یا (5-FU) بررسی شد [۳۵]. نتایج نشان داد که هیدروژل نانوکامپوزیت کیتوسان/ سلولز/ نانوذرات اکسیدروی حاوی داروی ضدسرطان یادشده، در مدت ۲ ساعت در pH مقدار ۱/۲ آزاد شد. هیدروژل‌ها پس از ورود به محیط مایع شروع به متورم شدن می‌کنند و در pH مقدار ۱/۲، گروه‌های آمین خارجی کیتوسان به تدریج یونیزه می‌شوند و نانوذرات مسیری برای نفوذ آب به داخل هسته ایجاد می‌کند. در بافر فسفات (pH ۶/۸)، سرعت آزادسازی تجمع دارو و پروتون‌دهی افزایش می‌یابد که این افزایش منجر به ورود مولکول‌های آب به داخل ماتریس می‌شود و در نتیجه نفوذ به روده را آسان می‌کند و به خصوص به این دلیل که این دارو اسیدی است و یونش در شرایط بازی، محلولیت را افزایش می‌دهد. هنگامی که pH از اسیدی به خنثی تغییر کرد (pH ۷/۴)، نرخ رهاسازی همچنان افزایش می‌یابد زیرا تشکیل کربوکسیل خنثی شده در لایه سلولز باعث آب‌دوست‌تر شدن سامانه می‌شود و سامانه به شدت تغییر می‌کند (شکل ۵) [۳۵].

۴-۶ نانوذرات اکسیدمس

نانوذرات اکسیدمس (CuO) نیمه‌هادی مهمی از نوع p است. خواص قابل‌توجهی مانند ضدباکتری بودن، استحکام مکانیکی بالا، سنتز آسان، کم‌هزینه بودن، مقاومت در برابر درجه حرارت بالا و همچنین آزاد شدن آسان در بدن انسان را دارد. نانوذرات اکسیدمس ارزان‌تر از نانوذرات نقره هستند و زمانی که با هیدروژل‌های زیست‌پلیمری ترکیب شوند، نانوکامپوزیت ضدباکتری تهیه می‌شود و باعث بهبود خواص شیمیایی و فیزیکی منحصربه‌فردی مانند خواص حرارتی، مکانیکی و نوری می‌شود. پژوهش‌های زیادی بر تولید زیست‌هیدروژل نانوکامپوزیتی حاوی کیتوسان، سلولز و کربوکسی‌متیل سلولز انجام شده است و عوامل اتصال‌دهنده عرضی برای بهبود شبکه‌ای شدن مثل اپی‌کلروهیدرین (ECH) و سدیم‌تری‌پلی‌فسفات (STPP) اضافه شد [۳۴]. اندازه نانوذرات اکسیدمس بین ۱۰ تا ۷۵ نانومتر است که با افزایش غلظت این نوع نانوذرات، خواص ضدباکتری در مقابل باکتری‌های گرم و سرد از خود نشان می‌دهد. هیدروژل‌های زیست‌نانوکامپوزیتی به دلیل انتشار آسان دارو در هیدروژل‌ها و برهم‌کنش آسان با دارو، برای دارورسانی مناسب هستند. سازوکار رهایش هیدروژل‌های زیست‌نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات اکسیدمس در شکل ۶ نشان داده شده است [۳۵].

۵-۶ نانوذرات اکسید آهن

نانوذرات اکسید آهن یکی از مواد ضدباکتری مورد مطالعه است که به دلیل دارا بودن ویژگی‌های فیزیکی مناسب از جمله زیست‌سازگاری، سمیت محدود، سهولت جداسازی و هزینه پایین تولید بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار دارد. برخی از محققان، هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی زیستی را با استفاده از



شکل ۶ سازوکار ره‌ایش هیدروژل‌های زیست‌نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات اکسیدمس [۳۶].

داخل بدن بیمار دارو بدهد [۳۸]. دندریمرها را می‌توان به‌عنوان ساختارهای درشت‌مولکولی با مزایای متعدد تعریف کرد که با توجه به ماهیت شیمیایی دارویی که باید منتقل شود، ممکن است دچار تغییراتی شوند. دلیل این‌که دندریمرها در دارورسانی بسیار مورد توجه هستند، این است که دارای ویژگی‌هایی از جمله اندازه یکنواخت، حلالیت در آب، عملکرد سطحی قابل تغییر، درجه انشعاب بالا و خواص چندظرفیتی است و همچنین دارای وزن مولکولی کاملاً مشخص و حفره‌های داخلی در دسترس است. علاوه بر این، سطح بالای کنترل بر معماری دندریتیک، آن‌ها را به‌عنوان حامل‌های ایده‌آل متمایز می‌کند [۳۹].

ساختار دندریمرهای معمولی شامل سه جزء اصلی است. الف: هسته مرکزی با یک اتم یا مولکول منفرد که حداقل دو عملکرد شیمیایی مشابه دارند، ب: لایه‌های داخلی تشکیل شده با واحدهای انشعاب تکراری و ج: گروه‌های عاملی انتهایی موجود در سطح بیرونی که ویژگی‌های اصلی دندریمر را

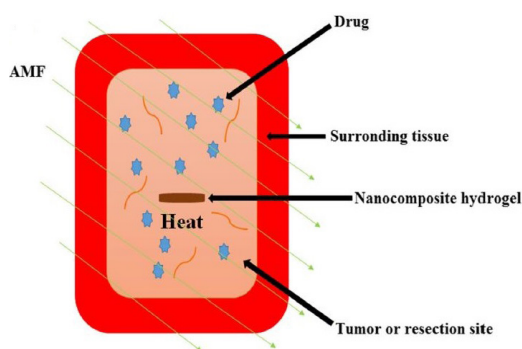
پلیمرهای زیستی مانند آلژینات، کیتوسان، کربوکسی‌متیل سلولز، نشاسته، پلی‌اتیلن‌گلیکول و پلی‌وینیل‌الکل با هدف آزادسازی کنترل شده داروهایی مانند دکزامتازون (Dexamethasone)، ۵-فلوراوراسیل (5-fluorouracil)، متوترکسات (Methotrexate)، پاکلی‌تاکسل (Paclitaxel)، کورکومین (Curcumin)، لوتونین (Luotonin A) مورد مطالعه قرار داده‌اند [۳۶]. ره‌اسازی دارو توسط نانوذرات اکسید آهن به‌عنوان روش‌های جدیدی برای درمان سرطان یا بهبود تومور است. روش‌های مختلفی برای درمان تومورها استفاده می‌شود، به‌عنوان مثال کپسوله کردن مولکول‌های دارو با نانوذرات اکسید آهن، جلوگیری از رشد تومور با پادتن‌ها و هایپرترمی (Hyperthermia) از روش‌های بهبود سرطان هستند [۳۷].

میناچ و همکاران در پژوهشی به مطالعه هیدروژل پلی‌اتیلن‌گلیکول، دی‌متیل‌آکریلات و پلی‌اتیلن‌گلیکول، متیل‌اترمتا‌آکریلات در حضور نانوذرات اکسید آهن برای ره‌ایش داروی ضدسرطان پاکلی‌تاکسل (Paclitaxel)، پرداختند. نتایج نشان داد که هایپرترمی با استفاده از میدان مغناطیسی ایجاد شده باعث آزادسازی پاکلی‌تاکسل شده است و باعث هم‌افزایی در خطوط سلول‌های متفاوت سرطانی شده است (شکل ۷).

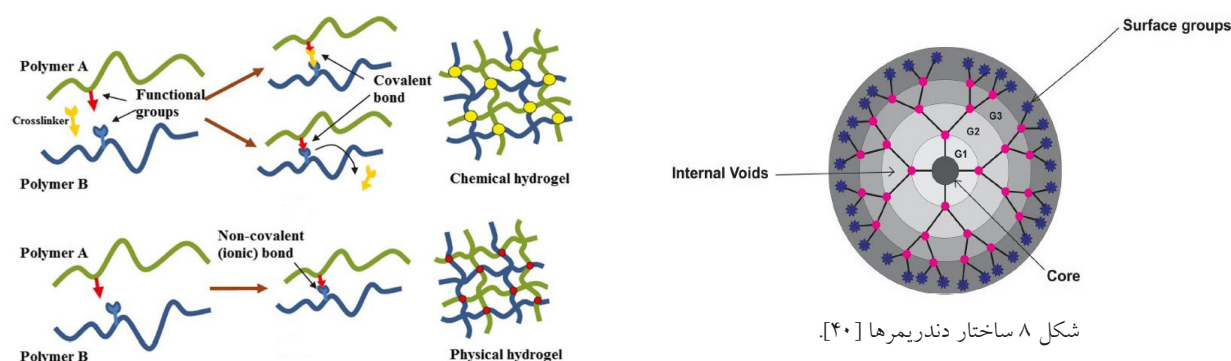
۷ نانوذرات آلی

۷-۱ دندریمرها

در سال‌های اخیر، دندریمرها به‌عنوان دسته جدیدی از مواد پلیمری به‌دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد خود مخصوصاً به‌عنوان سامانه‌های دارورسانی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. این فرایند دندریمرها می‌توانند مستقیماً به قسمت آسیب‌دیده



شکل ۷ هیدروژل پلی‌اتیلن‌گلیکول، دی‌متیل‌آکریلات و پلی‌اتیلن‌گلیکول، متیل‌اترمتا‌آکریلات در حضور نانوذرات اکسید آهن برای ره‌ایش داروی ضدسرطان پاکلی‌تاکسل [۳۷].



شکل ۸ ساختار دندریمرها [۴۰].

شکل ۹ ساختار شبکه‌ای فیزیکی و شیمیایی هیدروژل‌ها [۴۱].

حامل‌های دیگر مزایایی دارند [۴۲].

۷-۳ لیپوزوم‌ها

لیپوزوم‌ها سامانه‌های کیسه‌ای هستند که در آن‌ها مجموعه‌ای از غشای دو لایه لیپیدی، بخش‌های مجزای حاوی آب را احاطه می‌کنند. به دلیل زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری عالی این مواد، کاربردهای فراوانی در سامانه‌های رهایش داروهای آب‌گریز و آب‌دوست دارند. معمولاً داروهای آب‌گریز در منطقه دو لایه‌ای قرار می‌گیرند و داروهای آب‌دوست معمولاً درون بخش‌های آبی لیپوزوم‌ها قرار می‌گیرند. همچنین به‌طور کلی بعضی مقالات خواص رئولوژیکی و تخریب هیدروژل‌های نانوکامپوزیت‌های زیست‌پلیمری را بررسی کرده‌اند [۴۳].

۸ نتیجه‌گیری

هیدروژل‌های زیست‌پلیمری نانوکامپوزیتی، حاوی نانوذرات آلی و معدنی به دلیل ویژگی‌های ایده‌آل خود در زمینه‌های گوناگون از جمله مواد، شیمی و زیستی مورد توجه قرار گرفته‌اند و همچنین به دلیل داشتن خواص زیست‌تخریب‌پذیری، زیست‌سازگاری و خواص درمانی مناسب می‌تواند راه‌حلی جایگزین و قابل قبول برای درمان‌های سنتی آنتی‌بیوتیکی باشد. هیدروژل‌های زیست‌پلیمری نانوکامپوزیتی تنوع گسترده‌ای از خواص دارد که یکی از خواص مهم آن رهایش دارو در طولانی مدت است که دقیقاً همان چیزی است که در حال حاضر برای طراحی زیست‌مواد ضدباکتری نیاز است. محققان در حوزه رهایش دارو در سال‌های اخیر به پیشرفت‌های قابل توجهی دست یافته‌اند. با پیشرفت سریع علوم نانو پزشکی، درک بهتری از دانش بیماری‌های عفونی و سرطانی برای بهبود این مریضی‌ها به دست آمده است. تلاش‌های عمده‌ای به توسعه راهبردهای بر پایه نانوذرات با هدف اصلی افزایش اثربخشی درمانی و به حداقل رساندن امراض اختصاص یافته است.

توصیف می‌کنند (شکل ۸). اولین جزء، هسته مرکزی، گروه‌های شیمیایی مختلفی را در برمی‌گیرد که به دلیل نامحیط خاصی که از طریق شاخه‌های دندریتی گسترده احاطه شده است، خواص منحصر به فردی از خود نشان می‌دهند [۴۰]. جزء دوم، لایه‌های داخلی متفاوتی هستند که از واحدهای تکراری تشکیل شده و فضای سازگاری را در حفره‌های بلوک‌های ساختمانی دندریتی فراهم می‌کنند و توانایی به دام انداختن مولکول‌های مختلف کوچک مهمان را دارند. سومین جزء دندریمرها، سطح چندظرفیتی است که می‌تواند تعداد زیادی از عملکردها را در خود جای دهد و علاوه بر آن با محیط خارجی تعامل داشته باشد و بنابراین خواص ماکروسکوپی دندریمرها را توصیف می‌کند. نسل‌های دندریمرها از طریق تعداد نقاط انشعاب از هسته مرکزی به گروه‌های سطحی مشخص می‌شود [۴۰].

۷-۲ میسل‌ها

میسل‌های پلیمری حاصل از کopolymerهای آمفی‌فیلیک، به دلیل پایداری مطلوب، غلظت بحرانی میسل و توانایی گسترده بارگذاری دارو، یکی از گسترده‌ترین حامل‌های دارو است. میسل‌ها برای داروهایی که حلالیت ضعیفی در آب دارند، بسیار مناسب هستند.

یکی دیگر از عوامل مهم برای عملکرد هیدروژل‌ها، ماهیت برهم‌کنش متقابل (شیمیایی یا فیزیکی) است، زیرا در بسیاری از ویژگی‌های شبکه‌ای مانند تورم، مدول کشسانی و خواص انتقال تأثیر می‌گذارد. شکل ۹، ساختار شبکه‌ای فیزیکی و شیمیایی هیدروژل‌ها را نشان می‌دهد [۴۱].

میسل‌های پلیمری می‌توانند ساختار هسته-پوسته منحصر به فردی ارائه دهند که در آن داروهای نامحلول در آب گنجانده شوند و در نتیجه حلالیت داروهای آب‌گریز را افزایش دهند. علاوه بر این، چنین سامانه‌های میسلی به دلیل حلالیت خوب در آب، پایداری ساختاری عالی و توانایی قوی در طولانی کردن زمان ماندگاری دارو نسبت به بسیاری از

مراجع

1. Tang J.D., Mura C., Lampe K.J., Stimuli-Responsive, Pentapeptide, Nanofiber Hydrogel for Tissue Engineering, *Journal of the American Chemical Society*, 141, 4886-99, **2019**.
2. Khorasani MT., Joorabloo A., Adeli H., Mansoori-Moghaddam Z, Moghaddam A., Design and Optimization of Process Parameters of Polyvinyl (alcohol)/ Chitosan/Nano Zinc Oxide Hydrogels as Wound Healing Materials, *Carbohydrate Polymers*, 207, 542-554, **2019**.
3. Ali A., Ahmed S., A Review on Chitosan and its Nanocomposites in Drug Delivery, *International Journal of Biology Macromolecule*, 109, 273-286, **2018**.
4. Haraguchi K., Nanocomposite Hydrogels, *Current Opinion Solid State Material Science*, 11, 47-54, **2017**.
5. Satarkar NS., Biswal D., Hilt JZ., Hydrogel Nanocomposites: A Review of Applications as Remote Controlled Biomaterials, *Soft Matter*, 6, 2364, 2371, **2010**.
6. Gooneh-Farahani S., Naimi-Jamal MR., Naghib SM., Stimuli-responsive Grapheme Incorporated Multifunctional Chitosan for Drug Delivery Applications: A Review, *Expert Opinion Drug Delivery*, 16, 79-99, **2019**.
7. Kaur R., Kaur S., Roles of Polymers in Drug Delivery, *Journal of Drug Delivery*, 4, 32, **2014**.
8. LaftahWA., Hashim S., Ibrahim AN., Polymer Hydrogels: A Review, *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 50, 1475-1486, **2011**.
9. Zhao F., Yao D., Guo R., Deng L., Dong A., Zhang J., Composites of Polymer Hydrogels and Nanoparticulate Systems for Biomedical and Pharmaceutical Applications, *Nanomaterial*, 5, 2054-2130, **2015**.
10. Sannino A., Demitri C., Madaghiele M., Biodegradable Cellulose Based Hydrogels: Design and Applications. *Material*, 2, 353-373, **2019**.
11. Ma J., Li X., Bao Y., Advances in Cellulose-based Superabsorbent Hydrogels, *RSC Advances*, 5, 59745- 59757, **2015**.
12. Gholamali I., Stimuli-Responsive Polysaccharide Hydrogels for Biomedical Applications: A Review, *Regenerative Engineering and Translational Medicine*, 1-24, **2019**.
13. HeM., Zhao Y., Duan J., Wang Z., ChenY., Zhang L., Fast Contact of Solid-Liquid Interface Created High Strength Multi-layered Cellulose Hydrogels with Controllable Size, *ACS Applied Material Interfaces*, 6, 1872-8, **2014**.
14. Qiu X., Hu S., Smart., Materials Based on Cellulose: A Review of the Preparations, *Properties and Applications. Material*, 6, 738- 81, **2013**.
15. Barkhordari S., Yadollahi M., Carboxymethyl Cellulose Capsulated Layered Double Hydroxides/Drug Nanohybrids for Cephalexin Oral Delivery, *Applied Clay Science*, 121, 77-85, **2016**.
16. Yadollahi M., Gholamali I., Namazi H., Aghazadeh M., Synthesis and Characterization of Antibacterial Carboxymethyl Cellulose/ZnO Nanocomposite Hydrogels, *International Journal of Biological Macromolecules*, 74, 136-141, **2015**.
17. Yadollahi M., Namazi H., Aghazadeh M., Antibacterial Carboxymethyl Cellulose/Ag Nanocomposite Hydrogels Crosslinked with Layered Double Hydroxides, *International Journal of Biological Macromolecules*, 79, 269-277, **2015**.
18. Yadollahi M., Gholamali I., Namazi H., Aghazadeh M., Synthesis and Characterization of Antibacterial Carboxymethyl Cellulose/CuO Bio-Nanocomposite Hydrogels, *International Journal of Biological Macromolecules*, 73, 109-114, **2014**.
19. Gholamali I., Facile Preparation of Carboxymethyl Cellulose/Cu Bio-Nanocomposite Hydrogels for Controlled Release of Ibuprofen, *Regenerative Engineering and Translational Medicine*, 6, 115-124, **2020**.
20. Foroutan R., Ahmadvardarab M., Ramavandi B., Mohammadi R., Studying the Physicochemical Characteristics and Metals Adsorptive Behavior of CMC-g-HAp/Fe₃O₄ Nanobiocomposite., *The Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 6049-6058, **2018**.
21. Shen J., Song Z., Qian X., Yang F., Carboxymethyl Cellulose, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 511, 201-211, **2019**.
22. Che Nan NF., Zainuddin N., Ahmad M., Preparation and Swelling Study of CMC Hydrogel as Potential Superabsorbent, *Journal of Science & Technology*, 27, 489-498, **2019**.
23. Behzadi Nia S., Pooresmaeil M., Namazi H., Carboxymethyl Cellulose/ Layered Double Hydroxides Bio-Nanocomposite Hydrogel: A Controlled Amoxicillin Nanocarrier for Colonic Bacterial Infections Treatment, *International Journal of Biological Macromolecules*, 155, 1401-1409, **2020**.
24. Youssef AM., El-Sayed SM., Bionanocomposites Materials for Food Packaging Applications: Concepts and Future Outlook, *Carbohydrate Polymers*, 193, 19-27, **2018**.
25. Rakhshaei R., Namazi H. A., Potential Bioactive Wound Dressing Based on Carboxymethyl Cellulose/ ZnO Impregnated MCM-41 Nanocomposite Hydrogel, *Materials Science and Engineering: C*, 73, 456-464, **2017**.

26. Javanbakht S., Shaabani A., Carboxymethyl Cellulose-based Oral Delivery Systems, *International Journal of Biological Macromolecules*, 133, 9–21, **2019**.
27. Farhoudian S., Yadollahi M., Namazi H., Facile Synthesis of Antibacterial Chitosan/CuO Bio-Nanocomposite Hydrogel Beads, *International Journal of Biological Macromolecules*, 82, 837–843, **2016**.
28. Upadhyaya L., Singh J., Agarwal V., Tewari RP., The Implications of Recent Advances in Carboxymethyl Chitosan Based Targeted Drug Delivery and Tissue Engineering Applications, *Journal of Control Release*, 186, 54–87, **2014**.
29. Yamada M., Foote M., Prow TW., Therapeutic Gold, Silver, and Platinum Nanoparticles, *Wires Nanomed Nanobiotechnology*, 428, 445–447, **2015**.
30. Khorasani MT., Joorabloo A., Moghaddam A., Shamsi H., Mansoori MZ., Incorporation of ZnO Nanoparticles into Heparinised Polyvinyl Alcohol/Chitosan Hydrogels for Wound Dressing Application, *International Journal of Biological Macromolecules*, 114, 1203–1215, **2018**.
31. Chen R., Chen Q., Huo D., Ding Y., Hu Y., Jiang X., In situ Formation of Chitosan-gold Hybrid Hydrogel and Its Application For Drug Delivery, *Colloid Surface B: Biointerfac*, 132, 1377–1397, **2012**.
32. Li T., Zhang M., Wang J., Wang T., Yao Y., Zhang X., Thermosensitive Hydrogel Co-loaded with Gold Nanoparticles and Doxorubicin for Effective Chemoradiotherapy, *Journal of the American Association of Pharmaceutical Scientists*, 18, 146–55, **2016**.
33. Zhang Z., He Z., Liang R., Ma Y., Huang W., Jiang R., Fabrication of a Micellar Supramolecular Hydrogel for Ocular Drug Delivery, *Biomacromolecules*, 17, 798–807, **2016**.
34. Satarkar NS., Biswal D., Hilt JZ., Hydrogel Nanocomposites: A Review of Applications as Remote Controlled Biomaterials, *Soft Matter*, 6, 2364–2371, **2010**.
35. Sun X., Liu C., Omer AM., Lu W., Zhang S., Jiang X., pH Sensitive ZnO/Carboxymethyl Cellulose/Chitosan Bionanocomposite Beads for Colon-specific Release of 5-fluorouracil, *International Journal of Biological Macromolecules*, 128, 468–479, **2019**.
36. Gholamali I., Hosseini SN., Alipour E., Yadollahi M., Preparation and Characterization of Oxidized Starch/CuO Nanocomposite Hydrogels Applicable in a Drug Delivery System, *Starch/Stärke*, 71, 1800118, **2019**.
37. Karami M. H., Kalae M. R., Investigation of Curing Kinetics Modeling of Epoxy Nanocomposites in the Presence of Nano Graphene Oxide: A Review Study, *Iranian Chemical Engineering Journal*, 21, 71–83, **2022**.
38. Karami M. H., Kalae M. R., Khajavi R., Moradi O., Zaarei D., Effect of Nano Diamond on Thermal Behavior and Thermal Stability of Epoxy Resin, *Nano World*, 18, 11–19, **2022**.
39. Lombardo D., Kiselev MA., Caccamo MT., Smart Nanoparticles for Drug Delivery Application: Development of Versatile Nanocarrier Platforms in Biotechnology and Nanomedicine, *International Journal of Nanomedicine*, 1–29, **2019**.
40. Karami M.H., Abdouss M., Kalae M.R., Moradi O., Investigating the Antibacterial Properties of Chitosan Nanocomposites Containing Metal Nanoparticles for Using in Wound Healings: A Review Study, *Basparesh*, In Press, **2023**.
41. Qiu X., Hu S., Smart materials Based on Cellulose: A Review of the Preparations, Properties, and Applications, *Materials*, 6, 738–781, **2013**.
42. Karami M.H., Kalae M.R., Khajavi R., Moradi O., Zaarei D., Thermal Degradation Kinetics of Epoxy Resin Modified with Elastomeric Nanoparticles, *Advanced Composite and Hybrid Materials*, 5, 390–401, **2022**.
43. Karami M.H., Kalae M.R., Mazinani S., Shakiba M., Shafiei N. S., Abdouss M., Beig Mohammadi A., Zhao W., Koosham M., Song Z., Li T., Curing Kinetics Modeling of Epoxy Modified by Fully Vulcanized Elastomer Nanoparticles Using Rheometry Method, *Molecules*, 27, 2870, **2022**.

الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده مورد استفاده در باتری‌های لیتیومی

مبینا رازانی، مارال قهرمانی*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه فرایندهای پلیمریزاسیون

چکیده ...

باتری‌های لیتیومی به‌عنوان یکی از پیشرفته‌ترین و مناسب‌ترین باتری‌های قابل شارژ، در سال‌های اخیر مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند. الکترولیت‌های پلیمری، از اجزای اصلی باتری و جایگزین مناسبی برای الکترولیت‌های مایع در نسل‌های بعدی باتری هستند. الکترولیت‌های پلیمری مورد استفاده در باتری، به دلیل حرکت متناوب یون‌ها یا آسیب‌های فیزیکی، ممکن است دچار آسیب یا افت عملکرد شوند. به‌منظور جلوگیری از خسارات ناشی از این پدیده، استفاده از الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده به‌عنوان راهکاری مناسب پیشنهاد می‌شود. توانایی خودترمیم‌شوندگی در الکترولیت‌های پلیمری، باعث می‌شود که به محض ایجاد شکاف یا ترک در سطح آن‌ها، بدون نیاز به هیچ‌گونه محرکی، الکترولیت‌ها شروع به ترمیم خود کرده و پس از ترمیم، قادر به بازیابی همه خواص خود باشند. این توانایی، از ریزساختار و نوع پیوندهای شیمیایی پلیمرهای خودترمیم‌شونده ناشی می‌شود. به‌طور کلی، الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده مورد استفاده در باتری‌ها، به دو دسته کلی الکترولیت‌های پلیمری بر پایه پیوند کووالانسی برگشت‌پذیر و الکترولیت‌های پلیمری بر پایه پیوند غیرکووالانسی برگشت‌پذیر از نوع پیوند ابرمولکولی تقسیم بندی می‌شوند. با توجه به اهمیت این موضوع، در این تحقیق مروری بر الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده مورد استفاده در نسل‌های بعدی باتری‌های لیتیومی انجام خواهد شد.

واژه‌های کلیدی:

باتری لیتیومی،
الکترولیت‌های پلیمری،
خودترمیم‌شونده،
پیوند کووالانسی
برگشت‌پذیر،
پیوندهای ابرمولکولی

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

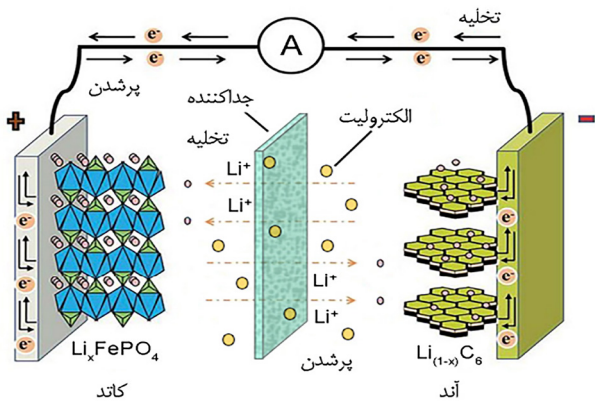
maral.ghahramani@modares.ac.ir

۱ مقدمه

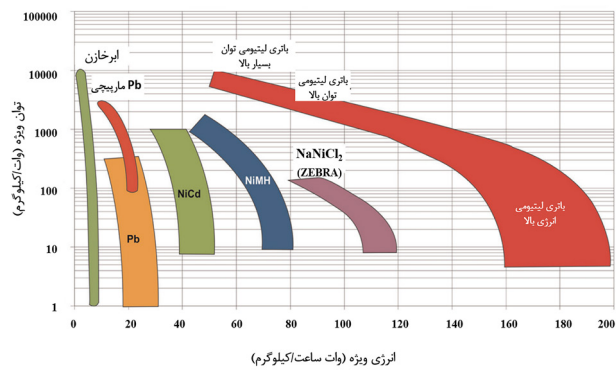
برای حفظ عملکرد باتری مورد نیاز است. الکترولیت‌های مایع (LES) از نمک لیتیوم حل شده در حلال‌های کربنات آلی با وزن مولکولی کم تشکیل شده‌اند، در نتیجه هدایت یون‌های لیتیوم در این گروه از الکترولیت‌ها به راحتی صورت می‌گیرد. استفاده از حلال‌های قابل اشتعال (مانند کربنات‌ها و اترها) در این گروه از الکترولیت‌ها، نگرانی‌های ایمنی زیادی مانند خطر آتش‌سوزی، انفجار و نشت الکترولیت را به همراه داشته است [۷]. بنابراین، جایگزینی الکترولیت‌های مایع با الکترولیت‌های پایدارتر و ایمن‌تر به منظور بهبود عملکرد باتری‌های لیتیومی بسیار مهم است [۲]. الکترولیت‌های پلیمری (PEs) عموماً از میزبان پلیمری و نمک لیتیوم تفکیک شده، تشکیل شده و دارای مزایایی مانند سازگاری با الکترودها، جلوگیری از نشت حلال‌های مایع، ساخت آسان و استحکام مکانیکی خوب هستند [۲]. PEs را می‌توان به چهار نوع الکترولیت‌های پلیمری جامد (SPES)، الکترولیت‌های پلیمری ژل (GPEs)، الکترولیت‌های نرم شده با نرم‌کننده (PPEs) و الکترولیت‌های پلیمری مرکب (CPEs) تقسیم کرد [۸]. در سال‌های اخیر، SPES به دلیل ایمنی بالا، انعطاف‌پذیری و پایداری شیمیایی قابل قبول به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند، اما رسانایی یونی کم و تماس سطحی ضعیف با الکترودها، کاربرد عملی بیشتر این گروه از الکترولیت‌ها را محدود می‌کند. به همین سبب، GPEها که دارای رسانایی یونی و انعطاف‌پذیری بالا و همچنین تماس سطحی خوب با الکترودها هستند، می‌توانند گزینه‌ای مناسب برای کاربردهای عملی در باتری‌های لیتیومی در نظر گرفته شوند [۹]. PEs می‌توانند به راحتی توسط نیروهای خارجی در طول مونتاژ و کارکرد باتری‌ها از بین بروند که منجر به مسدود شدن رسانایی یون لیتیوم، اتصال کوتاه و عمر کوتاه آن‌ها می‌شود. بنابراین PEs آسیب دیده به قابلیت ترمیم خودبه‌خود از

امروزه دستگاه‌های ذخیره‌ساز و تبدیل‌کننده انرژی الکتروشیمیایی از جمله باتری‌ها، سلول‌های سوختی، ابرخازن‌ها و غیره نقش مهمی در عملی ساختن رویکرد جهانی برای به حداقل رساندن استفاده از کربن برای توسعه پایدار را به عهده دارند [۱]. باتری‌های لیتیومی به دلیل انرژی ویژه، عمر چرخه بالا، خواص الکتروشیمیایی مناسب، پایداری، عمر چرخه شارژ-تخلیه طولانی، قابلیت سرعت بالای شارژ-تخلیه، نرخ خود تخلیه کم، محدوده ولتاژ عملیاتی گسترده و سازگاری با محیط زیست به طور گسترده در دستگاه‌های ذخیره‌ساز انرژی از جمله وسایل الکترونیکی قابل حمل، شبکه‌های هوشمند و وسایل نقلیه الکتریکی استفاده می‌شوند. با رشد سریع نیازهای انرژی در دهه آینده، توسعه باتری‌های لیتیومی بسیار مهم خواهد بود [۲]. نمودار راگون، منحنی شناخته شده برای مقایسه چگالی انرژی ذخیره‌سازهای انرژی است. در این نمودار، مقادیر توان ویژه (وات/کیلوگرم) برحسب انرژی ویژه (وات ساعت/کیلوگرم) رسم شده است. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، باتری‌های لیتیومی در مقایسه با سایر ذخیره‌سازها، از چگالی انرژی و توان بالاتری برخوردار هستند.

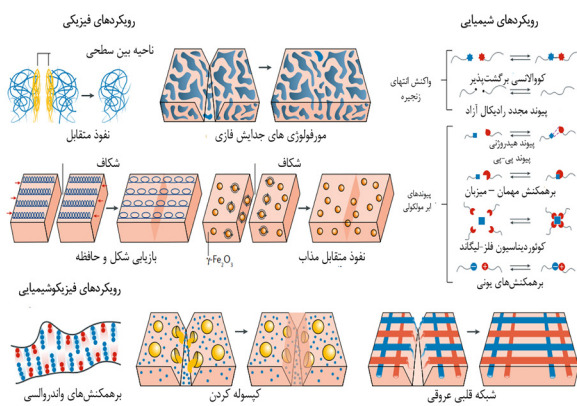
به‌طور کلی، باتری لیتیومی از بخش‌های کاتد [۴] (الکتروده مثبت) و آند [۵] (الکتروده منفی) تشکیل شده، که درون الکترولیت مایع حاوی یون‌های لیتیوم قرار می‌گیرند. در هر سمت الکتروده باتری لیتیومی، جمع‌کننده جریانی تعبیه شده است که وظیفه آن جمع کردن و انتقال الکترون به سمت مدار جریان است [۶]. مطابق شکل ۲، الکترودها توسط جداکننده پلیمری [۷] از یکدیگر جدا شده‌اند که این امر تسهیل‌کننده حرکت یون‌های لیتیوم بر خلاف جهت حرکت الکترون‌ها بین دو الکتروده است. الکترولیت یکی از اجزای اصلی باتری‌های لیتیومی است که



شکل ۲ فرایند شارژ و تخلیه باتری لیتیومی [۶].



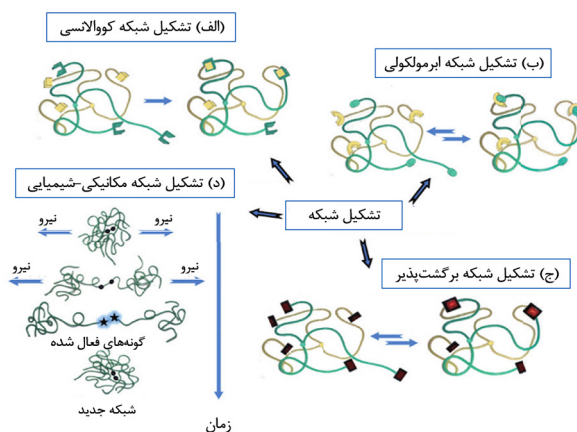
شکل ۱ نمودار راگون [۳].



شکل ۳ سازوکارهای خودترمیم‌شوندگی فیزیکی، شیمیایی و شیمی-فیزیکی [۲۶].

ترکیبی از رویدادهای فیزیکی و شیمیایی (شیمی-فیزیکی) هستند (شکل ۳) [۲۶].

انواع مختلف سازوکارهای خود ترمیم‌شونده شیمیایی در شکل ۳ شرح داده شده است. اصول خودترمیم‌شوندگی شیمیایی را می‌توان به دو دسته اصلی تشکیل شبکه کووالانسی (شکل ۴-الف) و تشکیل شبکه ابرمولکولی (شکل ۴-ب) طبقه‌بندی کرد. علاوه بر این، می‌توان دو دسته‌بندی برای سامانه‌های پلیمری «برگشت‌پذیر» ذاتی (شکل ۴-ج) و تشکیل شبکه مکانیکی-شیمیایی مولکول‌ها با اثر مستقیم نیروی مکانیکی (شکل ۴-د) ایجاد کرد. از میان سازوکارهای ذکر شده، خودترمیم‌شوندگی بر اساس پیوند کووالانسی و خودترمیم‌شوندگی بر اساس تشکیل شبکه ابرمولکولی، بیشتر از سایرین مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲۷]. در ادامه، به انواع گروه‌بندی این دو روش پرداخته خواهد شد.

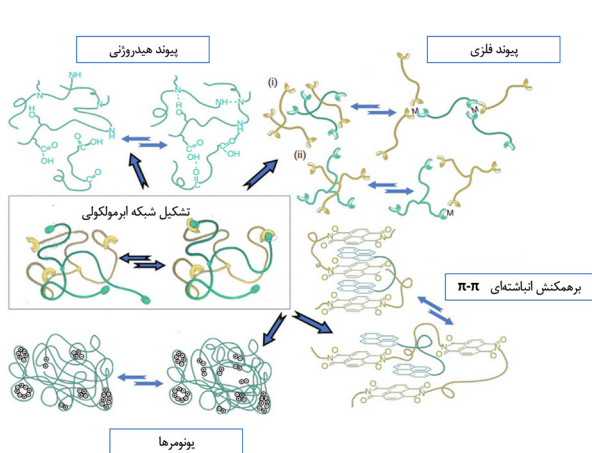


شکل ۴ حالات مختلف تشکیل شبکه‌های (الف) کووالانسی (ب) ابرمولکولی (ج) برگشت‌پذیر (د) مکانیکی-شیمیایی [۲۷].

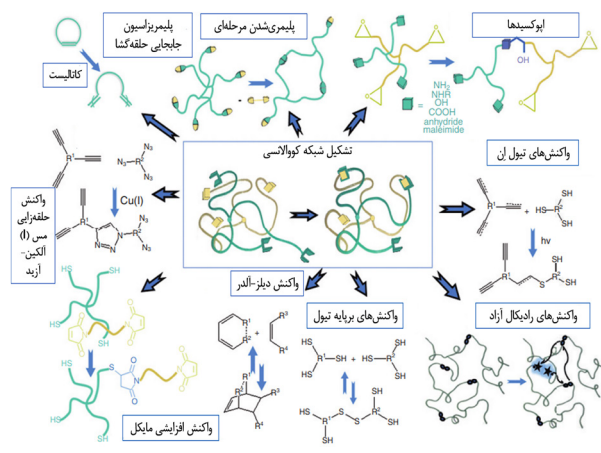
آسیب‌ها نیاز دارند که می‌تواند به‌طور موثر خطر ایمنی را از بین ببرد و قابلیت اطمینان باتری‌ها را افزایش دهد [۱۰]. پدیده خودترمیم‌شوندگی، به توانایی بهبود خودبه‌خودی از آسیب‌های مکانیکی اشاره دارد و ویژگی حیاتی به‌منظور بقا در طبیعت است. موجودات زنده به‌دلیل توانایی ترمیم آسیب‌ها می‌توانند از صدمات مکانیکی جان سالم به در ببرند و عملکردهای خود را بازیابی کنند [۱۱-۱۳]. این پدیده بقای موجودات را تا حد زیادی افزایش می‌دهد. با الهام از طبیعت، گروهی از پلیمرهای خودترمیم‌شونده بر اساس بازسازی سطح مشترک از طریق پیوندهای شیمیایی برگشت‌پذیر [۱۴] مانند پیوند کووالانسی برگشت‌پذیر ایمنی، دی‌سولفیدی و دیلز-آلدر و همچنین پیوندهای غیرکووالانسی برگشت‌پذیر از نوع ابرمولکولی مانند برهم‌کنش‌های فلز-لیگاند [۱۵]، برهم‌کنش میزبان-میهمان [۱۶]، پیوند هیدروژنی [۱۷]، پیوند یونی، و پیوند پای-پای ($\pi-\pi$ Stacking) مورد توجه قرار گرفتند. با توسعه شناختن فناوری باتری لیتیومی، تحقیق و آشنایی با چالش‌های علمی دنیا در این حوزه مورد اهمیت است. در این مقاله، با مروری بر گروه‌بندی پلیمرهای خود ترمیم‌شونده و همچنین بررسی عوامل ایجادکننده توانایی خودترمیم‌شوندگی در آن‌ها، به اهمیت پدیده خودترمیم‌شوندگی و تأثیر استفاده از پلیمرهای خودترمیم‌شونده به‌عنوان الکترولیت پلیمری در باتری‌های لیتیومی پرداخته خواهد شد.

۲ گروه‌بندی پلیمرهای خودترمیم‌شونده

خودترمیم‌شوندگی، توانایی ترمیم خودبه‌خود آسیب‌های مکانیکی و بازگرداندن عملکردهای اولیه است. رویکردهای اصلی خودترمیم‌شوندگی پلیمرها شامل خودترمیم‌شوندگی فیزیکی و خودترمیم‌شوندگی شیمیایی در سطح مولکولی است. فرایندهای خودترمیم‌شوندگی فیزیکی شامل نفوذ بین‌زنجیره‌ای، مورفولوژی‌های جدایی فاز، اثرات حافظه شکل و افزودن نانوذرات ابرپارامغناطیس است. در مقابل، فرایندهای شیمیایی شامل پیوندهای برگشت‌پذیر کووالانسی [۱۴، ۱۸، ۱۹] (Reversible Covalent Bonds)، واکنش‌های رادیکال آزاد [۲۰، ۲۱] (Free-radical Reactions)، برهم‌کنش‌های ابرمولکولی پویا [۲۲-۲۵] (Supramolecular Dynamic Bonds) مانند پیوندهای هیدروژنی (Hydrogen Bondings)، برهم‌کنش‌های میزبان-میهمان (Guest-host Interactions)، کئوردیناسیون فلز-لیگاند (Metal-ligand Coordination) و برهم‌کنش‌های یونی (Ionic Interactions) بین زنجیره‌های پلیمری هستند. بسیاری از فرایندهای خود ترمیم‌شوندگی شامل



شکل ۶ روش‌های خودترمیم‌شوندگی بر اساس تشکیل شبکه‌های ابرمولکولی [۲۷].



شکل ۵ روش‌های خودترمیم‌شوندگی بر اساس تشکیل شبکه‌های پیوندی کووالانسی [۲۷].

را در ساخت باتری‌های لیتیومی انعطاف‌پذیر محبوب می‌کند [۲۶].

۳ اهمیت استفاده از پلیمرهای خودترمیم شونده در باتری‌های لیتیومی

علاقه روزافزون به دستگاه‌های پوشیدنی مانند ساعت و عینک‌های هوشمند، پوست‌های مصنوعی و دستگاه‌های پزشکی قابل کاشت، توجه زیادی را برای توسعه دستگاه‌های الکترونیکی انعطاف‌پذیر به خود جلب کرده است. به‌منظور دستیابی به عملکردهای برجسته در چنین دستگاه‌هایی، توسعه سامانه‌های انعطاف‌پذیر و سبک‌وزن ذخیره‌ساز انرژی، ضروری است. ذخیره‌سازهای انرژی انعطاف‌پذیر در هنگام مواجهه با ضربات مکانیکی و همچنین استفاده در کاربردهای که شامل تاشدن/خم‌شدن است، عملکرد خود را از دست نخواهند داد. در میان این سامانه‌ها، باتری‌های لیتیومی انعطاف‌پذیر به‌دلیل چگالی انرژی بالا و عمر چرخه طولانی، به‌طور گسترده به‌عنوان سامانه انعطاف‌پذیر ذخیره‌ساز انرژی شناخته شده است [۲۸]. در مقایسه با باتری‌های لیتیومی معمولی، باتری‌های لیتیومی انعطاف‌پذیر به‌دلیل نیاز دستگاه‌های الکترونیکی باید دارای قابلیت خم‌شدن، سبک‌وزن، کشش‌پذیر و قابل کاشت باشند [۲۹]. SPES به‌عنوان جزء کلیدی باتری‌های انعطاف‌پذیر، در معرض فشارهای خارجی مانند کشش، پیچش و خم شدن قرار گرفته و این موضوع منجر به ایجاد ترک‌های ریز و شکستگی در PES می‌شود. با استفاده از الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده، شکاف‌های الکترولیت‌ها می‌تواند به‌طور خودکار از طریق نیروهای داخلی ترمیم شوند و در نتیجه بهبود

در مفاهیم خودترمیم‌شوندگی مبتنی بر شبکه‌های کووالانسی، نقاط شبکه با پیوند کووالانسی در واکنش شیمیایی ایجاد می‌شوند. خودترمیم‌شوندگی شیمیایی را می‌توان به واکنش‌های برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر تقسیم بندی کرد (شکل ۵). روش‌های برگشت‌پذیر، مانند واکنش‌های پیوند ایمینی، پیوند دی‌سولفیدی، دیلز-آلدر (Diels-Alder) و پلیمری‌شدن مرحله‌ای، فرصتی را برای چرخه‌های ترمیم چندگانه فراهم می‌کنند. در حالی که روش‌های برگشت‌ناپذیر مانند پلیمری‌شدن حلقه‌گشا مبتنی بر میکروکپسول، اپوکسیدها یا رویکردهای کلیکی (Click Reactions) مختلف، نمی‌توانند ناحیه‌ای که یک بار آسیب دیده را برای بار دوم بهبود بخشند. به همین سبب، خودترمیم‌شوندگی از طریق پیوند کووالانسی برگشت‌پذیر برای کاربردهایی که نیازمند قابلیت ترمیم‌شوندگی چندباره است، بیشتر مورد توجه است [۲۷].

