

زئولیت‌ها: روش‌های ساخت، کاربرد و چشم‌انداز آینده

مجید پاکیزه، فهیمه علیزاده

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

Pakizheh@um.ac.ir

چکیده: با در نظر گرفتن افزایش مقالات علمی و تحقیقات در زمینه ساخت و کاربرد زئولیت‌ها، می‌توان پی به اهمیت آنها برد. اگرچه اولین کاربرد صنعتی زئولیت در آب زدایی مخلوط پروپانول و اتانول بود، ولی یک تمایل پیوسته و در حال افزایش به کاربرد آنها در موارد دیگر در کل جهان وجود دارد. در طی چند سال اخیر، پیشرفت‌های قابل توجهی در زمینه روش‌های تولید و بهبود ویژگی‌های زئولیت‌ها انجام شده است. با در نظر گرفتن این موارد، پروژه‌های متعددی در مراکز تحقیق و توسعه کشورها، مخصوصاً برای ارتقا انتخابگری شکلی زئولیت‌ها به منظور جداسازی اجزا مخلوط انجام شده و یا در حال انجام است. بخش مهمی از این تحقیقات ارتباط تنگاتنگی در زمینه کنترل رشد کریستال زئولیت و مورفولوژی آنها داشته و به سرعت در حال پیشرفت است. زئولیت‌ها بدلیل جداسازی مولکول‌ها براساس اندازه آنها، انتخابگری بالا، قدرت تعویض یونی مناسب، استحکام مکانیکی، مقاومت حرارتی و شیمیایی مطلوب، جایگاه ویژه‌ای را در غربال‌های مولکولی به خود اختصاص داده‌اند. علاوه بر موارد ذکر شده، وجود کریستال‌های نانو ساختاری در شبکه آنها و همچنین کاربرد زئولیت‌ها در فرایندهای جداسازی غشایی، اهمیت آنها را برای محققین دو چندان نموده است. با استفاده از فناوری نانو، می‌توان در ساخت زئولیت‌ها و یا بهبود کیفیت و عملکرد آنها گام اساسی برداشت. در این مقاله، پس از آشنایی اولیه با زئولیت‌ها و انواع آنها، مروری بر انواع روش‌های سنتز زئولیت‌ها، کاربرد و چشم‌انداز آینده آنها انجام گردیده است.

کلمات کلیدی: زئولیت، غربال مولکولی، غشا زئولیتی، نانوفناوری.

۱- مقدمه

زئولیت‌ها در فرم طبیعی آنها برای اولین بار در قرن ۱۸ توسط کانی شناس سوئدی به نام اکسل فردریک کرونستد^۱، مشاهده شد. هنگامی که این ماده معدنی حرارت داده می‌شد، آب آن تبخیر شده و به نظر می‌رسید که در حال جوشیدن است. به همین دلیل نام این ماده از لغت یونانی زئو^۲ به معنای جوشیدن و لیتس^۳ به معنای سنگ، ابداع شده است [۱]. اگرچه زئولیت طبیعی از قرن‌ها قبل وجود داشته، زمینه علم و تکنولوژی زئولیت در سال ۱۹۵۰، به دنبال کشف روش‌هایی برای سنتز صنعتی زئولیت در مقیاس بزرگ (توسط اتصال کربنی^۴) به سرعت ایجاد شد. ایده تولید صنعتی زئولیت از تحقیقات اولیه پروفیسور بررر^۵ در مورد سنتز زئولیت و کاربرد جذب سطحی در سال‌های ۱۹۴۰-۱۹۳۰ سرچشمه گرفته است [۲].

زئولیت‌ها یک عضو از خانواده مواد کریستالی معدنی هستند. آنها کریستال‌های آلومیناسیلیکات میکرومتخلخلی^۵ می‌باشند، که از چهار وجهی SiO_4 و AlO_4 که توسط اتم اکسیژن (O) متصل می‌شوند، تشکیل شده است. برای یک ساختار کامل سیلیسی، ترکیب واحدهای SiO_4 ، گرایش به سمت تشکیل سیلیکا (SiO_2) دارند، که دارای چهار بار منفی می‌باشند. با مشارکت Al در ساختار سیلیکا با وجود سه بار مثبت Al، کل ساختار دارای یک بار منفی می‌گردد و برای اینکه از لحاظ باری خنثی باشد نیازمند یک ساختار کاتیون