از طرف دیگر، شبکه ابرمولکولی دارای پیوند غیر کووالانسی با ماهیت پیوند هیدروژنی، کئوردیناسیون فلز-لیگاند، برهم‌کنش پای-پای و پیوند یونی هستند (شکل ۶). اگرچه این برهم‌کنش‌ها در مقایسه با پیوند کووالانسی نسبتاً ضعیف هستند، اما در مجموع، سامانه‌های مکانیکی قوی و بسیار پویا را تشکیل می‌دهند. برخلاف پیوند کووالانسی، شبکه‌هایی که با پیوندهای غیر کووالانسی در کنار هم قرار می‌گیرند را می‌توان به‌طور برگشت‌پذیر از حالت‌های سیال مانند، چگالی کم و حجم آزاد بالا به شبکه‌های جامد، کم‌حجم، الاستیک و پلاستیکی بازسازی کرد. پلیمرهای دارای پیوند ابرمولکولی معمولاً دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) پایینی را نشان می‌دهند که منجر به ایجاد پلیمرهای نرم و انعطاف‌پذیر می‌شود و در نتیجه استفاده از آن‌ها

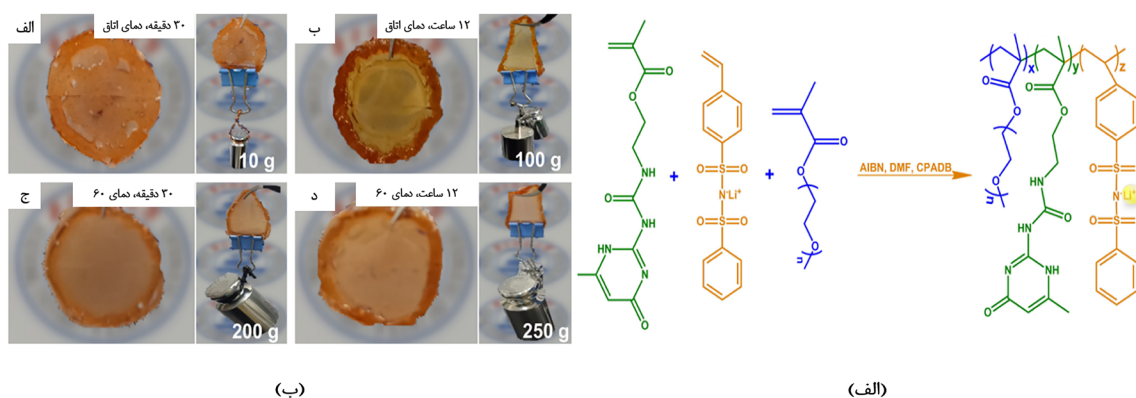
زنجیره‌های جانبی PEGMA، رسانایی یونی و پیوندهای هیدروژنی فراوان در ساختار UPyMA، انعطاف‌پذیری نسبتاً خوبی را می‌توانند ارائه دهند. همچنین UPyMA با پیوند هیدروژنی چهارگانه، خاصیت خودترمیم‌شوندگی SIPE‌ها را بهبود می‌بخشد. برای بررسی عملکرد خودترمیم‌شوندگی این الکترولیت (شکل ۷-ب)، غشای ساخته‌شده با تیغ به دو قسمت تقسیم شد و بدون وجود هیچ‌گونه محرک بیرونی، دو قسمت در مجاورت یکدیگر قرار داده شدند. پس از گذشت ۳۰ دقیقه نگره‌داری نمونه در دمای اتاق، این غشا توانست خود را ترمیم کند و قادر به تحمل وزن یک وزنه ۱۰ گرمی بود. [۹]. در کار دیگری، بینگهوا جو و همکاران [۳۱] الکترولیت پلیمری خودترمیم‌شونده بر اساس سیکلوفسفازن (CPSHPE) از طریق هم‌پلیمری شدن مونومرهای هگزا (۴-اتیل آکریلات فنوکسی) سیکلوتری فسفازن (HCP)، UPyMA و PEGMA را تحت پرتو UV سنتز کردند. در الکترولیت پلیمری خودترمیم‌شونده CPSHPE، نواحی HCP خواص مکانیکی الکترولیت‌های پلیمری را می‌تواند بهبود بخشد. هم‌زمان، هسته سیکلوفسفازن و گروه‌های فیل در HCP، می‌تواند به الکترولیت پلیمری پایداری حرارتی و بازدارندگی شعله خوبی ببخشد. برای ارزیابی پایداری حرارتی الکترولیت‌های پلیمری و بررسی اثر ساختار پیوند متقابل بر دمای تجزیه حرارتی، آزمون گرما وزن‌سنجی (TGA) بر روی این الکترولیت انجام شد و نتایج حاکی از پایداری حرارتی الکترولیت‌ها تا حدود دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد بود [۳۱]. بینگهوا جو و همکاران [۳۲] در کار دیگری الکترولیت پلیمری خودترمیم‌شونده را با استفاده از مونومرهای UPyMA و PEGMA سنتز کردند. برای بررسی پنجره پایداری الکتروشیمیایی این الکترولیت خود ترمیم‌شونده، سلول متقارن Li/SHPE/Li مونتاژ

عملکرد چرخه و افزایش عمر مفید باتری‌های لیتیومی را به همراه خواهد داشت [۳۰]. استفاده و توسعه الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده یکی از ضرورت‌های توسعه نسل بعدی باتری‌های لیتیومی است. در ادامه، به مرور تفصیلی تحقیقات انجام‌شده در حوزه کاربرد الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده در باتری‌های لیتیومی، پرداخته خواهد شد.

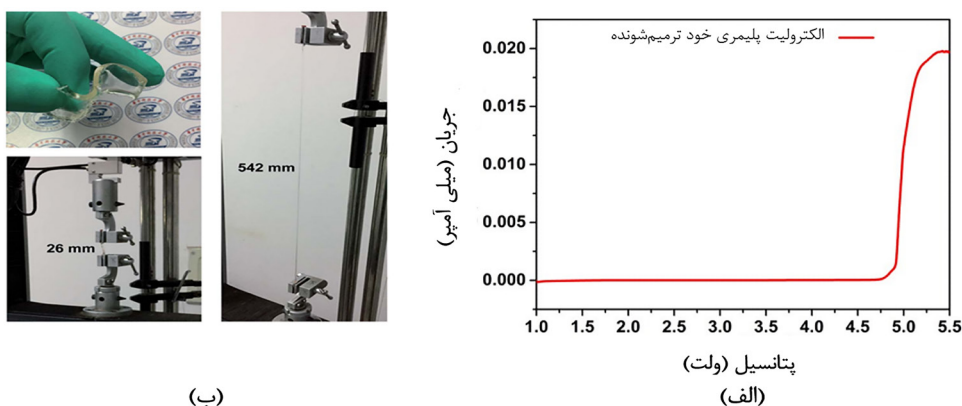
۴ الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده بر اساس پیوندهای ابرمولکولی

۴-۱ پلیمرهای خودترمیم‌شونده بر پایه پیوند هیدروژنی

پیوند هیدروژنی را می‌توان به‌عنوان جاذبه دوقطبی-دوقطبی جهت‌دار بین یک اتم الکترون‌گاتیو و یک اتم هیدروژن که با اتمی با بار منفی دارای یک جفت الکترون پیوندی است، توصیف کرد. استحکام پیوند هیدروژنی، پاسخ‌دهی آن به محرک‌های خارجی، ویژگی‌های قابل تنظیم و ماهیت پویا، نقشی اساسی در توانایی خودترمیم‌شوندگی این پیوند ایفا می‌کند [۱]. به همین سبب، تحقیقات زیادی بر روی الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده دارای پیوند هیدروژنی صورت گرفته است. هویهوی گن و همکاران [۹]، الکترولیت پلیمری رسانای تک‌یونی خودترمیم‌شونده (SIPes) را با استفاده از هم‌پلیمری شدن مونومرهای پلی (اتیلن گلیکول) متیل‌اتر متاکریلات (PEGMA)، (۲-۳-۶-متیل-۴-اکسو-۱،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲-یل) اوریدو (اتیل متاکریلات) (UPyMA) و لیتیوم ۴-استایرن سولفونیل (فنیل سولفونیل) ایمید (SSPSiLi) طراحی کردند (شکل ۷-الف). در ادامه از کوپلیمرهای سنتز شده، به‌منظور استفاده در باتری، غشا تهیه شد.



شکل ۷ الف) سازوکار هم‌پلیمری شدن الکترولیت خودترمیم‌شونده رسانای تک‌یون SIPE، ب) تصاویر نوری از فرایند خودترمیمی غشاهای ساخته‌شده در شرایط مختلف خودترمیمی [۹].



شکل ۸ (الف) پنجره پایداری الکتروشیمیایی SHPE (ب) SHPE انعطاف‌پذیر و آزمون کشش [۳۲].

و $\text{SiO}_2\text{-UPy}$ ، SHCPE-10 (حاوی ۱۰٪ پرکننده $\text{SiO}_2\text{-UPy}$) و CDE-10 (حاوی ۱۰٪ پرکننده SiO_2) سنتز شدند. شکل ۹-الف منحنی‌های تنش-کرنش کششی نمونه‌های SHCPE-10، CPE-10، SHCPE-10 و SHCPE-10 ترمیم‌شده را نشان می‌دهد. مطابق با شکل، تنش کششی نمونه CPE-10، ۵۷ کیلو پاسکال بود که در مقایسه با آن، تنش کششی نمونه SHCPE-10 به دلیل گروه‌های UPy بر سطح پرکننده‌ها، به ۱۲۰ کیلو پاسکال افزایش یافت. نتایج نشان داد که SHCPE-10 خاصیت خودترمیم‌شوندگی و استحکام مکانیکی مطلوبی دارد [۲].

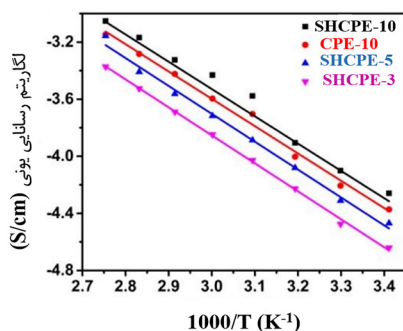
برای بررسی اثر پرکننده‌ها بر رسانایی یونی، غشاهای سنتز شده در سلول‌هایی با الکترودهای فولادی ضد زنگ متقارن سرهم‌بندی شدند. شکل ۹-ب وابستگی دمایی رسانایی یونی را برای غشاهای با درصد مختلف پرکننده نشان می‌دهد. مطابق با این نمودار، تغییرات رسانایی یونی در برابر دمای مطلق تقریباً خطی است و از قانون آرنیوس پیروی می‌کند. رسانایی یونی برای الکترولیت‌های پلیمری در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد نیز بررسی شد و میزان آن برای غشای SHCPE-3، حدود $3/34 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ بود. با این حال نمونه SHCPE-10 بالاترین رسانایی یونی در میان غشاهای سنتز شده با میزان $8/01 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ را نشان داد که تقریباً ۴ برابر الکترولیت خالص PEG-UPy بود. در مقایسه با CPE-10، SHCPE-10 حاوی پرکننده SiO_2 خالص نیز، رسانایی یونی $6/20 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ را در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد نشان داد. بهبود قابل توجه رسانایی یونی با افزایش $\text{SiO}_2\text{-UPy}$ را می‌توان به افزایش سطح فاز میانی پلیمر/نانوذره مرتبط ساخت [۲].

۲-۴ پلیمرهای خودترمیم‌شونده بر پایه پیوند یونی

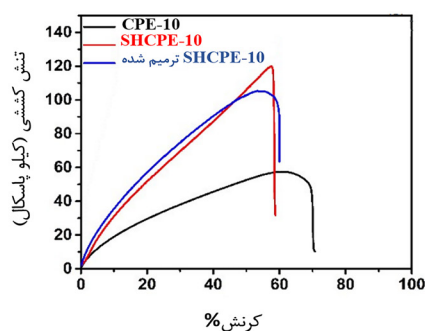
پلیمرهای خودترمیم‌شونده مبتنی بر پیوند یونی، معمولاً دارای ۱۵٪ مولی پیوند یونی هستند. حضور گونه‌های یونی می‌تواند

و آزمون ولتامتری رویشی خطی (LSV) در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. همان‌طور که در شکل ۸-الف نشان داده شده است، هیچ جریان اکسایشی واضحی تا ۴/۸ ولت در مقابل Li^+/Li شناسایی نشد، این موضوع حاکی از پنجره پایداری الکتروشیمیایی وسیع این الکترولیت پلیمری بود که در نتیجه می‌تواند برای LIB‌های با پتانسیل بالا استفاده شود. جالب توجه است که این الکترولیت پلیمری خود ترمیم‌شونده، علاوه بر انعطاف‌پذیری قابل توجه، قابلیت کشش خوبی را با کرنش بیش از ۲۰۰٪ نشان داد (شکل ۸-ب) [۳۲].

CPEs که از ترکیب پرکننده‌های سرامیکی در ماتریس پلیمری تشکیل می‌شوند، به دلیل هدایت یونی بهبود یافته، سطح مشترک نسبتاً پایدار با الکترودها و استحکام مکانیکی بالاتر، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۲]. در تحقیقی، بینگهوا جو و همکاران [۲] الکترولیت پلیمری کامپوزیت خودترمیم‌شونده و تقویت‌شده با شبکه‌های ابرمولکولی SHCPE را از طریق افزودن نانوذرات SiO_2 اصلاح شده با گروه‌های UPy به ماتریس پلیمری قابل ترمیم، سنتز کردند. برای این منظور، ابتدا نانوذرات $\text{SiO}_2\text{-UPy}$ توسط اتصال گروه‌های UPy بر روی سطح SiO_2 تهیه و به ماتریس کوپلیمر PEG-UPy اضافه شدند. برهم‌کنش‌های ابر مولکولی می‌توانند پراکندگی یکنواخت پرکننده‌ها را بهبود و فاز میانی بین SiO_2 و ماتریس پلیمری را افزایش دهند. بر این اساس، رسانایی یونی SHCPE در مقایسه با CPE حاوی SiO_2 خالص به طور موثری افزایش یافت. مهم‌تر از آن، خود ترمیم‌شوندگی و خواص مکانیکی SHCPE نیز به دلیل افزایش محل‌های اتصال متقابل فعال در ماتریس پلیمری بهبود یافت. برای بررسی اثر افزودن پرکننده‌ها بر استحکام مکانیکی الکترولیت‌های پلیمری، نمونه‌های SHCPE-3 (حاوی ۳٪ پرکننده $\text{SiO}_2\text{-UPy}$ ، SHCPE-5 (حاوی ۵٪ پرکننده



(ب)



(الف)

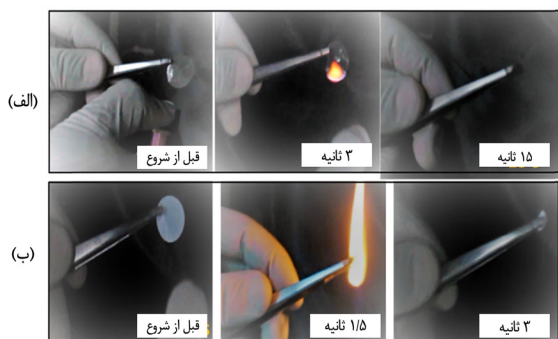
شکل ۹ (الف) نمودارهای تنش-کرنش کششی و (ب) نمایش وابستگی دمایی رسانایی یونی غشاهای سنتز شده با بارگذاری های مختلف [۲].

خورده است [۳۳]. در کار دیگری، دی آنجلو و همکاران [۳۴]، الکترولیت های ژل پلیمر یونی را از طریق پلیمریزاسیون رادیکال آزاد در یک شبکه پلیمری کاملاً زوئیترونی (Fully Zwitterionic) یا به اختصار f-ZI در داخل مایع یونی حل شده [Li(G4)]-[TFSI] ([SIL]) سنتز کردند. پلیمرهای زوئیترونی، پلیمرهای حاوی یون دو قطبی (حضور همزمان یون ها با بار الکتریکی مثبت و منفی در ساختار پلیمر) هستند. در تحقیق ذکر شده، الکترولیت ژل پلیمر یونی حل شده، تنها از ترکیبی از مونومرهای زوئیترونی ۲-متاکریلویلوکسی اتیل فسفریل کولین (MPC) و سولفوتائین وینیل ایمیدازول (SBVI) تشکیل شده بود (شکل ۱۲-الف). برهم کنش بسیار قوی میان گونه های کاتیونی SIL و گروه های عاملی واحد تکرار شونده شبکه پلیمری MCP وجود دارد که باعث ایجاد کامپوزیت ژل پلیمر یونی کشش پذیر و خودترمیم شونده می شود. در همین حال، گروه های عاملی واحد تکرار شونده SBVI تمایل دارند با خود برهم کنش داشته باشند و درجه بالاتری از اتصال متقابل فیزیکی را از طریق

منجر به تشکیل خوشه هایی به عنوان نقاط اتصال عرضی فیزیکی در ساختار پلیمر شده و در نتیجه امکان برگشت پذیری و تشکیل مجدد ساختار شبکه را فراهم کنند. در تحقیقات صورت گرفته مشاهده شده است که این دسته از پلیمرها توانایی پاسخ به ضربه بالاستیک را نیز دارند [۲۷]. فیض احمد و همکاران [۳۳]، کوپلیمر تصادفی جدید، پلی (اتیلن-کو-آکرلیک لیتیم (فلوروسولفونیل) ایمید) (PEALiFSI)، با آنیون ایمیداکریلیک (فلوروسولفونیل) (AFSI) را سنتز کردند. این کوپلیمر بر پایه PEALiFSI بدون حلال و نرم کننده، خواص خودترمیم شوندگی با رسانایی یونی بسیار بالا ($5/84 \times 10^{-5}$ S/cm در دمای محیط)، پایداری حرارتی (۴۰- تا ۸۵ درجه سانتی گراد)، مقاومت در برابر شعله، و پایداری چرخه الکتروشیمیایی بالا (با حفظ ظرفیت ۹۵٪ پس از ۵۰۰ چرخه شارژ-تخلیه) نشان داد.

همچنین به دلیل ارزیابی ایمنی استفاده از این پلیمرها در LIB، خواص بازدارندگی شعله نمونه جداکننده PEALiFSI مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱۰ تصاویر آزمون احتراق فیلم های جداکننده PEALiFSI و سلگارد (نام تجاری جداکننده های پلیمری متداول مورد استفاده در باتری های لیتیومی) معمولی را نشان می دهد. هنگامی که جداکننده سلگارد روی آتش قرار گرفت، در عرض ۳ ثانیه به دلیل وجود ماتریس پلی اولفین قابل احتراق کاملاً سوخت، در حالی که جداکننده PEALiFSI تا ۱۵ ثانیه در برابر آتش مقاومت کرد [۳۳].

مطابق شکل ۱۱، سازوکار هدایت یون Li^+ در غشای PEALiFSI توسط دو مسیر مختلف دنبال می شود. انتقال یون در فاز آمورف غشای PEALiFSI می تواند از بخش آمورفی به بخش آمورف دیگر رخ دهد. این موضوع می تواند حرکات Li^+ را تحت تأثیر میدان الکتریکی خارجی تسهیل کند، در حالی که برای فاز PEALiFSI بلوری، Li^+ به صورت یونی به زنجیره پیوند



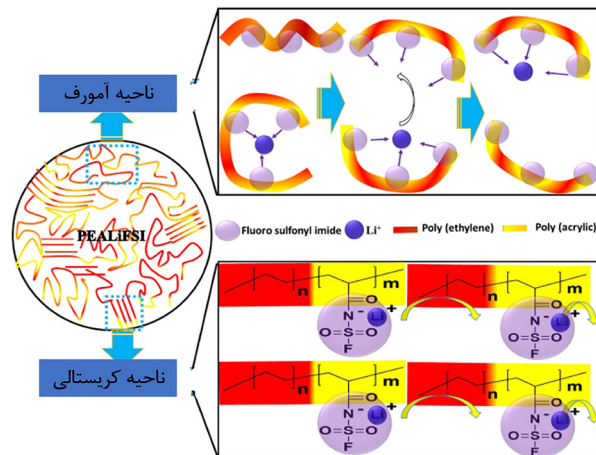
شکل ۱۰ تصاویر عکاسی از آزمون اشتعال پذیری (الف) سلگارد و (ب) PEALiFSI [۳۳].

بر اساس ایمیدازولیوم (EMI-TFSI)، به طور موثری انعطاف پذیری بخش پلیمری (کوپلیمر ۲،۲،۳،۴،۴-هگزافلوروپوتیل متاکریلات و سولفوتائین متاکریلات) را افزایش می دهد و به نمونه خاصیت به تأخیر انداختن شعله اعطا می کند. به منظور شبیه سازی عملیات خم شدن/ تا شدن دستگاه های الکترونیکی انعطاف پذیر در حین استفاده واقعی، الکترولیت سنتز شده به ۵۰٪ طول اولیه اش فشرده شد و سپس به حالت اولیه بازگردانیده شد (شکل ۱۳)، نتایج نشان داد که الکترولیت های تهیه شده می توانند پس از ۱۰ چرخه به خوبی شکل اولیه را حفظ کنند. به همین سبب، باتری با جزء نرم (Soft-Packed) بر اساس این الکترولیت می تواند پنج دیود منتشرکننده نور (LED) متصل موازی را تغذیه کند و عملکرد خود را در طول عملیات خم، تا شدن و چند زاویه ای شدن مطابق شکل حفظ کند. این خصلت اهمیت استفاده از این الکترولیت را در LIB های پایدار، ایمن و انعطاف پذیر نشان می دهد [۳۵].

۵ الکترولیت های پلیمری خودترمیم شونده بر اساس پیوندهای کووالانسی برگشت پذیر

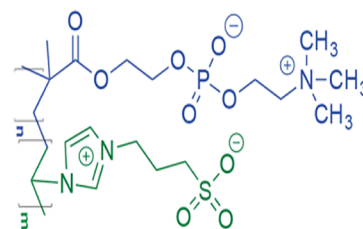
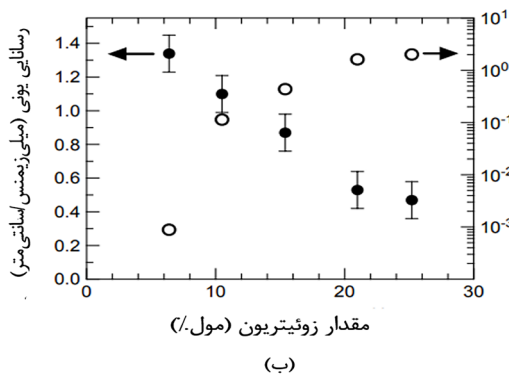
۵-۱ پلیمرهای خودترمیم شونده بر پایه پیوند ایمنی

پیوند ایمنی یک پیوند کووالانسی بسیار برگشت پذیر (پیوند دوگانه بین کربن و نیتروژن) است و می تواند تبادل سریع پیوند را بدون هیچ گونه واکنش جانبی انجام دهد. این پیوند، یکی از قدیمی ترین و فراگیرترین پیوندهای دینامیکی است که می تواند به سادگی بین گروه های آمین و آلدهیدی در شرایط دمای اتاق ایجاد شود و در نتیجه خاصیت دینامیکی و قابلیت تشکیل مجدد پیوند را بدون وجود محرک های خارجی به نمایش بگذارد. بنابراین، مواد خودترمیم شونده مبتنی بر پیوندهای برگشت پذیر ایمنی،

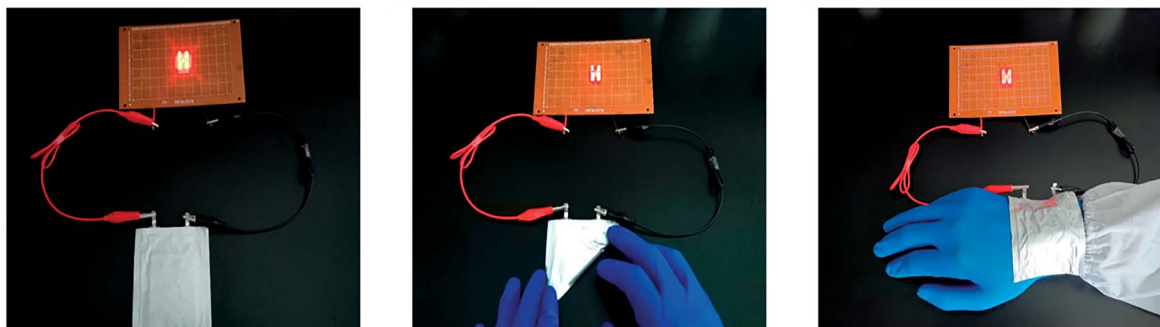


شکل ۱۱ نمایی از سازوکار رسانایی Li^+ در نواحی آمورف و بلوری در الکترولیت خودترمیم شونده PEALiFSI [۳۳].

برهم کنش های دوقطبی-دوقطبی زوئتریونی ایجاد کنند و در نتیجه مدول کشسانی بالاتری را ارائه دهند (شکل ۱۲-ب). هنگامی که محتوای کل پلیمر f-ZI (با حفظ نسبت مولی MPC:SBVI = ۳:۱ ثابت) از ۶/۴ درصد مولی (حداقل نقطه ژل شدن در این ترکیب) به ۲/۲۵ درصد مولی در $Li(G4)[TFSI]$ افزایش یافت، مدول الاستیک فشاری از ۰/۸۹ کیلو پاسکال به ۲/۰۱ مگاپاسکال بهبود پیدا کرد، در حالی که هدایت یونی در دمای اتاق به طور هم زمان از ۱/۳۴ به ۰/۴۷ mS/cm کاهش یافت. وانگ و همکاران [۳۵] الکترولیت پلیمری خودترمیم شونده را از طریق واکنش مونومر سولفوتائین متاکریلات (SBMA) با مونومر ۲ و ۳ و ۴-هگزافلوروپوتیل متاکریلات (HFBM) با قابلیت خودترمیم شوندگی ذاتی از طریق اتصال متقابل فیزیکی (برهم کنش های یون-دوقطبی) سنتز کردند. استفاده از باتری های



شکل ۱۲ الف) سازوکار هم پلیمری شدن (MPC-co-SBVI)P نمودار رسانایی یونی و مقادیر مدول کشسانی فشاری به عنوان تابعی از محتوای کل کوپلیمر زوئتریونی برای الکترولیت های پلیمری ژل یونی حل شده با نسبت مولی MPC:SBVI = ۳:۱ [۳۴].



شکل ۱۳ تصاویر باتری‌های دارای جزء نرم [۳۵].

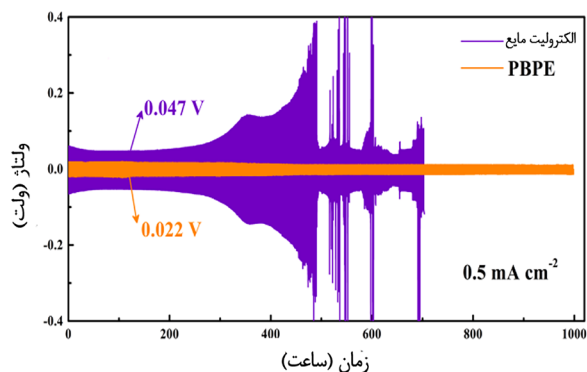
پلی‌اکسی‌اتیلن بیس (آمین) ($\text{NH}_2\text{-PEG-NH}_2$) ساخته شد. الکترولیت پلیمری جامد سنتز شده به دلیل برگشت پذیر بودن پیوند پویای ایمینی، می‌تواند به سرعت پس از پارگی یا آسیب خودبه‌خود ترمیم شود تا از عملکرد ذاتی الکترولیت اطمینان حاصل شود [۳۷].

۵-۲ پلیمرهای خودترمیم‌شونده بر پایه پیوند دی‌سولفیدی

پلیمرهای دارای پیوند دی‌سولفیدی می‌توانند تحت واکنش تبادل زنجیره‌ای در حضور گرما، نور UV و شرایط ردوکس قرار گیرند. برخلاف سایر واکنش‌های برگشت پذیر موجود، دمای متوسط حدود ۶۰ درجه سانتی‌گراد می‌تواند واکنش تبادل زنجیره‌ای دی‌سولفیدها را آغاز کرده و شرایط مناسبی را برای خود ترمیم‌شوندگی مواد فراهم کند. در پلیمرهای حاوی پیوند دی‌سولفیدی، هنگامی که ترک ایجاد می‌شود، اثر حافظه شکل پلیمر باعث می‌شود که قسمت‌های جدا شده به یکدیگر متصل شوند. در دمای مناسب، سامانه به انرژی تفکیک پیوندهای دی‌سولفید می‌رسد، با شکسته شدن این پیوندها، رادیکال‌ها آزاد

توجه دانشمندان را بیش از پیش به خود جلب کرده است [۳۶]. دنگ و همکاران [۱۰] الکترولیت پلیمری نوآورانه (PBPE) (Innovative PE) با رسانایی یونی بالا و قابلیت خودترمیم‌شوندگی عالی را طراحی و مونتاژ کردند. PBPE از طریق واکنش شیف-باز (Schiff-base Reaction) بین پلی‌اتیلن‌گلیکول‌آمینه ($\text{NH}_2\text{-PEG-NH}_2$) و بنزن-۱ و ۳ و ۵-تری کربالدئید (BTA) تهیه شد و منجر به ایجاد شبکه‌های پلیمری به هم پیوسته با پیوندهای برگشت پذیر ایمین شد. در BTA، حلقه آروماتیک به‌عنوان گیرنده الکترون، تثبیت ماده میانی زوئتریون را که دارای بار منفی روی نیتروژن ایمین است، تسهیل کرد. علاوه بر این، واکنش‌های تبادل ایمین (انتقال آمین) توانست به سرعت ایمین‌های آسیب‌دیده را ترمیم کند. از این رو، چنین پیوندهای ایمینی بر پایه BTA بسیار برگشت پذیر و پایدار هستند. در نتیجه، PBPE قابلیت خودترمیم‌شوندگی بسیار خوبی را از خود نشان داد. همچنین PBPE رسانایی یونی $4/79 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد ارائه کرد. پایداری سطحی این الکترولیت از طریق چرخه شارژ/تخلیه سلول مقارن Li/PBPE/Li در جریان ۵/۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع ارزیابی شد. این سلول نوسان ولتاژ پایین و پایداری را برای بیش از ۱۰۰۰ ساعت نشان داد، درحالی‌که الکترولیت مایع پایداری ولتاژ زیادی نداشت و پس از ۵۰۰ ساعت به‌طور کامل عملکرد خود را از دست داد (شکل ۱۴) [۱۰].

همچنین کاو و همکاران [۳۷] الکترولیت پلیمری جامد انعطاف پذیر، خودترمیم‌شونده و با مقاومت مکانیکی بالا (ShSPE) را بر اساس پیوندهای برگشت پذیر ایمین برای باتری‌های لیتیومی تمام‌جامد سنتز کردند. ShSPE، متشکل از رشته‌های PEG و اتصال‌دهنده‌های متقاطع ایمین، توسط دی‌گلیسیدیل اتر بیسفنل A (DGEBA) و ترفنال‌آلدئید (TPA) به‌طور جداگانه با اتصال عرضی حرارتی توسط



شکل ۱۴ منحنی شارژ/تخلیه سل Li/PBPE/Li [۱۰].

ایجاد و به پیوندهای مجاور حمله می کنند و در نتیجه منجر به تشکیل پیوندهای S-S جدید می شوند. بنابراین، پلیمرهای حاوی پیوند دی سولفیدی می توانند خواص مکانیکی اولیه خود را بازیابی کنند و با همکاری واکنش تبادل دی سولفید و اثر حافظه شکل، آسیب سطحی پوشش ها را در دمای مناسب پس از مدتی التیام بخشند [۳۸].

هیانگ جو و همکاران [۳۹]، الکترولیت پلیمری را از طریق پلیمری شدن رادیکالی کنترل شده به واسطه انتقال برگشت پذیر افزایشی-جدایشی (RAFT) پلی (اتیلن گلیکول) متیل اتر آکریلات (PEGA) و اتصال دهنده ای متشکل از پیوندهای هیدروژنی و پیوندهای دی سولفیدی (SSH) تهیه کردند. الکترولیت پلیمری سنتز شده از این مسیر، با برهم کنش پیوند دی سولفیدی و پیوند هیدروژنی، خواص خودترمیمی عالی را از خود نشان دادند، زیرا پیوندهای دی سولفیدی روی سطح مشترک شکسته شده و مجدداً از طریق واکنش تبادل دی سولفید برای بازگشت به حالت اولیه، تشکیل شدند. همچنین، پیوندهای هیدروژنی نیز بین گروه های اوره تشکیل شد. عملکرد چرخه شارژ/تخلیه، اندازه گیری های چرخه ای گالوانوستاتیک (Galvanostatic) در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد در سرعت جریان C ۰/۱ ارزیابی شد. این الکترولیت پلیمری ظرفیت تخلیه اولیه ۱۳۱/۶ میلی آمپر ساعت بر گرم را پس از ۱۰۰ چرخه حفظ کرد، که نشان دهنده حفظ ظرفیت ۹۷/۵٪ و بازده کولمبی ۹۹/۸٪ بود. ظرفیت تخلیه اولیه باتری در سرعت جریان C ۰/۲، ۱۲۸/۵ میلی آمپر ساعت بر گرم اندازه گیری شد، که بسیار نزدیک به ظرفیت اولیه (۱۳۰/۳ میلی آمپر ساعت بر گرم) بود. ظرفیت ویژه در هر چگالی جریان را برای سلول کامل Li|3PEG-SSH|LFP بررسی شد (شکل ۱۶-ج). ظرفیت تخلیه اولیه در سرعت C ۰/۱، حدود ۱۴۰/۵، در سرعت C ۰/۲، حدود ۱۳۰/۳، و در سرعت C ۰/۵، ظرفیت ۷۰/۱ میلی آمپر ساعت بر گرم اندازه گیری شد. زمانی که سرعت جریان شارژ/تخلیه به C ۰/۱ بازگشت، ظرفیت تخلیه حدود ۱۴۲/۸ میلی آمپر ساعت بر گرم بازیابی شد [۳۹].

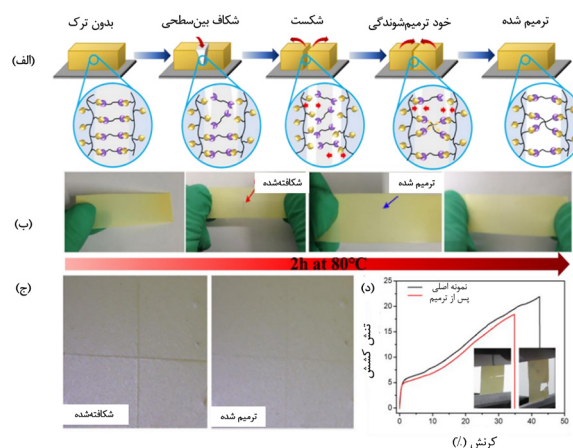
۵-۳ پلیمرهای خودترمیم شونده بر پایه پیوند دیلز آلدر

واکنش برگشت پذیر دیلز-آلدر برای طراحی شبکه های کووالانسی برگشت پذیر مطلوب است زیرا این واکنش را می توان چندین بار بدون واکنش های جانبی تکرار کرد. همچنین سینتیک [۲+۴] حلقه زایی برگشت پذیر حرارتی بین دی ان دوست (Dienophile) و دی ان مزدوج نشان داده که پیوندهای تشکیل شده در واکنش دیلز-آلدر بسیار ضعیف تر از سایر پیوندهای یگانه کربن-کربن هستند. بنابراین، انتظار می رود

۶ نتیجه گیری

توسعه باتری های لیتیومی به دلیل مزایای فراوان، مورد توجه روزافزون محققان قرار گرفته است. دستیابی به عملکرد مناسب باتری های لیتیومی نیازمند طراحی هوشمندانه الکترولیت هایی پلیمری است که علاوه بر مزایای بی شمار مانند پایداری

کووالانسی برگشت‌پذیر و الکترولیت‌های پلیمری بر پایه پیوندهای ابرمولکولی تقسیم‌بندی کرد. الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده بر پایه پیوند کووالانسی، غالباً دارای پیوندهای برگشت‌پذیری مانند پیوندهای دی‌سولفیدی، پیوندهای ایمینی و پیوندهای دیلز-آلدر می‌باشند. حال آن‌که الکترولیت‌های پلیمری بر پایه پیوندهای ابرمولکولی، غالباً دارای پیوندهای برگشت‌پذیری مانند پیوندهای هیدروژنی چندگانه و پیوندهای یونی هستند. در بررسی عملکرد الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده، توجه به فاکتورهای عملکردی مانند ضریب هدایت یون، زمان خودترمیم‌شوندگی، پایداری مکانیکی، حرارتی و الکتروشیمیایی و همچنین عملکرد شارژ و تخلیه باتری‌های مونتاژ شده با الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده مورد اهمیت است. نتایج بررسی تحقیقات نشان داد که هر یک از الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده مورد بحث، از مزایای مخصوص خود برخوردار هستند. بنابراین در طراحی الکترولیت پلیمری خودترمیم‌شونده برای کاربرد در باتری لیتیومی، استفاده از تلفیقی از پیوندهای خودترمیم‌شونده، بهبود خواص نمونه نهایی را به دنبال خواهد داشت.



شکل ۱۵ سازوکار خودترمیم‌شوندگی الکترولیت پلیمری خودترمیم‌شونده [۴۱].

حرارتی، جلوگیری از نشت حلال‌های آلی مایع، ساخت آسان و استحکام مکانیکی خوب، قابلیت خودترمیم‌شوندگی نیز داشته باشند. هدف از این مقاله، مرور تحقیقات انجام‌شده در زمینه الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده با پیوندهای متفاوت بود. به‌طورکلی، الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده مورد استفاده در باتری لیتیومی را می‌توان به دو گروه اصلی الکترولیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده بر پایه پیوند

مراجع

1. Ezeigwe E. R., Dong L., Manjunatha R., Tan M., Yan W., Zhang J., A Review of Self-healing Electrode and Electrolyte Materials and Their Mitigating Degradation of Lithium Batteries, *Nano Energy*, 84, 105907, **2021**.
2. Zhou B., Jo YH., Wang R., He D., Zhou X., Xie X., Xue Zh., Self-healing Composite Polymer Electrolyte Formed via Supramolecular Networks for High-performance Lithium-ion Batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 7, 10354-10362, **2019**.
3. Budde-Meiwes H., Drillkens J., Lunz B., Muennix J., Rothgang S., Kowal J., Uwe Sauer D., A Review of Current Automotive Battery Technology and Future Prospects, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, *Part D: Journal of Automobile Engineering*, 227, 761-776, **2013**.
4. Deng D., Li-ion Batteries: Basics, Progress, and challenges, *Energy Science & Engineering*, 3, 385-418, **2015**.
5. Lu J., Chen Z., Pan F., Cui Y., Amine K., High-performance Anode Materials for Rechargeable Lithium-ion Batteries, *Electrochemical Energy Reviews*, 1, 35-53, **2018**.
6. Voelker P., Scientific T., Trace Degradation Analysis of Lithium-ion Battery Components, *R&D Magazine*, **2014**.
7. Jaumaux P., Liu Q., Zhou D., Xu X., Wang T., Wang Y., :ang F., Li B., Wang G., Deep-eutectic Solvent Based Self-healing Polymer Electrolyte for Safe and Long-life Lithium-metal Batteries, *Angewandte Chemie International Edition*, 59, 9134-9142, **2020**.
8. Aziz SB., Woo TJ., Kadir M., Ahmed H.M., A Conceptual Review on Polymer Electrolytes and Ion Transport Models, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 3, 1-17, **2018**.
9. Gan H., Zhang Y., Li S., Yu L., Wang J., Xue Z., Self-healing Single-ion Conducting Polymer Electrolyte Formed via Supramolecular Networks for Lithium Metal Batteries, *ACS Applied Energy Materials*, 4, 482-491, **2020**.
10. Deng K., Zhou S., Xu Z., Xiao M., Meng Y., A High Ion-conducting, Self-healing and Nonflammable Polymer Electrolyte with Dynamic Imine Bonds for Dendrite-free Lithium Metal Batteries, *Chemical Engineering Journal*, 428, 131224, **2022**.
11. Fuchs Y., Brown S., Gorenc T., Rodriguez J., Fuchs E., Steller H., Sept4/ARTS Regulates Stem Cell Apoptosis and Skin Regeneration, *Science*, 341, 6143, 286-289, **2013**.
12. Driskell RR., Lichtenberger BM., Hoste E., Kretzschmar K., Simons BD., Charalambous M., Ferron SR., Herculat Y., Pavlovic G., Fergosun-Smith AC., Watt FM., Distinct Fibroblast Lineages Determine Dermal Architecture in Skin Development and Repair, *Nature*, 504, 7479, 277-281, **2013**.
13. Chou WC., Takeo M., Rabbani P., Hu H., Lee W., Chung YR., Carucci J., Overbeek P., Ito M., Direct Migration of Follicular Melanocyte Stem Cells to the Epidermis After Wounding or UVB Irradiation is Dependent on Mc1r Signaling, *Nature Medicine*, 19, 924-929, **2013**.
14. Ying H., Zhang Y., Cheng J., Dynamic Urea Bond for the Design of Reversible and Self-healing Polymers, *Nature Communications*, 5, 1-9, **2014**.
15. Li C.H., Wang C., Keplinger C., Zuo J-L., Jin L., Sun Y., Zheng P., Cao Y., Lissel F., Linder C., You W-Z., Bao Z., A Highly Stretchable Autonomous Self-healing Elastomer, *Nature Chemistry*, 8, 618-624, **2016**.
16. Kakuta T., Takashima Y., Nakahata M., Otsubo M., Yamaguchi H. Harada A., Hydrogels: Preorganized Hydrogel: Self-Healing Properties of Supramolecular Hydrogels Formed by Polymerization of Host-Guest Monomers that Contain Cyclodextrins and Hydrophobic Guest Groups, *Advanced Materials*, 25, 2758-2758, **2013**.
17. Wang C., Liu N., Allen R., Tok JBH., Wu Y., Zhang F.Chen Y., Bao Z., A Rapid and Efficient Self-healing Thermo-reversible Elastomer Crosslinked with Graphene Oxide, *Advanced Materials*, 25, 5785-5790, **2013**.
18. Yang Y., Urban M. W., Self Repairable Polyurethane Networks by Atmospheric Carbon Dioxide and Water, *Angewandte Chemie*, 126, 12338-12343, **2014**.
19. Chen X., Dam MA., Ono K., Mal A., Shen H., Nutt SR., Sheran K., Wudl F., A Thermally Re-mendable Cross-linked Polymeric Material, *Science*, 295, 1698-1702, **2002**.
20. Ghosh B., Urban MW., Self-repairing Oxetane-substituted Chitosan Polyurethane Networks, *Science*, 323, 1458-1460, **2009**.
21. Imato K., Nishihara M., Kanehara T., Amamoto Y., Takahara A., Otsuka H., Self-healing of Chemical Gels Cross-linked by Diarylbibenzofuranone-based Trigger-free Dynamic Covalent Bonds at Room Temperature, *Angewandte Chemie*, 124, 1164-1168, **2012**.
22. Chen Y., Kushner AM., Williams GA., Guan Z., Multiphase Design of Autonomic Self-healing Thermoplastic Elastomers, *Nature Chemistry*, 4, 467-472, **2012**.
23. Cordier P., Tournilhac F., Soulié-Ziakovic C., Leibler L.,