¹ Axel Fredrik Cronsted

² zeo

³ lithos

⁴ Union Carbide

⁵ microporous

(آلی یا معدنی) می‌باشد [۲]. ترکیب شیمیایی زئولیت که تعیین کننده خواص آن می‌باشد، را می‌توان به صورت ذیل بیان نمود:

$$M_{y/m}^{m+} \cdot [(SiO_2)_x \cdot (AlO_2)_y] \cdot zH_2O \quad (1)$$

همانطور که در فرمول شیمیایی (۱) نشان داده شده است، M نشانگر کاتیون اضافه شده (یون قابل تعویض) با بار m می‌باشد. این کاتیون‌ها توسط پیوند الکترواستاتیکی به ساختار متصل شده و در شبکه کریستالی زئولیت سیار می‌باشند. y و x اعداد صحیح هستند و z تعداد مولکول‌های آب می‌باشد [۳]. میزان Al موجود در ساختار زئولیت در محدوده وسیعی تغییر می‌کند. نسبت Si/Al از یک تا بی نهایت قابل تغییر است. این نسبت پارامتر مهمی برای زئولیت‌ها می‌باشد که نشان دهنده میزان کاتیون مورد نیاز در ساختار بوده و میزان اسیدیته هر واحد سلول را نشان می‌دهد. با افزایش نسبت Si/Al پایداری هیدروترمال^۱ و آب‌گریزی^۲ زئولیت افزایش می‌یابد و با در نظر گرفتن ویژگی‌های توضیح داده شده، زئولیت‌ها در کاربردهای صنعتی فراوانی توسعه یافته‌اند. طبیعت کریستالی ساختار زئولیت نشان می‌دهد که حفرات^۳ به طور یکنواخت در کریستال موجودند و می‌توانند به طور متمایز با ابعاد متفاوت مولکول‌ها عمل کنند. به همین دلیل به عنوان غربال مولکولی شناخته می‌شوند. زئولیت‌ها با استفاده از خاصیت غربال مولکولی و قدرت جذب سطحی خود می‌توانند بین مولکول‌ها تمایز قائل شده و فرایند جداسازی را با کارایی قابل توجهی انجام دهند [۲].

زئولیت‌ها بطور عمده در چهار کاربرد اصلی: ۱- جذب سطحی: خاصیت جذب سطحی زئولیت‌ها به میدان الکترواستاتیکی موجود در آنها برمی‌گردد. اساس کاربرد این مواد به عنوان خشک کننده، جاذب بخارات آلی و معدنی و تعویض یونی در سختی زدایی آب در صنایع تولید شوینده‌ها می‌باشد. ۲- غشا: می‌توان به کاربرد زئولیت‌ها در غشاهای جداسازی مخلوط گازها و مایعات (مانند جداسازی ایزومرهای زایلن، دی اکسید کربن، هیدروژن، آب، الکل و...) اشاره نمود. ۳- کاتالیزور: نقش کاتالیزوری زئولیت‌ها به ساختار آنها وابسته است. در واقع وجود کانال‌هایی که از اتصال ساختارهای اولیه حاصل می‌گردد، اهمیت فراوانی در انتخابگری زئولیت‌ها دارد. ۴- سنسورهای شیمیایی و سایر: زئولیت‌ها در شیمی تجزیه نیز پتانسیل بالایی دارند. الکترودها با پوشش زئولیتی برای اهداف الکتروآنالیتیکی در محلول‌ها بکار می‌روند. جذب سطحی، حضور یون‌های سیار و فعالیت کاتالیتیکی زئولیت‌ها را برای کاربرد به عنوان سنسورهای گازی مستعد می‌سازد.

۲- انواع زئولیت‌ها

تحقیقات اخیر در مورد انواع زئولیت، نشان می‌دهد که بالغ بر ۱۷۰ گونه ساختار به صورت طبیعی و سنتز شده موجود است [۴]. در نامگذاری زئولیت یک کد سه حرفی برای انواع ساختارهای تایید شده توسط کمیسیون ساختار انجمن بین‌المللی زئولیت^۴ اختصاص یافته است. این کدها معمولاً از اسم زئولیت یا نوع ماده مشتق شده است. مثلاً FAU از ماده معدنی faujasite، LTA از Linde Type A و ZSM-5 از Zeolite Socony Mobile مشتق شده است [۱].