- Self-healing and Thermoreversible Rubber from Supramolecular Assembly, *Nature*, 451, 977-980, **2008**.
24. Burnworth M., Tang L., Kumpfer JR., Duncan AJ., Beyer FL., Fiore GL., Rowan SJ., Weder C., Optically Healable Supramolecular Polymers, *Nature*, 472, 334-337, **2011**.
25. Nakahata M., Takashima Y., Yamaguchi H., Harada A., Redox-responsive Self-healing Materials Formed from Host-guest Polymers, *Nature Communications*, 2, 1-6, **2011**.
26. Wang S., Urban MW., Self-healing Polymers, *Nature Reviews Materials*, 5, 562-583, **2020**.
27. Binder W. H., Self-healing Polymers: from Principles to Applications, *John Wiley & Sons*, 211, USA, **2013**.
28. Cha H., Kim J., Lee Y., Cho J., Park M., Issues and Challenges Facing Flexible Lithium-ion Batteries for Practical Application, *Small*, 14, 1702989, **2018**.
29. Tao T., Lu S., Chen Y., A Review of Advanced Flexible Lithium-ion Batteries, *Advanced Materials Technologies*, 3, 1700375, **2018**.
30. Tian X., Yang P., Yi Y., Liu P., Wang T., Shu C., Qu L., Tang W., Zhang Y., Li M., Yang B., Self-healing and High Stretchable Polymer Electrolytes Based on Ionic Bonds with High Conductivity for Lithium Batteries, *Journal of Power Sources*, 450, 227629, **2020**.
31. Zhou B., Yang M., Zuo C., Chen G., He D., Zhou X., Liu C., Xie X., Xue Z., Flexible, Self-healing, and Fire-resistant Polymer Electrolytes Fabricated via Photopolymerization for All-solid-state Lithium Metal Batteries, *ACS Macro Letters*, 9, 525-532, **2020**.
32. Zhou B., He D., Hu J., Ye Y., Peng H., Zhou X., Xie X., Xue Z., A flexible, Self-healing and Highly Stretchable Polymer Electrolyte via Quadruple Hydrogen Bonding for Lithium-ion Batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 11725-11733, **2018**.
33. Ahmed F., Choi I., Rahman MM., Jang H., Ryu T., Yoon S., Jin L., Jin Y., Kim W., Remarkable Conductivity of a Self-healing Single-ion Conducting Polymer Electrolyte, Poly(ethylene-Co-Acrylic Lithium (Fluoro Sulfonyl) Imide), for All-solid-state Li-ion Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11, 34930-34938, **2019**.
34. D'Angelo AJ., Panzer MJ., Design of Stretchable and Self-healing Gel Electrolytes via Fully Zwitterionic Polymer Networks in Solvate Ionic Liquids for Li-based Batteries, *Chemistry of Materials*, 31, 2913-2922, **2019**.
35. Wang C., Li R., Chen P., Fu Y., Ma X., Shen T., Zhou B., Chen K., Fu J., Bao X., Yan W., Yong Y., Highly Stretchable, Non-flammable and Notch-insensitive Intrinsic Self-healing Solid-state Polymer Electrolyte for Stable and Safe Flexible Lithium Batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 9, 4758-4769, **2021**.
36. Wang P., Yang L., Dai B., Yang Z., Guo S., Gao G., Xu L., Sun M., Yao K., Zhu J., A Self-Healing Transparent Polydimethylsiloxane Elastomer Based on Imine Bonds, *European Polymer Journal*, 123, 109382, **2020**.
37. Cao X., Zhang P., Guo N., Tong Y., Xu Q., Zhou D., Feng Z., Self-healing Solid Polymer Electrolyte Based on Imine Bonds for High Safety and Stable Lithium Metal Batteries, *RSC Advances*, 11, 2985-2994, **2021**.
38. Liang F., Wang T., Fan H., Xiang J., Chen Y., A Leather Coating with Self-healing Characteristics, *Leather Science and Engineering Journal*, 2, 1, **2020**.
39. Jo Y. H., Li Sh., Zho C., Zhang Y., Gan H., Li S., Yu L., He D., Xie X., Xue Z., Self-healing Solid Polymer Electrolyte Facilitated by a Dynamic Cross-linked Polymer Matrix for Lithium-ion Batteries, *Macromolecules*, 53, 1024-1032, **2020**.
40. Ehrhardt D., Van Durme K., Jansen J. F., Van Mele B., Van den Brande N., Self-healing UV-Curable Polymer Network with Reversible Diels-Alder Bonds for Applications in Ambient Conditions, *Polymer*, 203, 122762, **2020**.
41. Chen L., Cai X., Sun Z., Zhang B., Bao Y., Liu Z., Han D., Niu L., Self-Healing of a Covalently Cross-Linked Polymer Electrolyte Membrane by Diels-Alder Cycloaddition and Electrolyte Embedding for Lithium Ion Batteries, *Polymers*, 13, 4155, **2021**.

مروری بر روش‌های تعیین تنش تماسی در چرخ‌دنده‌های پایه پلیمری

رسول محسن‌زاده*

تهران، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، گروه مهندسی مکانیک.

چکیده ...

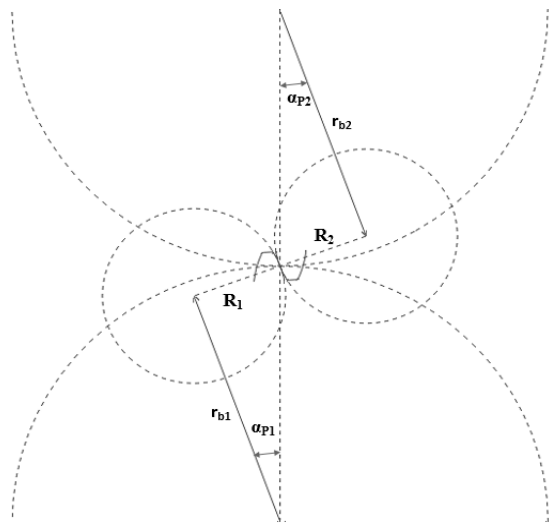
اساساً چرخ‌دنده‌ها، شکل تکامل‌یافته چرخ‌های اصطکاکی هستند که برای جلوگیری از لغزش و اطمینان از یکنواختی حرکت نسبی، دندانه به آن‌ها اضافه شده است. استفاده از چرخ‌دنده‌های پلیمری به دلیل مزایایی همچون مقاومت خوردگی، قابلیت قالب‌گیری تزریقی، عملکرد بدون روانکار و صدای کم رو به افزایش است. با این وجود، استحکام مکانیکی، مقاومت حرارتی و دوام در چرخ‌دنده‌های پلیمری نسبت به چرخ‌دنده‌های فلزی کمتر است. سازوکار و اماندگی در چرخ‌دنده‌های فلزی متفاوت با چرخ‌دنده‌های پلیمری است. از جمله آسیب‌های مهم که منجر به و اماندگی چرخ‌دنده‌های پلیمری می‌شود، تغییر شکل حرارتی است که این نوع و اماندگی در چرخ‌دنده‌های فلزی وجود ندارد. در چرخ‌دنده‌های پلیمری، به دلیل ماهیت گرانش‌کشسان و پلاستیک پلیمرها، در طی درگیری دنده‌ها حرارت زیادی ایجاد شده و دما افزایش می‌یابد. افزایش دما باعث نرم شدن دنده‌ها و در نتیجه تغییر شکل آن‌ها می‌شود. گودشدگی، خستگی و سایش از دیگر عواملی هستند که منجر به و اماندگی چرخ‌دنده‌های پلیمری می‌شوند. تنش تماسی حاصل از گشتاور اعمالی به چرخ‌دنده، مهم‌ترین نقش در شدت هر کدام از و اماندگی‌های اشاره‌شده را ایفا می‌کند. بررسی تنش تماسی در چرخ‌دنده‌های پلیمری از جمله چالش‌های صنعت‌گران و محققان برای دریافت درک بهتری برای طراحی هر چه بهتر این نوع چرخ‌دنده‌ها و همچنین پیش‌بینی عمر را حاصل خواهد کرد. این پژوهش مروری بر انواع روش‌های تعیین و بررسی تنش تماسی اعم از مدل عددی هر تزی، روش استاندارد و روش المان محدود است.

واژه‌های کلیدی:

چرخ‌دنده پلیمری،
تنش تماسی،
مدل هر تزی،
المان محدود

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

r_mohsenzadeh@tvu.ac.ir



شکل ۱ شعاع انحناي دو استوانه فرضي در تنش هرترز.

تماس یک نقطه بوده و زمانی که دو استوانه با هم درگیر باشند سطح تماس خط است. در هر دو حالت، با توجه به اینکه سطح درگیری بی‌نهایت کوچک است، تنش تماسی بی‌نهایت بزرگ خواهد بود و در نتیجه در همان آغاز درگیری، هر دو جسم دچار تسلیم می‌شوند. ولی در عمل چنین نیست. با توجه خاصیت الاستیک ماده، جسم در محل درگیری تغییر شکل داده، سطحی غیر از نقطه و خط ایجاد می‌شود. بنابراین تنش تماسی محدود شده و جسم دچار تسلیم نخواهد شد. این تنش محدود شده در محل درگیری، تنش هرترز گفته می‌شود [۱۲]. درگیری دو چرخ دنده خارجی ساده را می‌شود به مانند دو استوانه شعاع انحناي R_1 و R_2 مدل کرد [۱۲]. شکل ۱، مدل دو استوانه فرضی برای حصول دو دنده را نشان می‌دهد. بیشینه تنش تماسی (σ_H) با استفاده از روابط ۱ تا ۵، حاصل می‌شود. در این روابط، پهنای دنده (b)، نیروی تماسی (N) دو استوانه با شعاع انحنا (R_1 و R_2)، گشتاور (T)، شعاع گام (r_p)، نسبت درگیری (u)، فاصله محوری (a)، ضریب پواسون (ν)، مدول یانگ (E) و K_1 ثابت‌های ماده هستند [۱۲].

$$\sigma_H = \sqrt{\frac{N}{\pi(K_1 + K_2)b} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)} \quad (1)$$

$$N = \frac{2000T}{d_w} \quad (2)$$

$$d_w = \frac{2a}{u + 1} \quad (3)$$

۱ مقدمه

یکی از اصلی‌ترین روش‌های انتقال نیرو میان اجسام، تماس است. اگر دو جسم با سطوح خمیده را به یکدیگر بفشاریم، آن دو در یک نقطه یا در امتداد یک خط تماس، با همدیگر در تماس قرار می‌گیرند و در اثر اعمال نیروهای فشاری تنش‌های سه‌بعدی در دو جسم درگیر گسترش می‌یابد [۱]. مسائل تنش‌های تماسی در محدوده وسیعی از کاربردهای مهندسی مانند تماس بین دندان‌های درگیر چرخ دنده‌ها، یاتاقان‌های غلتشی، غلتک‌های نورد و تماس چرخ یک واگن با ریل قابل طرح و تحلیل است [۲،۳]. نخستین بار هرترز در سال ۱۴۴۲ موضوع تماس بین اجسام ساده را مورد بحث و بررسی قرار داد و بر این اساس نظریه خود را برای تماس بین دو کره و دو استوانه در حالت کشسان بسط و گسترش داد [۴].

با پیشرفت صنایع و پا به عرصه گذاشتن پلاستیک‌ها، ساخت چرخ‌دنده از پلیمر نیز توسعه یافت. مقاومت خوردگی، قابلیت قالب‌گیری تزریقی، عملکرد بدون روانکار و صدای کم از جمله مزایای چرخ‌دنده‌های پلیمری است. یکی از معیارهای اصلی در طراحی چرخ‌دنده‌ها، کمینه کردن تنش‌های تماسی ایجاد شده در سطوح دندان‌های درگیر است. وجود تنش‌های تماسی عمدتاً موجب خرابی سطوح دندان‌ها می‌شود و به‌طور عمومی اثر آن را سایش می‌نامند [۵-۷]. علاوه بر این، گودشدگی دیگر عامل واماندگی در چرخ‌دنده‌های پلیمری است. گودشدگی عبارتست از شکست خستگی حاصل از تنش‌های تماسی که باعث می‌شود قسمت‌هایی از سطح دندان‌ها چرخ‌دنده به‌صورت حفره کنده شود [۸،۹]. گودشدگی باعث افزایش صدای درگیری دو چرخ‌دنده شده و اگر ادامه پیدا کند به ریزترک تبدیل شده و از پیوستن ریزترک‌ها به همدیگر ترک ایجاد شده و در نهایت شکست در دنده رخ می‌دهد [۱۰،۱۱]. بنابراین، بررسی تنش تماسی درک بهتری را برای طراحی هر چه بهتر این نوع چرخ‌دنده‌ها به‌دست خواهد داد. در ادامه به مرور روش‌های محاسبه تنش تماسی در دنده چرخ‌دنده‌های پلیمری اشاره خواهد شد.

۲ تعیین تنش تماسی در دنده چرخ‌دنده

۲-۱ تعیین تنش تماسی با استفاده از رابطه عددی هرترز

زمانی که دو سطح منحنی‌دار اعم از کره یا استوانه یا سطح منحنی‌داری با صفحه در تماس باشند، تنش تماسی ایجاد می‌شود. صفحه، کره‌ای با شعاع نامحدود در نظر گرفته می‌شود. زمانی که دو کره باهم در تماس باشند، در حالت نظری، سطح

تماس با همدیگر بوده و با استفاده از روابط ۷ تا ۹ قابل محاسبه است [۱۶].

$$C_r = \frac{L}{P_b} \quad (7)$$

$$L = \sqrt{(r_{o2}^2 - r_{b2}^2) + (r_{o1}^2 - r_{b1}^2) - (r_{p1} + r_{p2}) \cdot \sin \alpha_p} \quad (8)$$

$$P_b = m \times \pi \times \cos \alpha_p \quad (9)$$

در روابط بالا r_{p1} ، r_{b1} ، r_{o1} به ترتیب شعاع سردنده، ریشه و شعاع دایره گام (اندیس ۱ نشان‌دهنده محرک است)، α_p زاویه فشار، L طول درگیری و P_b گام ریشه دنده را نشان می‌دهد. مقدار نیروی اعمالی به دنده‌ها، وابسته به نسبت درگیری و زاویه درگیری (موقعیت نقطه درگیری) است. زاویه درگیری α_A ، برابر با مجموع زاویه رفت α_a ، و زاویه برگشت α_r ، بوده و متناسب با طول درگیری، طبق معادلات ۱۰ تا ۱۴ تعریف می‌شود [۱۷].

در روابط زیر، SAO، طول مسیر شروع درگیری تا خط گام و SBO، طول مسیر درگیری از خط گام تا انتهای درگیری است.

$$\alpha_A = \alpha_a + \alpha_r \quad (10)$$

$$\alpha_a = \frac{S_{AO}}{r_{b1}} \quad (11)$$

$$S_{AO} = -r_{b2} \times \tan \alpha_p + (r_{o2}^2 - r_{b2}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

$$\alpha_r = \frac{S_{BO}}{r_{b1}} \quad (13)$$

$$S_{BO} = -r_{b1} \times \tan \alpha_p + (r_{o1}^2 - r_{b1}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

محسن‌زاده و همکاران برای بررسی توزیع تنش و همچنین مقدار بیشینه تنش تماسی چرخ‌دنده‌های پلیمری خالص و نانوکامپوزیتی، از روش المان محدود استفاده کردند [۱۸]. تجزیه و تحلیل المان محدود خطی دوبعدی برای چرخ‌دنده‌های مورد آزمون با استفاده از نرم‌افزار المان محدود آباکوس انجام گرفت. شرایط مرزی اعم از بارگذاری در مرکز چرخ‌دنده

$$K_i = \frac{I - \nu_i^2}{E_i} \quad (4)$$

$$R_i = r_{pi} \cdot \sin \alpha_{pi} \quad (5)$$

محسن‌زاده و همکاران از مدل هرتز برای یافتن تنش تماسی بیشینه در چرخ‌دنده‌های پلی‌استال خالص و چرخ‌دنده‌های نانوکامپوزیتی پلی‌استال-دوده استفاده کردند. آن‌ها از نتایج به‌دست آمده از مدل هرتز برای تخمین عمر و ترسیم نمودار تنش-عمر استفاده کردند [۱۳]. محسن‌زاده در پژوهشی دیگر، برای تعیین تنش تماسی بیشینه در چرخ‌دنده‌های پلیمری خالص و تقویت‌شده با استفاده از نانوذرات کلسیم کربنات، از مدل هرتز استفاده کرد [۱۴]. سوکوماران و همکاران، برای تعیین تنش تماسی و توزیع تنش در نقاط مختلف درگیری چرخ‌دنده‌های پلی‌آمید، از دو دیسک با شعاع انحنا منطبق بر نقاط درگیری استفاده کردند. آن‌ها برای یافتن تنش تماسی در شعاع انحنا معین، از مدل هرتز استفاده کردند [۱۵].

۲-۲ تعیین تنش تماسی با استفاده از استاندارد

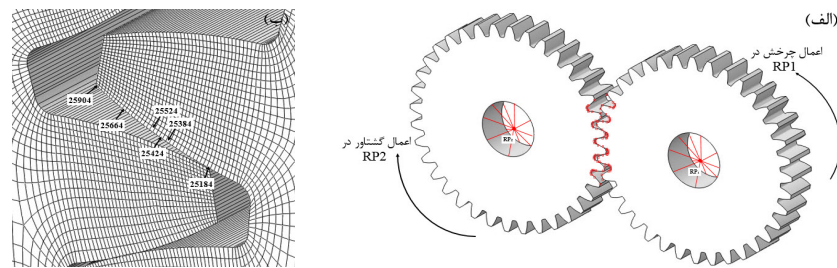
علاوه بر روابط هرتز، می‌توان از استاندارد AGMA 2101-C95، برای پیدا کردن تنش تماسی در دنده چرخ‌دنده استفاده کرد. در این روش از رابطه ۶، برای پیدا کردن تنش تماسی استفاده می‌شود.

$$\sigma_H = Z_E \sqrt{F_T K_O K_V K_S \frac{K_H}{2r_f W Z_I}} \quad (6)$$

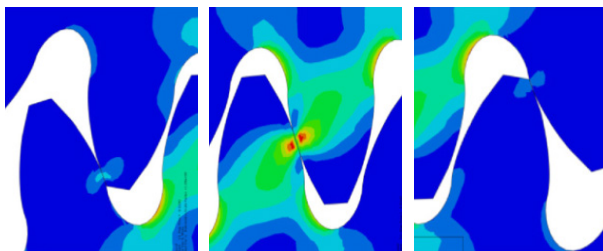
در رابطه ۶، Z_E و F_T بیانگر به‌ترتیب، ضریب الاستیک و نیروی عمود وارد بر دنده است. علاوه بر این، K_O ، K_V ، K_S و K_H به ترتیب معرف عامل اضافه بار، عامل دینامیک، عامل اندازه و عامل توزیع بار است. افزون‌بر این، Z_I و r_f ، W به ترتیب نشان‌دهنده شعاع دایره، گام چرخ‌دنده محرک، پهنای دنده و عامل مقاومت هندسی در مقابل گودشدگی است.

۳-۲ تعیین تنش تماسی با استفاده از روش المان محدود

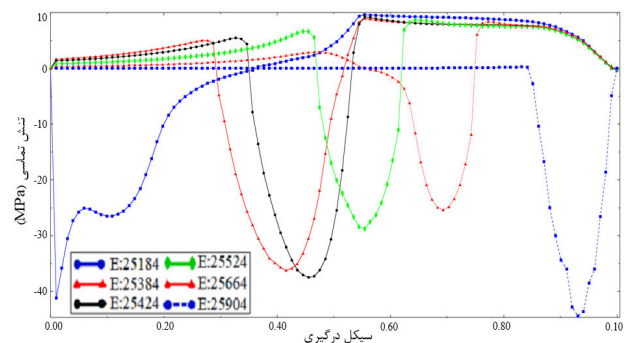
روش المان محدود، روشی برای تحلیل رفتار سازه‌های تحت بار از جمله چرخ‌دنده است. از مزایای روش المان محدود برای یافتن تنش تماسی در دنده چرخ‌دنده، می‌توان به محاسبه تنش در تمام نقاط درگیری و همچنین کاهش خطا نسبت به روش‌های محاسباتی عددی برشمرد. برای اعمال شرایط مرزی همچون جابه‌جایی و اعمال نیرو، محاسبه نسبت تماس و زاویه درگیری دو چرخ‌دنده ضروری است. نسبت تماس (C_R)، میانگین دندانه‌هایی هست که همزمان در



شکل ۲ الف) شرایط مرزی مدل المان محدود، ب) نوع مش بندی دنده چرخ دنده [۱۸].



شکل ۴ نحوه درگیری جفت دنده در موقعیت‌های متفاوت [۲۱].



شکل ۳ تنش تماسی برای المان‌های متفاوت [۲۰].

(شکل ۳). ایشان علاوه بر توزیع تنش در سطح دنده، بلکه توزیع تنش در پهنای دنده و در راستای خط فشار مورد بررسی قرار داد [۲۰].

لی و همکاران [۲۱]، توزیع تنش در سه نقطه درگیری (ابتدای درگیری، میانه درگیری و انتهای درگیری)، مطابق شکل ۴، برای چرخ‌دنده‌های استالی و نایلونی با شرایط درگیری هم‌جنس و غیرهم‌جنس و همچنین تغییر موقعیت چرخ‌دنده‌ها از نظر محرک و متحرک، با استفاده از روش المان مورد بررسی قرار دادند. نتایج به‌دست‌آمده از تحلیل المان محدود پژوهش اشاره شده در جدول ۱ آورده شده است. علاوه‌براین، آن‌ها با اعمال تغییر در هندسه دنده چرخ‌دنده‌ها، تغییرات تنش را مورد

محرک و نوع درگیری با توجه به شرایط اعمالی در آزمون چرخ‌دنده عملی به مدل المان محدود اعمال شد و در شکل ۲ ارائه شده است. آن‌ها برخلاف ادعای مدل هرترز و استاندارد، دریافتند که بیشینه تنش تماسی در خط گام رخ نمی‌دهد بلکه در ناحیه پایین خط گام ظاهر می‌شود. علاوه‌براین محسن‌زاده و همکاران، با تعیین توزیع تنش در چرخ‌دنده‌های پلیمری، منجر به ایجاد رابطه بین نتایج المان محدود و نتایج تجربی چرخ‌دنده در رابطه با واماندگی چرخ‌دنده شدند [۱۹]. محسن‌زاده در تحقیقی دیگر، توزیع تنش در ۱۱ نقطه درگیری برای چرخ‌دنده پلی‌استال خالص با استفاده از روش المان محدود تعیین کرد

جدول ۱- نتایج بیشینه تنش تماسی در موقعیت‌های مختلف درگیری برای چرخ‌دنده‌های متفاوت [۲۱].