ساختار زئولیت‌ها توسط واحدهای سازنده، چیدمان، اندازه و شکل هندسی حفرات تعیین می‌گردد. ساختار بدنه‌ای زئولیت می‌تواند با رشد منظم واحدهای ساختاری و بلوک‌های چهار وجهی TO₄ (T= Si, Al) سازنده ساخته شود.

در ساختار زئولیت‌ها پیوندهای Si-O-Si و Si-O-Al شبکه را تشکیل داده و چیدمان سه بعدی چهاروجهی‌های

¹ hydrothermal

² hydrophobic

³ pore

⁴ Structure Commission of International Zeolite Association

TO₄ که واحدهای سازنده پایه^۱ (BBU) نیز نامیده می‌شود، به روش‌های مختلف می‌تواند صورت پذیرد. در بعضی موارد زئولیت‌ها از ترکیب واحدهای سازنده مرکب^۲ (CBU) و BBUها تشکیل می‌شود. این CBUها می‌توانند حلقه‌های تک یا زنجیره‌های تک^۳ باشند و یا ساختارهای پیچیده‌تر مانند زنجیره‌های شاخه‌دار یا ساختارهای چند وجهی را بسازند. برای اکثر زئولیت‌ها اندازه حفره یکی از ویژگی‌های کلیدی بشمار می‌آید. محدوده دهانه کانال‌ها یا حفرات از ۰/۳ تا ۱nm، بسته به ساختار زئولیت متغیر می‌باشد[۵]. زئولیت‌ها به طور کلی به دو دسته اصلی زئولیت‌های طبیعی و مصنوعی تقسیم‌بندی می‌شوند.

۱-۲- زئولیت‌های طبیعی

حدود ۴۰ نوع زئولیت در طبیعت شناخته شده است، که تعدادی از آنها از اهمیت صنعتی برخوردارند. زئولیت‌های طبیعی نتیجه غیرمستقیم فعالیت‌های آتشفشانی بوده و از طریق دگرگونی هیدروترمال بازالت، خاکستر آتشفشانی و سنگ پا تشکیل می‌شوند. اکثر زئولیت‌های طبیعی شناخته شده دارای نسبت کم Si/Al می‌باشند. گاهی اوقات زئولیت‌های طبیعی در تک کریستال‌های بزرگ یافت می‌شوند. این در حالی است که ساختن کریستال‌های بزرگ بطور آزمایشگاهی تقریباً غیر ممکن است.

زئولیت‌های با تخلخل زیاد مانند FAU، که نمونه مصنوعی آن X و Y می‌باشد، در طبیعت بسیار کمیاب هستند. دو نوع زئولیت طبیعی با ارزش کلینوپتیلولیت^۴ (HEU) و موردنیت^۵ (MOR) برای تعویض یونی رادیواکتیو، کاربردهای کشاورزی و جاذب استفاده می‌شوند. فعالیت کاتالیستی زئولیت‌های طبیعی به دلیل خلوص و سطح تماس کم آن‌ها محدود می‌باشد. یکی دیگر از زئولیت‌های طبیعی اریونیت^۶ (ERI) نام دارد که سمیت قابل مقایسه و یا حتی بیشتر از پنبه‌های نسوز، به خصوص در ایجاد بیماری سرطان ریه دارد[۲].

۲-۲- زئولیت‌های مصنوعی

زئولیت‌های مصنوعی در مقایسه با زئولیت طبیعی از خلوص بالایی برخوردار بوده و دارای دامنه کاربرد وسیع‌تری می‌باشند. محققین پیش از سال ۱۹۵۰ جهت تولید زئولیت‌ها، درصد ساخت ژئو کانی‌های طبیعی شناخته شده بودند و تصور می‌کردند که تشکیل زئولیت‌ها مستلزم درجه حرارتی در حدود ۲۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد و ده‌ها اتمسفر فشار می‌باشد. ولی در سال ۱۹۵۷ شیمیدانان موفق شدند زئولیت‌ها را در دمای پایین (<۱۰۰) در مقیاس صنعتی تهیه نمایند[۶].