مواد چرخ‌دنده		بیشینه تنش تماسی (MPa)		
محرک	متحرک	ابتدای درگیری	میانه درگیری	انتهای درگیری
استال	استال	۴۷۸/۱	۳۰۳/۲	۲۴۲/۰
نایلون	نایلون	۴۹۳/۹	۲۸۵/۶	۹۸/۷
استال	نایلون	۴۸۲/۳	۲۷۶/۴	۱۸۱/۴
نایلون	استال	۴۷۱/۱	۲۷۸/۶	۱۸۹/۱

بررسی قرار دادند.

۳ نتیجه‌گیری

یکی از اصلی‌ترین روش‌های انتقال نیرو میان اجسام، تماس است. اگر دو جسم با سطوح خمیده را به یکدیگر بفشاریم، آن دو در یک نقطه یا در امتداد یک خط تماس، با همدیگر در تماس قرار می‌گیرند و در اثر اعمال نیروهای فشاری تنش‌های سه‌بعدی در دو جسم درگیر گسترش می‌یابد. مسائل تنش‌های تماسی در محدوده وسیعی از کاربردهای مهندسی مانند چرخ‌دنده‌ها، قابل طرح و تحلیل است. چرخ‌دنده‌های

پلیمری به دلیل هزینه تولید کمتر، خود روانکار بودن و صدای کمتر در صنایع ظریف کاربرد به وفور دارد. تنش‌های تماسی ایجاد شده در چرخ‌دنده‌های پلیمری، در تعیین نوع و شدت واماندگی این نوع چرخ‌دنده‌ها نقش به‌سزایی دارد. بنابراین تعیین تنش تماسی در نقاط مختلف درگیری برای پیش‌بینی رفتار چرخ‌دنده تحت بارهای متفاوت حائز اهمیت است. مدل عددی هرگز، روش استاندارد و همچنین روش المان محدود از جمله روش‌های تعیین تنش تماسی هستند. باین‌حال، در بین روش‌های اشاره‌شده، روش المان محدود، قادر به تعیین تنش تماسی در تمام نقاط درگیری جفت دنده است.

مراجع

1. Johnson K., A Review of the Theory of Rolling Contact Stresses, *Wear*, 9, 4-19, **1966**.
2. Dutt K.A., Soni S., Patel D., Hertzian Contact Stress Analysis in Roller Power Transmission One-way Clutch by Using Finite Element Analysis, *Advanced Engineering Optimization Through Intelligent Techniques*, 621-630, **2020**.
3. He Y., Numerical Simulation-based Optimization of Contact Stress Distribution and Lubrication Conditions in the Straight Worm Drive, *Strength of Materials*, 50, 157-165, **2018**.
4. Hertz H., On the Contact of Rigid Elastic Solids and on Hardness, Chapter 6: Assorted Papers, MacMillan, New York, **1882**.
5. Liu, C.P., Effect of Pre-wear on the Rolling Contact Fatigue Property of D₂ Wheel Steel, *Wear*, 442, 203154, **2020**.
6. Lin Y., Zhou Z., Li K.Y., Improved Wear Resistance at High Contact Stresses of Hydrogen-free Diamond-like Carbon Coatings by Carbon/carbon Multilayer Architecture, *Applied Surface Science*, 477, 137-146, **2019**.
7. Medina R., Deep Learning-based Gear Pitting Severity Assessment Using Acoustic Emission, Vibration and Currents Signals, *2019 Prognostics and System Health Management Conference (PHM-Paris)*, IEEE, **2019**.
8. Wright D.H., Testing Automotive Materials and Components, *Society of Automotive Engineers*, 251- 254, **1993**.
9. Dudley D.W., Handbook of Practical Gear Design, McGraw-Hill Book Company, 656, **1984**.
10. Mohsenzadeh R., Wear and Failure of Polyoxymethylene/calcium Carbonate Nanocomposite Gears, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: *Journal of Engineering Tribology*, 1350650119867530, **2019**.
11. Li J., A Novel Method for Early Gear Pitting Fault Diagnosis Using Stacked SAE and GBRBM, *Sensors*, 19, 758, **2019**.
12. Hassan A.R., Contact Stress Analysis of Spur Gear Teeth Pair, World Academy of Science, *Engineering and Technology*, 58, 597-602, **2009**.
13. Mohsenzadeh R., Gear Life and Failure Mode Versus Meshing Stress in Polyacetal/carbon Black Nanocomposite Gears, *Engineering Failure Analysis*, 131, 105859, **2022**.
14. Mohsenzadeh R., Development of Stress Distribution of Composite Gear Tooth Reinforced by Nano-CaCO₃, Using Finite Element Analysis and its Correlation with Experience, *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 1-9, **2022**.
15. Sukumaran J., Modelling Gear Contact with Twin-disc Setup, *Tribology International*, 49, 1-7, **2012**.
16. Colbourne J.R., The geometry of involute gears, *Springer Science & Business Media*, 173-197, **2012**.
17. Litvin F.L., and Alfonso F., Gear geometry and applied theory, *Cambridge university press*, 251-253, **2004**.
18. Mohsenzadeh R., Soudmand B., and Shelesh-Nezhad K., Failure Analysis of POM Ternary Nanocomposites for Gear Applications: Experimental and Finite Element Study, *Engineering Failure Analysis*, 140, 106606, **2022**.
19. Mohsenzadeh R., Soudmand V., Shelesh-Nezhad K., A Combined Experimental-numerical Approach for Life Analysis and Modeling of Polymer-based Ternary Nanocomposite Gears, *Tribology International*, 107654, **2022**.
20. Mohsenzadeh R., Analysis and Stress Distribution in Polymer Gears, Iran Polymer Technology, *Research and Development*, 2, 71-77, **1399**.
21. Li W., An Investigation on the Wear Behaviour of Dissimilar Polymer Gear Engagements, *Wear*, 271, 2176-2183, **2011**.

بررسی دو فرایند مهم فناوری هیدروژن زدایی پروپان و ضرورت استفاده از این فناوری در صنعت پتروشیمی ایران

محمد مهدی برجسته*، حسین زمانی
تهران، شرکت پتروشیمی سلمان فارسی

چکیده ...

صنعت پتروشیمی شاخه‌ای از صنایع شیمیایی است که از مواد اولیه به شکل نفت و گاز برای تولید محصولات صنعتی استفاده می‌کند. در این مسیر انواع فرایندهای شیمیایی یا فیزیکی برای تولید محصول بهینه به کار گرفته می‌شود. از محصولات کلیدی و راهبردی در صنعت پتروشیمی می‌توان به پروپیلن و پلی پروپیلن اشاره کرد. هیدروژن زدایی پروپان (PDH-Propane Dehydrogenation) فناوری کاتالیزوری پربازدهی است که برای تبدیل پروپان به پروپیلن و نهایتاً پلی پروپیلن استفاده شده و امروزه مورد توجه گسترده‌ای قرار گرفته است. پروپیلن یکی از محصولات میانی است که در بسیاری از کاربردهای پتروشیمی مانند ساخت رزین‌های پلی پروپیلن، اسیدهای اکریلیک، پروپیلن گلیکول، آکریلونیتریل، کومن/فنل و سایر محصولات صنعتی، استفاده می‌شود. معمولاً، پروپیلن از شکستن نفتای مشتق شده از نفت به دست می‌آید و محصول جانبی تولید اتیلن است، اما در حال حاضر به منظور تولید گسترده‌تر پروپیلن، از فرایند هیدروژن زدایی پروپان استفاده می‌شود. با افزایش تقاضای جهانی برای پروپیلن در بخش خودرو، تولید درب بطری، پارچه، مواد بسته‌بندی و تولید مواد شیمیایی، صنعت پتروشیمی لاجرم با سرعت فزاینده‌ای به سمت تولید هدفمند پروپیلن، در حال حرکت است. این هدف عمدتاً از طریق هیدروژن زدایی پروپان، که در آن پروپان به طور انتخابی هیدروژن می‌شود (حذف هیدروژن از جریان پروپان)، قابل دستیابی خواهد بود. بررسی‌های حاصل از این پژوهش علاوه بر مشخص کردن روش مناسب تر تولید پروپیلن از پروپان (Oleflex یا Catofin)، نشان‌دهنده این موضوع است که اجرای طرح‌های PDH در کشور، علاوه بر تأمین نیاز صنایع داخلی، تکمیل زنجیره‌های ارزش را هم برای صنعت پتروشیمی کشور به ارمغان خواهد آورد.

واژه‌های کلیدی:

پتروشیمی،
هیدروژن زدایی از پروپان،
پروپیلن،
پلی پروپیلن،
کاتالیزور

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
mmbarjesteh@yahoo.com

۱ مقدمه

پروپان (C_3H_8) آلکانی سه کربنی است که در حالت گاز یا مایع فشرده مورد استفاده قرار گرفته و معمولاً از فراوری نفت در پالایشگاه‌های نفت یا از کارخانه‌های گاز طبیعی تولید می‌شود. پروپان به‌عنوان منبع سوخت در موتورها، اجاق‌گازهای قابل حمل، سامانه‌های گرمایش و سرمایش مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرد. فراوری مناسب‌تر پروپان منجر به تولید محصولات با ارزش افزوده بالاتر مانند پروپیلن (C_3H_6) و پلی‌پروپیلن (PP) خواهد شد. پروپیلن هیدروکربنی غیراشباع با پیوند دوگانه کربن-کربن است که به‌عنوان خاویار صنعت پتروشیمی بعد از آمونیاک و اتیلن پرمصرف‌ترین محصول پایه پتروشیمی در دنیا بوده و ماهیتاً به‌عنوان محصولی نهایی شناخته نمی‌شود. این ماده در صنعت پتروشیمی مدرن محصول میانی (مونومر) بوده که قابلیت به‌کارگیری برای تبدیل به سایر محصولات از جمله پلی‌پروپیلن (۶۴٪)، پروپیلن اکسید (۷٪)، آکریلونیتریل (۶٪)، کیومن (۵٪)، آکریلیک اسید (۴٪)، اکسوالکل‌ها (۳٪)، ایزوپروپیل‌الکل (۲٪)، الیگومرها (۱٪) و سایر محصولات صنعتی را دارد [۱و۲]. مهم‌ترین محصول به‌دست‌آمده از پروپیلن که جامد بوده و به‌شکل گرانول است، پلی‌پروپیلن بوده که بیشترین سهم مصرف پروپیلن در دنیا را به‌خود اختصاص داده است. پلاستیک پلی‌پروپیلن یکی از محصولات مورد علاقه در بسیاری از کاربردهای صنعتی است و در محصولات روزمره مانند صنعت اتومبیل‌سازی، صنعت بسته‌بندی، صنعت ساخت اسباب‌بازی، ساخت لوازم ورزشی و غیره استفاده می‌شود. با توجه به توسعه مصرف پلی‌پروپیلن، روش‌های سنتی و تولید دیگر قادر به پاسخگویی به نیازهای روز افزون صنعتی نبوده و بنابراین، توسعه فناوری‌های نوین و کارآمد تولید پروپیلن و پلی‌پروپیلن، هم از نظر علمی و هم از نقطه‌نظر اقتصادی اهمیت حیاتی دارد. تولید پروپیلن از روش‌های متفاوتی صورت می‌پذیرد که از آن جمله می‌توان به این موارد اشاره داشت: ۱- فرایند بازبازی جریان‌های پالایشگاهی (واحدهای (FCC/RFCC/DCC)) ۲- کراکینگ با بخار ۳- تولید از گاز متان (تولید پروپیلن از روش GTO یا MTP/MTO و GTTP) ۴- جداسازی هیدروژن از پروپان (PDH-Propane Dehydrogenation) که یکی از روش‌های نوین و با بازدهی بالای تولید پروپیلن است [۲]. دلایل ظهور روش‌های با بازدهی بالا در تولید پروپیلن را می‌توان بدین‌گونه بیان کرد: ۱- حجم تولید روزافزون خوراک‌های سبک مانند متان، اتان، پروپان و بوتان در مناطق مختلف دنیا از جمله خاورمیانه ۲- بازدهی پایین تولید پروپیلن در فرایندهای کراکر با بخار ۳- اهمیت موضوع

رقابت تجاری در بین مجتمع‌های پتروشیمی (تنوع در تولید محصولات) ۴- لزوم توسعه فناوری‌های نوین در هر کشور مبتنی بر توانمندی‌های بومی و افزایش مزیت رقابتی با توسعه فرایندهای با بازدهی بالا.

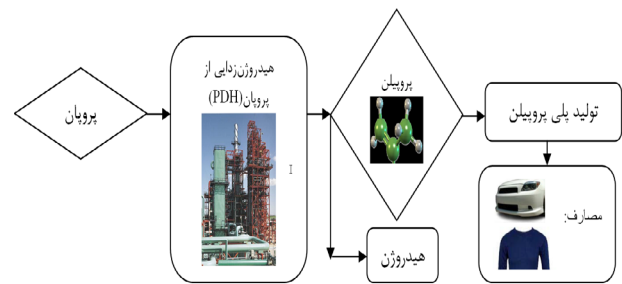
در حال حاضر، در بین فرایندهای مختلف تولید مستقیم پروپیلن، فرایند PDH به‌دلیل میزان سرمایه‌گذاری مناسب‌تر در مقایسه با دیگر روش‌ها و همچنین در دسترس بودن خوراک ارزان (LPG-Liquid Petroleum Gas) در کشور از سوی مسئولین امر بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. گاز مایع (LPG) از مخلوط گاز پروپان (C_3H_8) و گاز بوتان (C_4H_{10}) با درصدهای مختلف تشکیل شده است. گاز بوتان نیز خود شامل دو ترکیب هیدروکربنی به نام‌های ایزوبوتان و نرمال بوتان است. PDH فناوری تقریباً جدیدی بر مبنای کاتالیزور است که برای تبدیل پروپان به پروپیلن برای کاربردهای پتروشیمی استفاده شده است. هیدروژن‌زدایی از خوراک هیدروکربنی شامل دو مرحله است: ۱- هیدروژن‌زدایی خوراک هیدروکربنی و ۲- حذف هیدروژنی که توسط واکنش هیدروژن‌زدایی تشکیل می‌شود [۱]. محصول نهایی فرایند PDH فقط پروپیلن بوده که از این لحاظ فرایندی اختصاصی محسوب می‌شود. PDH فرایند گرماگیر تعادلی تبدیل پروپان به پروپیلن و هیدروژن است که در دمای بالا ($525-625^\circ C$) و فشار کم ($1-2 \text{ bar}$) در حضور کاتالیزور پلاتین (Pt) یا کروم (Cr) انجام می‌شود [۳]. سازوکار واکنش‌های شیمیایی در فرایند PDH با حضور فلزات را می‌توان به سه بخش اصلی تقسیم کرد: (الف) جذب پروپان، (ب) فعال‌سازی C-H و شکستن پیوند و (ج) تشکیل H_2 و رهاسازی پروپیلن. بنابراین کاتالیزورها در فرایند PDH بایستی در جهت شکستن پیوند C-H فعال بوده ولی از تحرک کمتری نسبت به فعال شدن پیوندهای C-C برخوردار باشند. کروم و پلاتین دو کاتالیزوری هستند که مناسب‌ترین کارایی را در واکنش هیدروژن‌زدایی از پروپان از خود، نشان داده‌اند. از آنجاییکه کروم دارای خصوصیات سمی است، پلاتین که دارای سرعت واکنش و پایداری بالاتری است، ترجیح داده می‌شود [۴و۲]. در دماهای بالا احتمال انجام واکنش‌های جانبی، تشکیل دوده و در نتیجه کند شدن واکنش مطلوب، افزایش می‌یابد. لذا در این حالت استفاده از کاتالیزور مناسب، می‌تواند واکنش‌های جانبی را که اغلب از نظر ترمودینامیکی در شرایط واکنش مطلوب‌تری هستند را به حداقل برساند [۵]. شکل ۱ نشان‌دهنده طرح‌واره‌ی تبدیل پروپان به پروپیلن مطابق با واکنش تعادلی $C_3H_8 \rightleftharpoons C_3H_6 + H_2$ ($\Delta H_{298K} = -124 \text{ kJ/mol}$) است. تجزیه و تحلیل ترمودینامیکی نشان می‌دهد که

پلی پروپیلن در صنعت پتروشیمی کشور را تضمین کند. همچنین بنابر گزارش‌های منتشر شده در سطح جهان، پیش بینی می‌شود تا سال ۲۰۳۵ میلادی هر ساله میزان درخواست پروپیلن ۲ تا ۳ درصد افزایش یابد [۱۰ و ۹]، بنابراین بدیهی است که سرمایه‌گذاری روی تولید این محصول راهبردی در کشور، بسیار حایز اهمیت است و توجه ویژه مسئولین تصمیم‌گیر را طلب می‌کند. نتیجه این توجه، توسعه زنجیره ارزش گاز مایع بوده که مزایای آن ایجاد ارزش افزوده، صرفه‌جویی ارزی، افزایش درآمد دولت و اشتغال‌زایی خواهند بود.

۲ دو روش مهم هیدروژن زدایی از پروپان

۲-۱ روش Oleflex توسعه داده شده توسط UOP

فرایند Oleflex فرایند کاتالیزوری بستر متحرک است که برای هیدروژنه کردن انتخابی خوراک پارافین سه الی چهار کربنه به تک‌الفین مربوطه طراحی شده است. این فناوری به‌علت هزینه‌های تولید پایین، بازده سرمایه‌گذاری بالا و اثرات زیست‌محیطی کم مورد توجه مهندسان صنعت پتروشیمی جهان قرار گرفته است. با استفاده از این فرایند می‌توان خوراک گاز مایع غنی از پروپان (LPG) را به محصولات پروپیلن شیمیایی یا پلیمری تبدیل کرد. در این روش از راکتور بستر متحرک شعاعی (Commercial Radial Moving Bed Reactor)، برای هیدروژن زدایی پروپان استفاده می‌شود. راکتور شامل دو استوانه هم‌محور است که کاتالیزور بین آن‌ها تحت تأثیر گرانش به آرامی به سمت پایین حرکت می‌کند. خوراک گازی شامل مخلوطی از پروپان و هیدروژن از پایین وارد شده و از بستر کاتالیزور عبور می‌کند و محصولات از طرف دیگر، راکتور را ترک می‌کنند. جریان شعاعی افت فشار را کاهش می‌دهد. این راکتور خود مشتمل بر چهار مجموعه راکتور بی‌دررو است که باعث تسهیل انجام واکنش هیدروژن زدایی گرماگیر می‌شود. واکنش‌ها در فاز بخار رخ می‌دهند. راکتورهای Oleflex در فشار پایین و دمای بالا کار کرده و تبدیل بالا و گزینش پذیری خوب در راکتورها، با گردش مداوم کاتالیزور حفظ می‌شود. در این روش اینترهیترها دقیقاً بعد از هر راکتور برای حفظ دمای واکنش مورد نظر قرار داده می‌شوند. همچنین سامانه بازسازی کاتالیزور پیوسته (Continuous Catalyst Regeneration-CCR) برای بازسازی مداوم کاتالیزورهای مصرف‌شده در سامانه طراحی شده است. CCR به واحد اجازه می‌دهد تا به‌طور مداوم بدون نیاز به خاموش شدن برای فعال‌سازی مجدد کاتالیزور



شکل ۱ نمودار جریان فرایند تولید پلی پروپیلن (PP) از طریق هیدروژن زدایی پروپان (PDH).

تبدیل تعادلی به صورت تصاعدی با فشار کاهش می‌یابد، بنابراین کاهش فشار جزئی هیدروکربن می‌تواند برای افزایش تبدیل مفید باشد [۴]. در حال حاضر پنج فناوری تجاری PDH توسط صاحبان صنایع مختلف توسعه داده شده است که عبارتند از [۴ و ۶]:

- ۱- روش Oleflex توسعه داده شده توسط (Universal Oil Products-UOP)
- ۲- روش Catofin توسعه داده شده توسط Lummus
- ۳- روش هیدروژن زدایی بستر سیال توسعه داده شده توسط Snamprogetti
- ۴- روش هیدروژن زدایی از پروپان توسعه داده شده توسط Linde-BASF-Statoil
- ۵- روش Steam Active Reforming (STAR) توسعه داده شده توسط Krupp Udhe

بدیهی است که هر یک از این فناوری‌ها مزایا و معایب خاص خود را داشته و تفاوت روش‌ها در نوع کاتالیزورهای مورد استفاده، فرایند فناوری، شرایط عملیاتی (دما و فشار) و بازده نهفته است. در حال حاضر فرایندهای Catofin و Oleflex تنها فناوری‌های تجاری PDH هستند که عملکرد آن‌ها به اثبات رسیده است [۷ و ۸]. با توجه به این موضوع، در این مقاله سعی بر آن شده است که با تمرکز روی این دو روش، درک بهتری از فرایندهای شیمیایی مرتبط با این فناوری‌ها (Catofin و Oleflex) ارائه شود. و همچنین مقایسه لازم در ارتباط با ظرفیت تولید پروپیلن، نوع/پیکربندی راکتور، کاتالیزور واکنش، شرایط عملیاتی، عملکرد، مزایا و معایب مورد تحلیل و بررسی واقع شود.