از لحاظ مقدار منبع Si و مقدار نسبت Si/Al زئولیت‌ها به سه دسته: ۱- زئولیت با مقدار کم سیلیکا^۷ (مانند زئولیت‌های X و A که برک و میلتن^۸ کشف آنها را در ۱۹۵۹ گزارش کرده‌اند. زئولیت‌های A و X بیشترین میزان کاتیون را دارند و قابلیت تعویض یونی عالی دارند)، ۲- زئولیت با مقدار متوسط سیلیکا^۹ (برک سنتر زئولیت Y را در سال ۱۹۶۴ گزارش کرده است، که نسبت Si/Al آن در محدوده ۳/۸-۱/۵ می‌باشد. کاهش میزان Al منجر به پایداری حرارتی و اسیدی می‌شود)، ۳- زئولیت با مقدار زیاد سیلیکا^{۱۰} (زئولیت‌هایی با نسبت Si/Al بین ۱۰-۱۰۰ (یا بیشتر)، با بهترین مثال ZSM-5. اگرچه میزان Al کم می‌باشد، اما اسیدیته این زئولیت‌ها برای واکنش‌های کاتالیستی هیدروکربنی مناسب می‌باشد)، تقسیم‌بندی می‌شوند[۱].

¹ Basic Building Unit

² Composite Building Unit

³ Chain

⁴ Clinoptilolite

⁵ mordenite

⁶ erionite

⁷ Low-silica

⁸ Milton & Breck

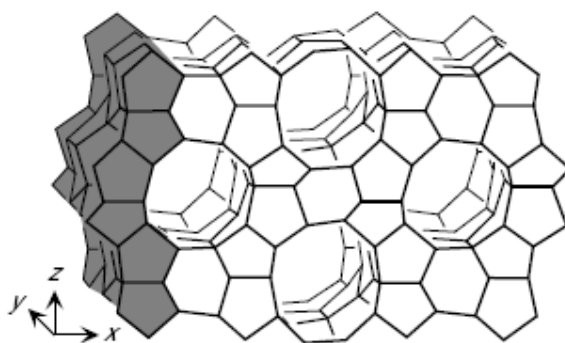
⁹ Intermediate-Silica

¹⁰ High-Silica

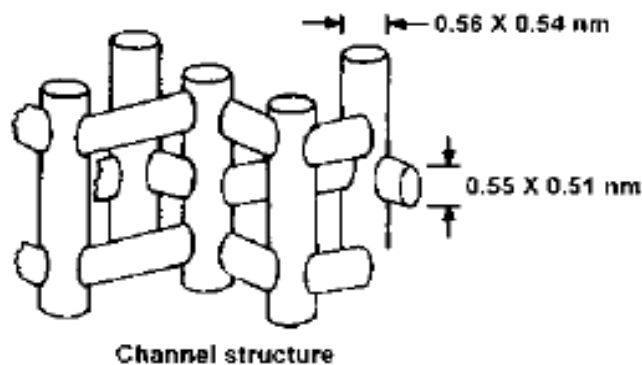
از مهم‌ترین و پرکاربردترین زئولیت‌های مصنوعی می‌توان به LTA، FAU، MOR، FER، MEL، MFI، CHA، DDR و AFI اشاره نمود، که زئولیت MFI بدلیل اهمیت کاربرد صنعتی‌اش در بخش زیر توضیح داده می‌شود.

۲-۱-۲- زئولیت MFI

زئولیت MFI در سال ۱۹۷۰ توسط شرکت تحقیقاتی موبایل^۱ کشف شد [۲۶]. استفاده از زئولیت MFI (ZSM-5) و سیلیکات) در فرایندهای جداسازی گازها و مایعات، فرایندهای غشایی و کاتالیستی گزارش شده است [۷-۱۵]. این زئولیت با مقدار زیاد سیلیکا در بیش از ۵۰ فرایند به عنوان جزء اصلی کاتالیست استفاده می‌شود. این زئولیت بعد از زئولیت Y، پرکاربردترین زئولیت کاتالیستی می‌باشد. غشاهای MFI (ZSM-5) و سیلیکات) در میان غشاهای به دلیل پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی بالا، ویژگی آب‌گریزی، عمر دراز مدت، و ظرفیت جذب سطحی بالا بسیار مورد توجه می‌باشد. مقالات بسیاری برای سنتز آنها بر روی انواع پایه‌های متخلخل، و اثر دما و فشار بر روی سنتز آنها ارائه شده است [۱۶-۲۸]. این زئولیت از حلقه‌های ۵ عضوی تشکیل شده و همانگونه که در شکل (۱) نشان داده شده، به یکدیگر متصل می‌شوند. این ساختار کاملاً انعطاف‌پذیر بوده و تقارن دقیق کریستالوگرافی آن به ترکیب، دما، و مولکول‌های جذب شده بستگی دارد [۳]. زئولیت MFI از دو نوع کانال مختلف با روزنه حلقوی ۱۰ عضوی تشکیل شده است. یک کانال مستقیم با دهانه دایره‌ای با قطر ۰/۵۴nm و یک کانال سینوسی با دهانه بیضی با قطر ۰/۵۱x۰/۵۵nm (شکل ۲) [۱۷، ۱۸]. در شکل (۳) هندسه تقاطع کانال‌ها نیز نشان داده شده است. این زئولیت با نسبت متغیر Si/Al از ۵ تا بی‌نهایت قابل تهیه می‌باشد. با افزایش میزان Al ویژگی آب دوستی^۲ در MFI افزایش می‌یابد. سیلیکات (فرم سیلیسی خالص) آلی دوست بوده و دارای پایداری حرارتی بالایی می‌باشد. زئولیت MFI ظرفیت بالایی در جذب دی‌اکسیدکربن در مخلوط‌های مختلف گازی حتی با وجود بخار آب دارد [۱۸، ۱۵].



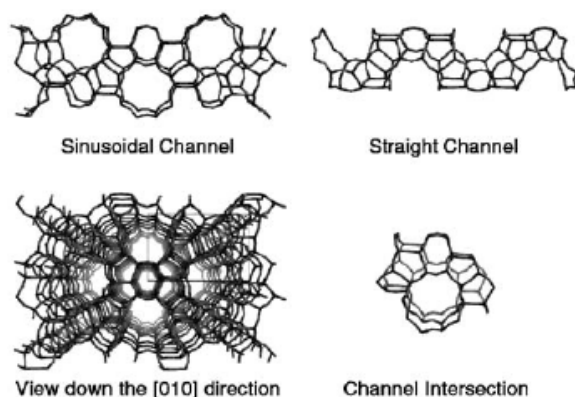
شکل ۱- ساختار بدنه‌ای MFI [6]



شکل ۲- ساختار کانالی زئولیت MFI [3]

¹ Mobile research

² hydrophilic



شکل ۳- ساختار اسکلتی زئولیت MFI (ZSM-5) نشان دهنده حفرات سینوسی و مستقیم و تقاطع آن‌ها. یک نما از ساختار کامل در گوشه پایین سمت چپ [3].

۳- ویژگی‌های زئولیت

پایداری حرارتی زئولیت در محدوده وسیعی از دما تغییر می‌کند. وجود سیلیکا در ساختار زئولیت باعث افزایش پایداری حرارتی آن می‌گردد. دمای تجزیه برای زئولیت‌های با مقدار کم سیلیکا 700°C می‌باشد، در حالی که زئولیت سیلیسی کامل (سیلیکات) تا دمای 1300°C پایدار می‌باشد. زئولیت‌ها با مقدار کم سیلیکا در اسید ناپایدار بوده در حالی که زئولیت با مقدار زیاد سیلیکا در اسیدهای معدنی در حال جوش پایدارند، ولی در محلول‌های بازی پایداری چندانی از خود نشان نمی‌دهد. زئولیت‌های با مقدار کم سیلیکا تمایل به ساختارهای حلقه‌های ۴، ۶ و ۸ عضوی دارند، در حالی که زئولیت‌های سیلیسی دارای حلقه‌های ۵ عضوی می‌باشند. زئولیت‌ها با مقدار کم سیلیکا آب دوست بوده، در حالی که زئولیت‌های با مقدار زیاد سیلیکا آب گریزند و این انتقال در خاصیت آب‌گریزی در نسبت Si/Al حدود ۱۰ اتفاق می‌افتد. مشخصات غلظت کاتیون، جاگیری و انتخابگری تعویض^۱ با نسبت Si/Al تغییر می‌کند و نقش مهمی در کاربردهای جذب سطحی، کاتالیزر و تعویض یونی دارد. قدرت اسیدیته و ضریب فعالیت پروتون با کاهش میزان آلومینیوم، افزایش می‌یابد. سطح ویژه زئولیت حدود $700\text{--}300\text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد. روش مرسوم برای تعیین ساختار زئولیت و همچنین میزان خلوص آن استفاده از انکسار اشعه X می‌باشد. SEM^۲ نیز یک روش برای تعیین اندازه و مورفولوژی کریستال‌های زئولیت می‌باشد. با طیف نگاری مادون قرمز از طریق فرکانس پیوندهای حساس ساختار، اطلاعاتی راجع به خواص ساختار و نسبت Si/Al حاصل می‌گردد [۲].