در حال حاضر در ایران با توسعه فازهای پارس جنوبی، ظرفیت تولید گاز پروپان به حدود ۱۰ میلیون تن در سال رسیده که این ظرفیت بالای تولید پروپان می‌تواند برای مدت دست‌کم ۲۰ تا ۲۵ سال آینده طرح‌های تبدیل پروپان به پروپیلن و

سنگین تر است که در راکتور تشکیل شده‌اند. خروجی راکتور خنک شده و سپس در کمپرسورها و خنک‌کننده‌های چندمرحله‌ای فشرده می‌شود. سپس گاز فشرده شده به واحد جداسازی فرستاده می‌شود.

۲- واحد جداسازی محصول: سامانه جداکننده H_2 را از هیدروکربن جدا کرده و پروپان تبدیل نشده را با مراحل زیر بازیافت می‌کند:
الف- گاز هیدروژن با خلوص ۸۵ تا ۹۳ مول بازیابی می‌شود (H_2 بازیافتی).

ب- الفین تولید شده به واحد هیدروژناسیون انتخابی به نام SHP (Selective Hydrogenation Process) فرستاده می‌شود که در آن استیلن‌ها به مونو الفین‌ها اشباع می‌شوند.

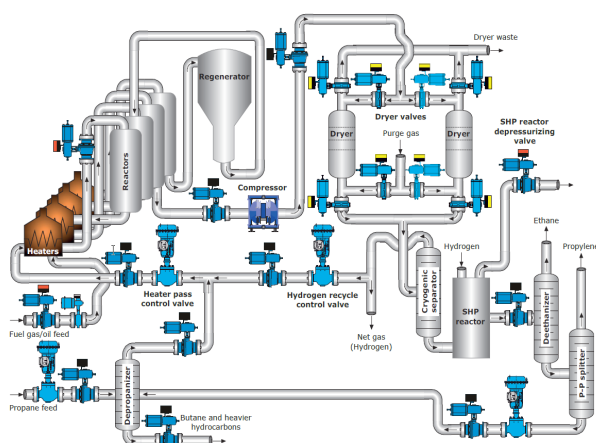
ج- این جریان به Deethanizer فرستاده می‌شود تا محصولات هیدروکربنی سبک از بین رفته و محصول پایین (سنگین) در راستای تولید محصول پروپیلن با درجه پلیمر، به تقسیم‌کننده پروپان پروپیلن (P-P) وارد شود.

د- پروپان تبدیل نشده به بخش راکتور بازیافت می‌شود.

۳- واحد بازسازی کاتالیزور (CCR): این بخش به اپراتور اجازه می‌دهد تا سطح بالایی از عملکرد بخش راکتور را با بازسازی، کاتالیزور Oleflex به دلیل تشکیل بیش از حد دوده در سطح خود به سرعت غیرفعال می‌شود. بخش احیاکننده CCR به‌طور مداوم دوده را سوزانده و فعالیت کاتالیزور، گزینش پذیری و پایداری را به سطوح کاتالیزور، باز می‌گرداند. این واحد اساساً از دو بخش بازسازی کاتالیزور و گردش کاتالیزور تشکیل شده است. بازسازی کاتالیزور به شش مرحله اساسی نیاز دارد:

۱- حذف گوگرد از کاتالیزور ۲- پاکسازی نهایی کاتالیزور ۳- سوزاندن دوده ۴- اکسیدکننده و پراکندن محرک‌های فلزی ۵- حذف کلر اضافی و ۶- کاهش محرک‌های فلزی فعال.
مرحله اول در جمع‌کننده کاتالیزور (Catalyst Collector) واقع شده در زیر آخرین راکتور، مرحله دوم در قیف جداکننده (Disengaging Hopper) و سه مرحله بعدی در برج بازسازی (Regeneration Tower) عملیاتی می‌شوند. قیف جداکننده در بالای برج بازسازی قرار دارد. ششمین مرحله نیز در منطقه کاهش در بالای راکتور اول اتفاق می‌افتد.

با حذف کاتالیزور مصرف‌شده با سرعت منظم از راکتورها و ارسال آن به بخش اختصاصی CCR Regenerator برای بازسازی، عملاً گردش کاتالیزور اتفاق خواهد افتاد. حرکت کاتالیزور در مدار احیا و بازسازی با استفاده از تجهیزات خاصی صورت می‌پذیرد. اصولاً این سامانه برای سوزاندن



شکل ۲ فرایند هیدروژن‌زدایی پروپان UOP Oleflex [۱۲].

پردازش کند. هیدروژن‌زدایی پروپان از طریق Oleflex پروپیلن خالص را بدون هیچ محصول مشترکی تولید می‌کند مگر اینکه بازیابی هیدروژن مورد نظر باشد [۱۱]. در این فرایند حذف H_2S و COS از خوراک پروپان قبل از پردازش در Oleflex مورد نیاز است. طرح‌واره این روش در شکل ۲ نشان داده شده است [۱۲].

در این روش، پروپان خالص شده با مقادیر کمی گاز غنی از هیدروژن بازیافتی مخلوط شده و از مبدل حرارتی عبور داده می‌شود. این عمل باعث افزایش دمای خوراک (پروپان) می‌شود. این خوراک وارد اولین هیتر شده و در نتیجه دمای آن به سرعت تا دمای واکنش گرماگیر خودبه‌خودی 630 تا 650 درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد. پروپان از میان چهار راکتور که به‌صورت سری (با کاتالیزور بستر متحرک)، به یکدیگر متصل هستند، حرکت می‌کند. محصول راکتور اول دوباره در گرمکن دوم گرم می‌شود تا دمای واکنش خوراک، قبل از ورود به راکتور دوم حفظ شود. همین روش برای دو مرحله آخر (در مجموع ۴ مرحله) تکرار می‌شود. مقدار کمی از کاتالیزور به‌طور مداوم از پایین راکتور ۴ حذف می‌شود در حالی که معادل همین مقدار از یک کاتالیزور بازسازی شده، به بالای راکتور ۱ اضافه می‌شود. همانگونه که در شکل ۲ مشخص است واحد Oleflex از سه قسمت اصلی تشکیل شده است:

۱- واحد راکتورهای هیدروژن‌زدایی: شامل الف- چهار راکتور جریان شعاعی (Radial-flow) ب- خشک‌کن‌های بین مرحله‌ای (Inter-stage Heaters) و ج- مبدل حرارتی خوراک- خروجی (Feed-effluent Heat Exchanger). خروجی راکتور ترکیبی از پروپیلن، پروپان تبدیل نشده، گازهای سبک مانند متان، اتان و اتیلن، دیولفین‌ها و برخی از اجزای هیدروکربنی

یکی از فرایندهای مهم در تولید پروپیلن از پروپان، تصفیه پروپیلن (حداقل ۹۹/۵ درصد وزنی) با استفاده از انواع جاذب‌ها است. هدف از این فرایند حذف ناخالصی‌های موجود در جریان تولید پروپیلن است. ناخالصی‌هایی که معمولاً در تصفیه‌کننده‌های پروپیلن برای حذف، مورد هدف قرار می‌گیرند عبارتند از: سولفید کربونیل (COS)، دی‌اکسید کربن (CO₂)، مونوکسید کربن (CO)، اکسیژن (O₂)، فسفین (PH₃)، آرسین (AsH₃)، آنتیموان (به‌عنوان SbH₃) و رطوبت (H₂O).

به‌طور معمول، رطوبتی که در خوراک اولیه (LPG) وجود دارد، به‌طور بالقوه می‌تواند محصول پروپیلن را از مشخصات کیفی مطلوب، خارج کند. بنابراین، در واحد تولید پروپیلن، مجموعه‌ای از خشک‌کن‌های غربال مولکولی، در مدار قرار داده می‌شوند تا آب در بالادست تصفیه‌کننده‌های پروپیلن حذف شود. در مواردی که حذف کربونیل سولفید (COS) و یا دی‌اکسید کربن (CO₂) مورد نظر است، پروپیلنی که رطوبت آن گرفته شده است، به سمت تصفیه‌کننده‌های مجهز به جاذب آلومینا (توسعه داده شده توسط UOP) هدایت شده و با این روش پروپیلن از COS/CO₂ تصفیه می‌شود. در واحد Oleflex، در زمانی که بستر در حال کار است، با اعمال حرارت به جاذب جهت حذف ناخالصی‌های جاذب شده و سپس خنک کردن آن، با استفاده از نیتروژن به‌عنوان احیاکننده، تصفیه‌کننده‌ها مجدداً بازسازی می‌شوند. جاذب مخصوص مجموعه GB از اکسیدهای فلزی (محصول UOP) می‌تواند آثار فسفین، آرسین و آنتیموان را از پروپیلن پاکسازی کند. این دسته از جاذب‌ها، اکسیدها یا سولفیدهای فلزی با ظرفیت بالا و غیراحیاکننده هستند که برای حذف آلاینده‌های کمیاب مانند PH₃، AsH₃ و SbH₃ تا سطوح پایین در حد (ppb-part per Billion) از گازها و مایعات مختلف هیدروکربنی استفاده می‌شوند [۲۳]. آلاینده‌ها با اکسید فلز از طریق واکنش‌های کاهش-اکسایش (Redox) واکنش داده و آب را به‌عنوان محصول جانبی تولید می‌کنند. واکنش‌های کاهش-اکسایش که آلاینده‌ها را به دام می‌اندازند، به آسانی معکوس نمی‌شوند و به همین دلیل، جاذب موجود در این تصفیه‌کننده‌ها قابل بازسازی نبوده و پس از اتمام آن‌ها و مشاهده پیشرفت، نیاز به تعویض دارند. واکنش کاهش-اکسایش نوعی واکنش شیمیایی است که شامل انتقال الکترون بین دو گونه است. واکنش کاهش-اکسایش هر واکنش شیمیایی است که در آن عدد اکسایش یک مولکول، اتم یا یون با به دست آوردن یا از دست دادن یک الکترون تغییر می‌کند. مواد مبتنی بر اکسیدمس، که بخشی از مجموعه GB اکسیدهای فلزی هستند، به‌طور گسترده در این روش (Oleflex) برای تصفیه پروپیلن از

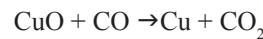
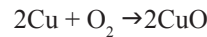
دوده از کاتالیزور، توزیع مجدد پلاتین، حذف رطوبت اضافی و بازگرداندن کاتالیزور به حالت تازه، طراحی و در مدار قرار داده شده است.

از دیگر تجهیزات و سامانه‌های موجود در این روش می‌توان به موارد ذیل اشاره داشت:

- سامانه‌های لوله‌کشی با بازده بالا
- سامانه‌های کنترل (OCS) Oleflex Control System
- کاتالیزورهای مورد نیاز در روش Oleflex
- سامانه کنترل تصفیه‌کننده‌های پروپیلن
- جاذب برای واحد Oleflex
- مشعل‌های UOP Callidus برای گرم‌کن‌های بخش راکتور واحد Oleflex
- سامانه جذب نوسان فشار چندبستر Polybed Pressure (Swing Adsorption) (PSA)

در فرایند Oleflex اغلب، از کاتالیزور مبتنی بر پلاتین برای تسهیل و سرعت بخشیدن به انجام واکنش هیدروژن زدایی استفاده می‌شود [۱۵-۱۳]. اخیراً کاتالیزورهای کارآمدی مانند مجموعه کاتالیزورهای DeH ساخته شده‌اند که بارگذاری پلاتین را بیشتر کاهش داده و گزینش پذیری پروپیلن را افزایش می‌دهند. کاتالیزور مبتنی بر پلاتین با نام تجاری DeH-16 پایداری دوده‌سازی ۳۰٪ فراتر از DEH-14(Pt-Sn-based) را دارا بوده و در عین حال از همان فعالیت و گزینش پذیری بالا کاتالیزور DeH-14 برخوردار می‌باشد. از طرف دیگر، DeH-16 سرمایه‌گذاری پلاتین کمتری نسبت به کاتالیزورهای قبلی، نیاز دارد. تحقیقات بر روی کاتالیزورهای نسل جدید مبتنی بر Pt توسط پژوهشگران همچنان ادامه داشته و این فناوری در حال توسعه است، جدیدترین نوآوری‌های کاتالیزور Oleflex در DeH-26 به اوج خود رسیده است [۲۲-۱۶]. در فرایندهای نوین Oleflex که توسط شرکت Honywell UOP توسعه داده شده است، پروپان به‌طور انتخابی با استفاده از کاتالیزور پلاتین روی آلومینا (Pt-Sn/Al₂O₃) به پروپیلن تبدیل می‌شود [۲ و ۳]. از مهم‌ترین ویژگی‌های کاتالیزورهای مبتنی بر Pt-Sn می‌توان به این موارد اشاره داشت [۱۵ و ۱]: ۱- کاتالیزورها از طریق رسوب دوده و تف‌جوشی تحت سازوکار مضاعف (Double Mechanism) پیرسازی قرار می‌گیرند. ۲- این نوع کاتالیزورها به‌خوبی تجمع دوده را تحمل کرده و فعالیت کاتالیزوری کافی را حفظ می‌کنند. این سازوکار باعث می‌شود که واکنش‌ها چندین ساعت بدون نیاز به بازسازی انجام شوند. ۳- فعالیت کاتالیزور در حضور هیدروژن افزایش می‌یابد. ۴- بازسازی با اکسیژن/بخار/هوا امکان‌پذیر است.

CO و/یا O₂ استفاده می‌شوند. واکنش‌های شیمیایی درگیر در حذف CO و O₂ به شرح زیر هستند:



سازوکار جذب آلاینده‌ها توسط انتقال جرم کنترل می‌شود. با حرکت سیال در بستر جذب، آلاینده به داخل جذب کشیده شده و یک ناحیه انتقال جرم تشکیل می‌شود. در شروع منطقه انتقال جرم، سطح آلاینده با سطح آلاینده در خوراک در تعادل بوده و در انتهای ناحیه انتقال جرم، خوراک اساساً عاری از ناخالصی است.

مواد جذب که توسط UOP طراحی و توسعه داده شده‌اند، باوجود اینکه میل ترکیبی بالایی برای مولکول‌های آلاینده هدف دارند، از نظر کاتالیزوری نسبت به پروپیلن بی‌اثر هستند. به‌طور کلی، جذب، که برای حذف آلاینده‌ها در تصفیه‌کننده‌های پروپیلن استفاده می‌شود، بر اساس دو سازوکار مختلف انجام می‌شود:

۱- جذب فیزیکی: در این سازوکار جذب، مولکول‌های آلاینده توسط جذب بر اساس نیروهای فیزیکی حفظ می‌شوند و مولکول‌های آلاینده را می‌توان از طریق بازسازی در دمای بالاتر با استفاده از جریان ماده بی‌اثر دیگری به‌عنوان احیاکننده از جذب حذف کرد. نیروهای فیزیکی معمولاً وابسته به قطبیت مولکول آلاینده هستند، به‌طوری که مولکول‌های بسیار قطبی مانند آب، به‌شدت به سمت جذب جذب می‌شوند.

۲- جذب شیمیایی: در این حالت، مواد جذب با مولکول‌های آلاینده از طریق واکنش شیمیایی که منجر به حذف آلاینده از جریان پروپیلن می‌شود، برهم‌کنش می‌کنند. برای اینکه ماده جذب در تصفیه محصول پروپیلن موثر باشد، مولکول‌هایی که محصول واکنش شیمیایی هستند و از تصفیه‌کننده خارج می‌شوند، یا نباید بر انطباق با مشخصات محصول تأثیر بگذارند، یا در صورت وجود، باید به‌راحتی در دستگاه دیگری حذف شوند. از عوامل تأثیرگذار بر فرایند تصفیه و افزایش خلوص پروپیلن به‌منظور تولید محصول با کیفیت مطلوب می‌توان به موارد زیر اشاره داشت:

۱- دمای جریان خوراک پروپیلن: تأثیر دمای جریان خوراک بر عملکرد جذب به نوع فرایند جذب بستگی دارد. برای جذب‌های مبتنی بر جذب فیزیکی، افزایش دمای جریان، در غلظت ثابت آلاینده در جریان خوراک، ظرفیت تعادل جذب برای نگهداری آلاینده را کاهش می‌دهد. ظرفیت جذب کمتر منجر به کاهش زمان پیشرفت و کاهش کلی حذف

آلاینده‌ها در هر چرخه خواهد شد.

برای جذب‌های مبتنی بر جذب شیمیایی، ظرفیت تعادلی جذب برای حذف آلاینده به‌طور کلی مستقل از دمای جریان خوراک است. فعل‌وانفعالات شیمیایی درگیر در فرایند جذب معمولاً واکنش‌های اکسایش اسید-باز یا احیا هستند که در شرایط انتخابی تقریباً تبدیل کامل می‌شوند. در چنین حالتی، ظرفیت تعادل جذب برای حذف آلاینده تا حد زیادی توسط فرمول جذب تعیین می‌شود.

۲- نرخ جریان خوراک پروپیلن: اگر سرعت جریان مواد در سراسر جذب خیلی زیاد باشد، منطقه انتقال جرم می‌تواند طولانی‌تر شود و آلاینده می‌تواند زودتر از زمان مورد انتظار از طریق تصفیه‌کننده(ها) وارد محصول شود.

۳- فشار جریان خوراک پروپیلن: در طول جذب، انتظار می‌رود که دستگاه‌های پروپیلن پر از مایع کار کنند. انتظار می‌رود فشار عملیاتی در تصفیه‌کننده‌ها به‌طور قابل‌توجهی بیشتر از فشار نقطه حباب (Bubble Point Pressure) باشد و تا زمانی که فشار بالاتر از این حد باقی بماند، تأثیر فشار کاری در جذب تأثیر کمی بر عملکرد جذب خواهد داشت. به‌طور کلی، برای تمام واحدهای جذب، جریان تک‌فازی (یا فاز مایع یا فاز بخار) اجباری است.

۴- ناخالصی‌ها در جریان پروپیلن: در مورد جذب‌های مبتنی بر جذب شیمیایی، تأثیر غلظت آلاینده خوراک بر ظرفیت حذف تعادلی بستر جذب به‌طور کلی ناچیز است.

یکی دیگر از بخش‌های مهم در فرایند Oleflex، سامانه جذب نوسان فشار چندبستر (PSA) است. هنگامی که بازسازی جذب با کاهش فشار کل سامانه انجام می‌شود، این فرایند جذب نوسان فشار نامیده می‌شود، فشار کل سامانه بین فشار بالا در تغذیه و فشار کم در بازسازی نوسان می‌کند [۲۴]. سامانه PSA شامل اجزای اصلی جذب‌ها، شیر، ابزار دقیق و لوله‌کشی، سامانه کنترل و مخازن است. در این سامانه هیدروژن خالص تولیدشده در سامانه تصفیه هیدروژن پردازش شده و سپس برای تأمین هیدروژن خالص برای استفاده در کارخانه و واحد پلی پروپیلن فشرده می‌شود. فرایند PSA دارای چهار مرحله مشتمل بر جذب، کاهش فشار، بازسازی و فشار مجدد است. جذب ناخالصی‌ها در فشار بالا انجام می‌شود که این فشار توسط فشار گاز تغذیه تأمین می‌شود. گاز تغذیه از طریق مخازن جذب در جهت بالا جریان می‌یابد. ناخالصی‌هایی مانند آب، هیدروکربن‌های سنگین، هیدروکربن‌های سبک، CO₂، CO، و نیتروژن به‌طور انتخابی بر روی سطح جذب‌ها جذب می‌شوند. هیدروژن بسیار خالص از مخزن جذب در بالا خارج

می شود. مرحله بازسازی اساساً شامل پنج مرحله متوالی مشتمل بر یکسان سازی فشار، پاکسازی، زباله سازی، پاکسازی مجدد و فشار مجدد است [۲۵] این مراحل به گونه ای طراحی شده اند که تلفات هیدروژن به حداقل رسانده شده، در نتیجه نرخ بازیابی هیدروژن در سامانه PSA به حداکثر می رسد. این فناوری به عنوان روش پیشرو در بسیاری از کاربردهای تصفیه گاز تکامل یافته که از آن جمله می توان به این موارد اشاره داشت: اصلاح کننده های بخار (نیروگاه های هیدروژنی)، جریان های پالایشگاهی، گاز اتیلن، گاز متانول، اکسایش جزئی/گاز سنتز، گاز کوره دوده، گاز آمونیاک، Oleflex Off-Gas، صنعت فولاد [۲۶،۲۷].

۲-۲- روش Catofin توسعه داده شده توسط Lummus

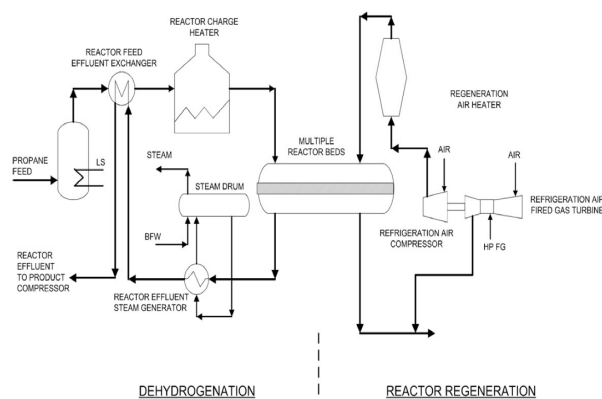
فرایند هیدروژن زدایی Catofin فرایند قابل اعتماد و اثبات شده تجاری برای تولید الفین هایی مانند پروپیلن از پروپان است. در واقع این فناوری برای هیدروژن زدایی انتخابی و دی آلیکلاسیون هیدروکربن ها به منظور تولید هدفمند پروپیلن، با استفاده از کاتالیزور خاص مورد استفاده قرار می گیرد. این فرایند به چهار بخش تقسیم می شود [۲۹]: ۱- واکنش هیدروژن-زدایی پروپان به پروپیلن ۲- فشرده سازی محصولات راکتور ۳- واحد بازیابی محصول و ۴- بخش پالایش.

بر خلاف روش Oleflex (بستر متحرک-راکتورهای سری) در فرایند Catofin از راکتورهای موازی با بستر ثابت بی درو (حاوی کاتالیزور Cr_2O_3/Al_2O_3 و سامانه هوای احیا استفاده می شود (شکل ۳) [۲۹]. در فرایند Catofin از فناوری جریان مخالف، هوا به سمت پایین و هیدروکربن ها به سمت بالا استفاده می شود، به طوری که می توان محصولات بیشتری را با مواد خام کمتری به دست آورد، در نتیجه سرمایه گذاری ها و هزینه های عملیاتی قابل توجهی می شوند. همچنین استفاده از کاتالیزورهای کروم/آلومینیوم، که اجزای آن ها شامل اکسید کروم با کسر جرمی بیشتر از ۱۸ درصد است، عملکرد هیدروژن زدایی پایدار را به دنبال داشته که این امر بازده مناسب راکتور را تأمین خواهد کرد. با وجود مزیت های این روش، این فناوری دارای مصرف انرژی زیادی است. علاوه بر این، سوئیچینگ مکرر در شرایط دمایی بالا منجر به از کار افتادن شیر اصلی (Operating Valve) می شود. همچنین، در طول این فرایند درصدی از پروپان به

سامانه های UOP Polybed PSA قابلیت اطمینان بیشتری را برای به دست آوردن هیدروژن با بالاترین خلوص ارائه می دهند. این سامانه اجازه می دهد تا هیدروژن تا ۹۹/۹۹۹۹ درصد خلوص بازیافت و خالص شود تا نیازهای پردازش پایین دست را برآورده کند. هیدروژن جزء کلیدی برای بهره برداری از پالایشگاه ها و کارخانه های پتروشیمی مدرن است. فرایند PSA بر این اصل استوار است که جاذب ها قادر به جذب انتخابی ناخالصی ها هستند. ناخالصی ها در جاذب با بستر ثابت در فشار بالا جمع آوری شده و در مرحله بعد با استفاده از پاکساز با خلوص بالا، نسبت به بازسازی بستر اقدام می شود. نیروی محرکه جداسازی، فشار جزئی ناخالصی ها است. پس از آن هیدروژن بازیابی شده و ناخالصی ها همراه با گاز به خروجی هدایت می شوند.

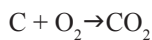
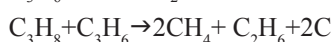
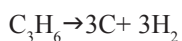
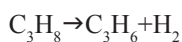
سامانه های UOP PSA برای ارائه نرخ بازیابی هیدروژن ثابت و قابلیت اطمینان در جریان تولید پروپیلن و همچنین برای پایین نگه داشتن هزینه های عملیاتی و افزایش سودآوری طراحی شده اند. از مهم ترین مزایای این سامانه ها می توان به این موارد اشاره داشت [۲۷]: ۱- قابلیت اطمینان بالا (بیش از ۹۹/۹۵ درصد). خرابی یک جزء باعث خاموشی کل واحد نمی شود. ۲- استفاده از جاذب های تخصصی که تضمین کننده بهبود یک درصدی بازیابی هیدروژن بوده که این امر سودآوری بالقوه ای را برای مشتریان به ارمغان خواهد آورد.

از مزایای روش Oleflex می توان به این موارد اشاره داشت [۲۷ و ۲۸]: ۱- امکان کنترل هزینه های تولید پروپیلن و پلی پروپیلن. ۲- برگشت سرمایه با سرعت بیشتری اتفاق می افتد. ۳- هزینه های عملیاتی پایین به علت مصرف کم مواد اولیه و انرژی. ۴- نیاز به میزان سرمایه گذاری اولیه کمتر با توجه به برخوردار بودن از فرایند مداوم و فعال. ۵- برخوردار بودن از کاتالیزورهای پایدار و توانایی تغییر کاتالیزورها بدون وقفه در تولید پروپیلن. ۶- تولید هیدروژن با کیفیت مناسب و



شکل ۳ فرایند هیدروژن زدایی پروپان Catofin [۲۹].

در اثر انجام واکنش های مرتبط کربن آزاد شده به صورت دوده رسوب می کند که این مورد منجر به کاهش دمای بستر و کاهش فعالیت کاتالیزور (تشکیل دوده و کاهش کروم) می شود. کاهش فعالیت کاتالیزور در نهایت کاهش میزان تبدیل پروپیلن در هر راکتور را به دنبال خواهد داشت [۳۰]. با دمیدن هوای داغ (۶۰۰-۷۰۰ °C) روی بستر، دوده تشکیل شده در اثر فرایند اکسایش، سوزانده و مجدداً کاتالیزور فعال می شود. این کاتالیزورها تا دو سال عمر داشته و به تدریج فعالیت خود را از دست می دهند [۲۹، ۳۰ و ۳۱]. معمولاً، واکنش های هیدروژن زدایی و بازسازی کاتالیزور، در این روش، به طور همزمان هر ده دقیقه با دوره های کوتاه عملیات پاک سازی و تخلیه انجام می شود. کل این عملیات به صورت رایانه ای تحت کنترل بوده و از میزان دخالت اپراتور و در نتیجه خطای انسانی به میزان بسیار زیادی کاسته شده است. واکنش های تولید پروپیلن و محصولات جانبی از پروپان را می توان به صورت زیر نمایش داد [۳۱-۳۵]:



زمان واکنش هیدروژن زدایی به مقدار گرمای سامانه بستگی دارد که به دلیل ماهیت واکنش گرماگیر، به سرعت کاهش می یابد. برای دستیابی به سطح معینی از دمای بستر کاتالیزور در میانه و انتهای کار، گاز سوختی در مرحله بازسازی به راکتور اضافه می شود. پروفیل های دمایی راکتورها به دلیل عملیات متناوب واکنش-بازسازی و سایر مراحل، پیچیده هستند. دما در طول واکنش وابسته به زمان، کاهش یافته، در صورتی که در طول بازسازی متناسب با زمان، افزایش می یابد. گاز خروجی از راکتور در کمپرسور چندمرحله ای برای جداسازی محصولات جانبی فشرده می شوند. جداسازی در واحد بازیابی محصول نهایی می شود. دمای گاز خروجی از بخش راکتور قبل از ورود به کمپرسور، با عبور از چند خنک کننده تا دمای تقریباً ۳۸ درجه سانتیگراد، خنک می شود. در بخش کمپرسور، فشار گاز خروجی راکتور از ۰/۳ به ۱۲ کیلوگرم بر سانتی متر مربع افزایش می یابد [۱۱].

از مهم ترین مزایای این روش می توان به موارد زیر اشاره داشت:
 ۱- عدم نیاز به پیش تصفیه خوراک. ۲- مصرف کم خوراک اولیه. ۳- بازدهی مناسب کاتالیزور در تبدیل پروپان به پروپیلن.

پروپیلن تبدیل می شود، پروپان تبدیل نشده در راستای دستیابی به حداکثر محصول خالص پروپیلن به چرخه بازیافت برمی گردد. تا زمانی که رابطه بهینه بین انتخاب پذیری، تبدیل پروپان به پروپیلن و مصرف انرژی مشاهده نشود، پارامترهای شرایط عملیاتی از طریق کنترل های اتوماتیک تغییر داده می شوند، بدیهی است که اعمال این تغییرات از دست رفتن زمان تولید را در پی دارد. از دیگر موارد ضعف این روش می توان به استفاده از کاتالیزور مبتنی بر کروم اشاره داشت که سمی بوده و خطرات زیست محیطی را به همراه دارد.

راکتورهای متعدد بدین منظور در این فرایند تعیبه شده اند که سامانه راکتورهای تغذیه/محصول و سامانه بازسازی کاتالیزور به صورت پیوسته عمل کنند. هیدروژن زدایی پروپان (حفظ راکتور در شرایط بهینه) و بازسازی کاتالیزور (غلبه بر غیرفعال شدن تدریجی آن) از مهم ترین چالش هایی است که طراحان این فرایند با آن روبرو هستند. بین فاز هیدروژن زدایی و بازسازی، راکتورها باید پاک سازی و تخلیه شوند. واکنش هیدروژن زدایی گرماگیر بوده و به دمای بالایی نیاز دارد که مقدار قابل توجهی دوده تولید می کند. دما و فشار واکنش برای هیدروژن زدایی در این روش، به ترتیب در حدود ۶۰۰ °C و ۰/۵-۰/۲ بار است. در این روش پروپان با خلوص ۹۸ درصد و همچنین پروپان تبدیل نشده به پروپیلن به عنوان خوراک اولیه وارد فرایند شده و در تماس با جریان هوای داغ، پیش گرم می شوند. سپس این خوراک به سمت گرم کن های مخصوص هدایت شده تا دمای آن به دمای واکنش ۷۶۰-۵۴۰ °C رسانده شود. هنگامی که دمای خوراک یکنواخت شده و حفظ شود، دریچه های ورودی بخش راکتور باز شده و پروپان به راکتور کاتالیزوری چندبستر ثابت چرخه ای هدایت می شود. در این راکتور واکنش هیدروژن زدایی رخ می دهد. پروپان وارد اولین راکتور شده و در عرض ۷ تا ۱۵ دقیقه به پروپیلن تبدیل می شود. راکتورهای موازی دیگر نقش افزایش دما و وزنی پروپیلن را ایفا می کنند. به صورتی که درصد وزنی تبدیل پروپان به پروپیلن بعد از این راکتورها به ۴۵ تا ۵۰ درصد خواهد رسید. خروجی راکتور توسط مبدل های حرارتی خنک شده و بعد از فشرده شدن به منظور جداسازی محصولات گازی و مایع وارد مخزن (فرایند تقطیر) می شود. محصولات تقطیر به بخش بازیابی در دمای پایین فرستاده شده و واحد جذب نوسان فشار چند بستر (PSA) گازهای سبک را دریافت و پردازش کرده و گاز هیدروژن خالص (۹۹/۹٪) و CO₂ را به عنوان محصول جانبی تولید می کند. مخلوط پروپان/پروپیلن تبدیل نشده نیز بازیافت شده و گرم می شود تا دوباره کل فرایند تبدیل را طی کند.

جدول ۱- مقایسه دو فناوری مهم هیدروژن زدایی پروپان.

فناوری	Catofin	Oleflex
راکتور	بستر بی دررو ثابت (موازی)	بستر بی دررو متحرک (سری)
نوع عملکرد	چرخه ای	پیوسته
کاتالیزور	CrOx/Al ₂ O ₃ (قلیایی)	Pt-Sn/Al ₂ O ₃ (قلیایی)
عمر کاتالیزور (سال)	۲-۳	۷-۵
نوع و زمان بازسازی کاتالیزور	در حلقه، چرخه بازسازی ۱۰-۲۰ دقیقه	بازسازی پیوسته در CCR
حرارت دهی	پیش گرم کن ها، بازسازی	گرمایش بین مرحله ای، کاتالیزور بازسازی شده
دما (درجه سانتیگراد)	۵۶۵-۶۵۰	۵۵۰-۶۲۰
فشار (بار)	۲/۰ - ۵/۰	۱-۲
زمان چرخه (دقیقه)	۱۵-۳۰	---
انتشار CO ₂	زیاد	کم
مرحله توسعه	تجاری	تجاری

کاتالیزورهای مبتنی بر CrO_x، با ایجاد Cr^{۶+} که سمی و سرطان زا هستند، مشکلاتی را در زمینه دفع کاتالیزورها ایجاد می کند. با توجه به شرایط عرضه و تقاضای پروپیلن در سطح جهانی، استفاده از روش های کهن جوابگو نبوده و لذا استفاده از فناوری های نوین برای حضور در بازار برای صنایع پتروشیمی، اجتناب ناپذیر است. بدیهی است که انتخاب هر فناوری در هر کشوری با توجه به شرایط خاص آن منطقه از لحاظ در دسترس بودن خوراک اولیه، شرایط تولید، شرایط سیاسی و... صورت می پذیرد. برای کشور ایران که دارای ذخایر و تولید محصول ارزشمند پروپان است، منطقی ترین تصمیم برای تولید پروپیلن احداث واحدهای PDH است. اگر چه این فرایند، نیاز به سرمایه گذاری ثابت بالاتری نسبت به دیگر روش های تولید پروپیلن دارد ولی به دلیل پایین بودن هزینه های تولید، این روش دارای مزیت رقابتی پایدارتری است. در بین دو روش مهم PDH نیز به نظر می رسد فرایند Oleflex با توجه به نوع کاتالیزور، قابلیت اطمینان عملکردی بالا و همچنین میزان کم انتشار گاز CO₂ گزینه مناسب تری نسبت به روش Catofin باشد.

۴- زمان راه اندازی سریع تر. ۵- نیاز به تأمین فشار عملیاتی کم (قیمت کمپرسور کمتر). ۶- نیاز به تأمین دمای پایین تر در ورودی راکتور. ۷- قیمت کاتالیزور کمتر. ۸- عدم نیاز به تجهیزات جانبی بازسازی کاتالیزور.

۳ نتیجه گیری

به لطف شرایط بازار مطلوب و توسعه فناوری های PDH، زنجیره ارزش پروپان رشد پررنگی داشته تا به شاخه اصلی صنعت (پلی)الفین تبدیل شود. در ایران، با برنامه ریزی در راستای احداث واحدهای PDH، مشخص است که علاقه به روش های نوین در راستای هیدروژن زدایی از پروپان، با هدف تولید محصولات خاص مانند پلی پروپیلن، رو به افزایش است. در این مقاله سعی شد تا دو روش مهم هیدروژن زدایی از پروپان (Catofin و Oleflex) مورد ارزیابی قرار گیرد تا با مشخص کردن نقاط قوت و ضعف هر یک از این روش ها مسیر روشنی پیش روی تصمیم گیران حوزه صنعت پتروشیمی ترسیم شود. هر دوی این روش ها نیاز به دمای بالا برای انجام واکنش ها داشته و واکنش ها در فشار کم انجام می شوند.

از عمده تفاوت های بین این دو فناوری به کاتالیزور مورد استفاده، روش کاهش کاتالیزور و نوع راکتور مورد استفاده می توان اشاره داشت. به طوری که در فرایند Catofin که بر اساس احیای ناپیوسته کاتالیزور اکسیدکروم بر پایه آلومینا طراحی شده است از راکتورهای بستر ثابت جریان محوری که به صورت موازی (افقی) به یکدیگر متصل شده اند، استفاده می شود. در حالی که فرایند Oleflex بر اساس احیای پیوسته کاتالیزور پلاتین-قلع بر پایه آلومینا و استفاده از راکتورهای بستر متحرک جریان شعاعی که به صورت متوالی (عمودی) به یکدیگر متصل شده اند، طراحی شده است. عمده تفاوت های این دو روش به منظور مقایسه در جدول ۱ آورده شده اند.

با وجود پیشرفت های سریع در فناوری های PDH در چند سال گذشته، جایگزین های مناسب و با کیفیتی برای کاتالیزورهای (Oleflex) Pt-Sn/Al₂O₃ و (Catofin) CrO_x/Al₂O₃ هنوز وجود ندارد. هر دو کاتالیزور مبتنی بر Pt و CrO_x فعالیت و گزینش پذیری بالایی نسبت به الفین ها داشته و با انواع مختلف راکتورها سازگار هستند. کاتالیزور حاوی پلاتین دارای قیمت بالاتر بوده و روش بازیابی آن بسیار دقیق است در حالی که

مراجع

1. Sahebdehfar S., Tahriri Zangeneh F., Dehydrogenation of Propane to Propylene Over Pt-Sn/-Al₂O₃ Catalysts: The Influence of Operating Conditions on Product Selectivity, *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 7, 51-57, **2010**.
2. Chen S., Chang X., Sun G., Zhang T., Xu Y., Wang Y., Peiab C., Gong J., Propane Dehydrogenation: Catalyst Development New Chemistry, and Emerging Technologies, *Chemical Society Reviews Journal*, 50, 3315-3354, **2021**.
3. Fattahi M., Khorasheha F., Sahebdehfar S., Tahriri Zangeneh F., Ganji K., Saeezid M., The effect of Oxygenate Additives on the Performance of Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ Catalyst in the Propane Dehydrogenation Process, *Scientia Iranica*, 18, 1377-1383, **2011**.
4. Martino M., Meloni E., Festa G., Palma V., Propylene Synthesis: Recent Advances in the Use of Pt-based Catalysts for Propane Dehydrogenation Reaction, *Catalysts*, 11, 1070, **2021**.
5. Moghimpour Bijani P., Sahebdehfar S., Modeling of a Radial-flow Moving-bed Reactor for Dehydrogenation of Isobutane, *Kinetics and Catalysis*, 49, 599-605, **2008**.
6. Yee C.S., Prasetiawan H., Hisyam A., Azahari A., Maharon I.H., Sensitivity Study of the Propane Dehydrogenation Process in an Industrial Radial Moving Bed Reactor, *Journal of Engineering Science and Technology*, 21, 62-74, **2015**.
7. Maddah H.A., A Comparative Study between Propane Dehydrogenation (PDH) Technologies and Plants in Saudi Arabia, *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences*, 45, 49-63, **2018**.
8. Zuo C., Su Q., Research Progress on Propylene Preparation by Propane Dehydrogenation, *Molecules*, 28, 3594, **2023**.
9. Baldwin S.F., Quadrennial Technology Review: An Assessment of Energy Technologies and Research Opportunities, Technical Report, US Department of energy, Washington DC, **2015**.
10. Alper J., National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine, The National Academies Press, Washington, DC, Section 4, 37-50, **2016**.
11. Nawaz Z., Light Alkane Dehydrogenation to Light Olefin Technologies: A Comprehensive Review, *Reviews in Chemical Engineering*, 31, 413-436, **2015**.
12. Stevens D., Propane Dehydrogenation-Reactor and Product Recovery, *Application Report*, 1-5, **2016**.
13. Xiao L., Ma F., Zhu Y., Sui Z., Zhou J., Zhou X., Improved Selectivity and Coke Resistance of Core-shell Alloy Catalysts for Propane Dehydrogenation from First Principles and Microkinetic Analysis, *Chemical Engineering Journal*, 377, 120049, **2019**.
14. Farsi M., Dynamic Modelling, Simulation and Control of Isobutane Dehydrogenation in a Commercial Oleflex Process Considering Catalyst Deactivation, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 57, 18-25, **2015**.
15. Trirahayu D. A., Process Simulation of Propylene Production from Prude Palm Oil by Hydrodeoxygenation and Propane Dehydrogenation, *Journal of Physics: Conference Series*, 1450, 012009, **2020**.
16. Gupta P., The Profitable Path to Olefins Using UOP Oleflex™ Process, Elite Petrochemical Conference, Mumbai, India, October 11-12, **2017**.
17. Millard M., Petrochemical Technology: Vision 2030, 16th International Conference Indian Petrochem, Mumbai, India October 30, **2014**.
18. Agarwal A., A Design Approach for On-purpose Propylene Production with Safety and Sustainability Considerations, Master of Science Thesis, Texas A&M University, 2018.
19. Yang X., Liu G., Li Y., Zhang L., Wang X., Liu Y., Novel Pt-Ni Bimetallic Catalysts Pt(Ni)-LaFeO₃/SiO₂ via Lattice Atomic Confined Reduction for Highly Efficient Isobutane Dehydrogenation, *Transactions of Tianjin University*, 25, 245-257, **2019**.
20. Walker K., Techno-economic Feasibility of Propane Dehydrogenation in Novel Membrane Reactors, Master Thesis, Eindhoven University of Technology, *Department of Chemical Engineering*, **2020**.
21. Wang G., Lu K., Yin C., Meng F., Zhang Q., Yan X., Bing L., Wang F., Han D., One-step Fabrication of PtSn/-Al₂O₃ Catalysts with *in situ* Post-modification for Propane Dehydrogenation, *Catalysts*, 10, 1042, **2020**.
22. Carter J.H., Bere T., Pitchers J.R., Hewes D.G., Vandeghuchte B.D., Kiely C.J., Taylor S.H., Hutchings G.J., Direct and Oxidative Dehydrogenation of Propane: From Catalyst Design to Industrial Application, *Green Chemistry*, 23, 9747, **2021**.
23. Fernandez J.H., Guerra Y., Polo E.P., Marquez E., Effects of Different Concentrations of Arsine on the Synthesis and Final Properties of Polypropylene, *Polymers*, 14, 3123, **2022**.
24. Grande C. A., Advances in Pressure Swing Adsorption for Gas Separation, International Scholarly Research Network,

- ISRN Chemical Engineering*, 2012, 982934, **2012**.
25. The Line Group, www.linde-engineering.com, Hydrogen Recovery by Pressure Swing Adsorption, 23942_LCS_0816.
26. Luberti M., Ahn H., Review of Polybed Pressure Swing Adsorption for Hydrogen Purification, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 10911-10933, **2022**.
27. Luberti M., Ahn H., Review of Polybed Pressure Swing Adsorption for Hydrogen Purification, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 10911-10933, **2022**.
28. Monai M., Gambino M., Wannakao S., Weckhuysen B.M., Propane to Olefins Tandem Catalysis: A Selective Route towards Light Olefins Production, *Chemical Society Reviews*, 50, 11503-11529, **2021**.
29. Won W., Lee K. S., Lee S., Jung C., Repetitive Control and Online Optimization of Catofin Propane Process, *Computers and Chemical Engineering*, 34, 508-517, **2010**.
30. Hu R., Li X., Sui Z., Ye G., Zhou X., Process Simulation and Optimization of Propane Dehydrogenation Combined with Selective Hydrogen Combustion, *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 143:107608, **2019**.
31. Oudi A., Hajatipour M., Yarmohammadian S., Modeling and Simulation of Propane Dehydrogenation Radial Flow Reactors and Investigating the Effect of Coke Formation, *Journal of Petroleum Research*, 32, 131-141, **2022**.
32. Monai M., Gambino M., Wannakao S., Weckhuysen B.M., Propane to Olefins Tandem Catalysis: A Selective Route Towards Light Olefins Production, *Chemical Society Reviews*, 50, 11503, **2021**.
33. Seo S.T., Won W., Lee K.S., Jung C., Lee S., Repetitive Control of CATOFIN Process, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24, 921-926, **2007**.
34. Won W., Lee K.S., Seo S., Online Optimization of CATOFIN Process, International Conference on Control, *Automation and Systems*, October 17-20, Seoul, South Korea, 250-255 **2007**.
35. Brune A., Morgenstern A.S., Hamel C., Analysis and Model-based Description of the Total Process of Periodic Deactivation and Regeneration of a VOx Catalyst for Selective Dehydrogenation of Propane, *Catalysts*, 10, 1374, **2020**,