۴- غشاهای زئولیتی

غشاهای زئولیتی از دو بخش لایه متراکم^۳ و پایه متخلخل^۴ تشکیل شده است. پایه متخلخل باعث استحکام مکانیکی غشا می‌گردد. به همین دلیل فیلم زئولیت می‌تواند نازک‌تر بوده و مقاومت کمتری در برابر انتقال جرم در فرایندهای غشایی داشته باشد. پایه‌های متخلخلی که عمدتاً به کار می‌رود، سرامیکی و فلزی هستند و لایه رویی غشاها از جنس زئولیت است [۲۹]. اولین پتنت^۵ برای تهیه غشای زئولیتی توسط سوزوکی^۶ در

^۱ exchange selectivity

^۲ Scanning electron microscopy

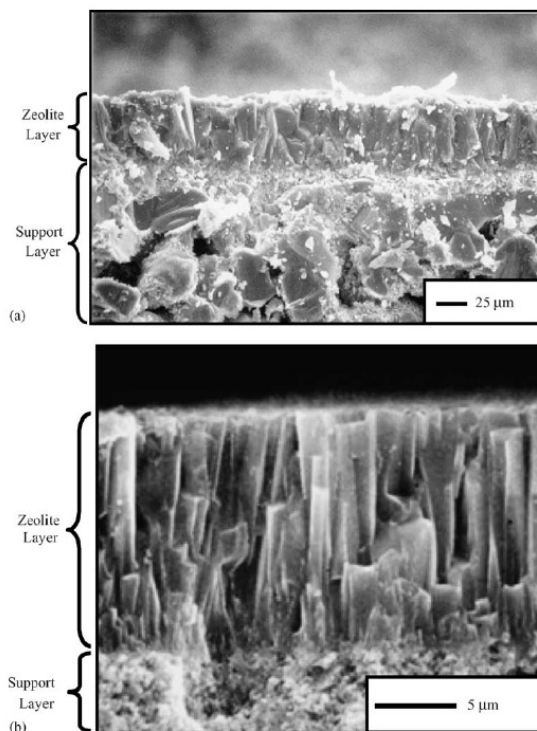
^۳ Dense

^۴ porous support

^۵ patent

^۶ Suzuki

سال ۱۹۸۷ گزارش شده است [۱۷]. غشاهای زئولیتی می‌توانند بر روی پایه‌های متخلخل آلومینا^۱ (α یا γ)، استیل ضدزنگ^۲، مواد کربنی [۳۰]، و شیشه‌های متخلخل سنتز گردد. نوع پایه بر روی فاکتور جداسازی بسیار اثرگذار می‌باشد. قطر حفره پایه‌های آلومینا بین ۵nm (γ -آلومینا) و ۲۰۰nm (α -آلومینا) می‌باشد، و قطر حفره استیل ضدزنگ بین ۰/۴-۰/۵ μm می‌باشد. شکل (۴-ا) یک عکس SEM (مقطع عرضی) از یک لایه زئولیت بر روی پایه متخلخل را نشان می‌دهد. از این نما، فقط کریستال‌های زئولیت بر روی سطح بالای پایه دیده می‌شود، اما کریستال‌های زئولیت نیز در حفرات پایه موجود می‌باشند. کریستال‌های بذردار گاهی اوقات به پایه اولیه اضافه می‌شوند تا شرایط کریستالیزاسیون و رشد زئولیت را فراهم نماید و کنترل رشد کریستال را بهبود بخشد (شکل ۴-ب) [۲۹].



شکل ۴- عکس SEM (مقطع عرضی) از یک غشای زئولیت غیر جهت‌دار B-ZSM-5 بر روی پایه متخلخل α -آلومینا با پوشش SiC (a)، و یک غشا جهت‌دار سیلیکات-۱ بر روی پایه متخلخل α -آلومینا با پوشش سیلیکا (b) [29].

۵- سنتز زئولیت

گوناگونی ساختار در زئولیت‌ها بسیار زیاد می‌باشد. بنابراین، شرایط سنتز برای اینکه چه ساختاری حاصل گردد، بسیار تعیین‌کننده است [۳۱]. سنتز زئولیت اصولاً بر اساس دو روش، که در ادامه توضیح داده شده است، انجام می‌شود.

۵-۱- سنتز فاز مایع^۳ (فرایند هیدروترمال)

در اکثر مقالات علمی زئولیت‌ها با روش سنتز هیدروترمال تهیه می‌شوند. سنتز هیدروترمال شامل دو روش: ۱- سنتز در محل^۴ و ۲- روش رشد بذردار^۵ می‌باشد [۳۲]. در روش اول سنتز هیدروترمال شامل

¹ Alumina

² Stainless Steel

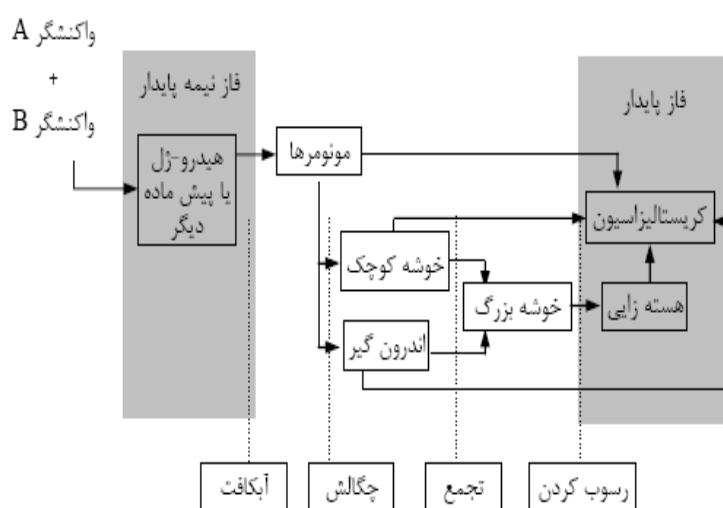
³ Liquid phase synthesis

⁴ in-situ

⁵ seeded grown

کریستالیزاسیون یک لایه زئولیت بر روی پایه متخلخل می‌باشد. این کریستالیزاسیون از ژلی که معمولاً شامل ترکیب آب، سیلیکای بی شکل، یک منبع برای اتم‌های ساختاری چهاروجهی به جز Si، یک عامل هدایت ساختاری (SDA)^۱ یا قالب^۲ آلی، و گاهی اوقات یک عامل معدنی ساز مانند NaOH است، صورت می‌پذیرد. این ژل در تماس با پایه در یک اتوکلاو قرار می‌گیرد. بسته به نوع زئولیت زمان، دما، و ترکیب ژل کریستالیزاسیون متفاوت است. به عنوان نمونه، می‌توان دمای ۱۸۰°C برای MFI و دمای ۹۰-۱۰۰°C برای تولید FAU یا LTA را ذکر نمود. همچنین نقش کاتیون‌های فلزی موجود در ساختار مهم می‌باشد. در کریستالیزاسیون در محل، کریستال‌های زئولیت بر روی سطح پایه هسته‌زایی و رشد می‌کنند. اما در بعضی موارد کریستال‌ها در توده محلول هسته‌زایی کرده، که مطلوب نمی‌باشد. این اتفاق بیشتر در ژل‌های رقیق رخ می‌دهد. با پیشرفت تکنیک‌های سنتز تولید زئولیت‌ها بدون مولکول قالب آلی صورت می‌پذیرد. زئولیت‌های نوع A معمولاً با همین روش تولید می‌شوند. استفاده از کریستال‌های بذردار به کریستالیزاسیون دو مرحله‌ای مربوط می‌شود. این تکنیک برای تهیه زئولیت‌های جهت‌دار^۳ نیز استفاده می‌شود. در این روش با همتراز کردن حفرات در جهت مورد نیاز، شار افزایش می‌یابد [۲۹]. حفرات معیوب بوجود آمده درون کریستالی یا همان حفرات غیر زئولیتی باعث کاهش کیفیت و انتخابگری زئولیت می‌گردد. برای رفع این عیب تاکنون تلاش‌های زیادی صورت گرفته است و همچنان ادامه دارد [۱۲، ۲۰، ۳۲، ۳۳].

شماتیکی از مراحل سنتز هیدروترمال زئولیت در شکل (۵) نشان داده شده است.



شکل ۵- شماتیکی از فرایند کریستالیزاسیون زئولیت [2]

۵-۲- انتقال فاز گاز^۴ (ژل خشک)

در روش انتقال فاز گاز یک ماده اولیه خشک^۵ که شامل SDA می‌باشد را بر روی سطح پایه توسط یک بخار اشباع ته‌نشین می‌کنند. در این روش ضخامت غشا توسط مقدار ماده اولیه به خوبی کنترل می‌شود، اگرچه کریستال‌های تولید شده به صورت تصادفی گسترش می‌یابند [۳۴].

پارامترهای متفاوتی از جمله: ترکیب محلول اولیه، pH، دما، زمان، و برخی فاکتورها مانند شرایط ماندگی و شدت همزدن و حتی مرتبه مخلوط شدن، نوع زئولیت را تعیین می‌کند. برای آشنایی دقیق‌تر با نحوه اثرگذاری این پارامترها می‌توانید به مراجع [۱۳، ۲۰، ۳۱] مراجعه نمایید.

¹ Structure-Directing Agent

² template

³ oriented

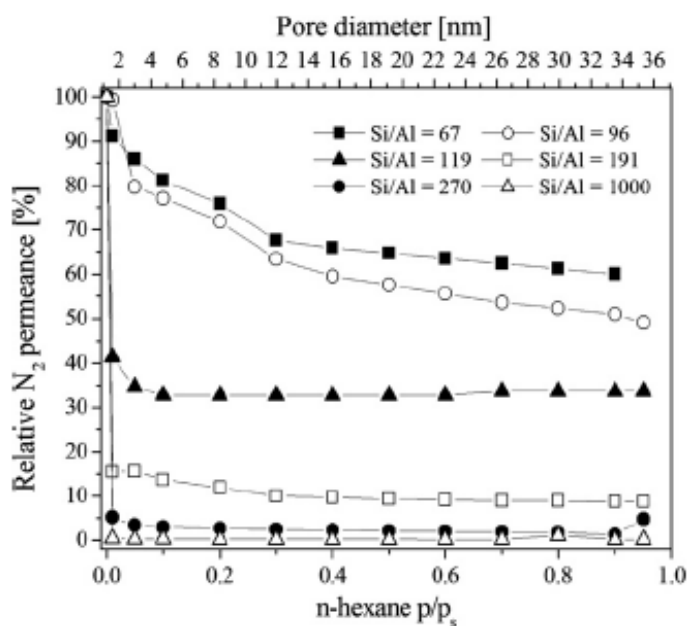
⁴ Vapor phase transportation

⁵ dry precursor

۶- روش‌های نوین سنتز

۶-۱- رشد درونی مواد محافظ^۱ (ISS)

با توجه به مطالعات بر روی تراوش‌پذیری سری‌های غشایی MFI با میزان AI متفاوت، انتقال نقص درون کریستالی به میزان AI مربوط می‌شود (شکل ۶) [۳۴]. کریستالیزاسیون لایه‌های باریک بدون نقص MFI شامل AI، به عنوان موضوع مهمی در مقالات اخیر مطرح شده است [۳۵، ۳۶]. یک خوراک شامل یک گاز غیرقابل چگالش بی‌اثر و یک گاز با قدرت جذب کم (N_2 ، He) به همراه یک بخار برای پرکردن حفرات عادی به درون غشا فرستاده می‌شود. بخار مذکور قدرت جذب بالایی دارد. به عنوان نمونه می‌توان از n-هگزان برای غشاهای آب‌گریز مانند سیلیکات-۱ یا آب برای غشاهای آب دوست مانند FAU یا LTA استفاده کرد. این بخار با افزایش نسبت فشار p/p_s با گاز بی‌اثر مخلوط می‌گردد. بخار حفرات عادی غشا را پر کرده و آنها را برای عبور گاز بی‌اثر مسدود می‌نماید. در نتیجه شار باقیمانده N_2 یا He نشان دهنده وجود حفرات معیوب غیرعادی در غشای ژئولیت با اندازه مزو یا ماکرو است. افزایش مشارکت AI در ساختار ژئولیت منجر به افزایش این حفرات معیوب و در نتیجه کاهش فاکتور جداسازی می‌گردد. غشای سیلیکات-۱ ($Si/Al \approx \infty$) در $p/p_s > 0.5$ شار باقیمانده نیتروژن قابل اندازه‌گیری ندارد و حداکثر فاکتور جداسازی را دارا می‌باشد.

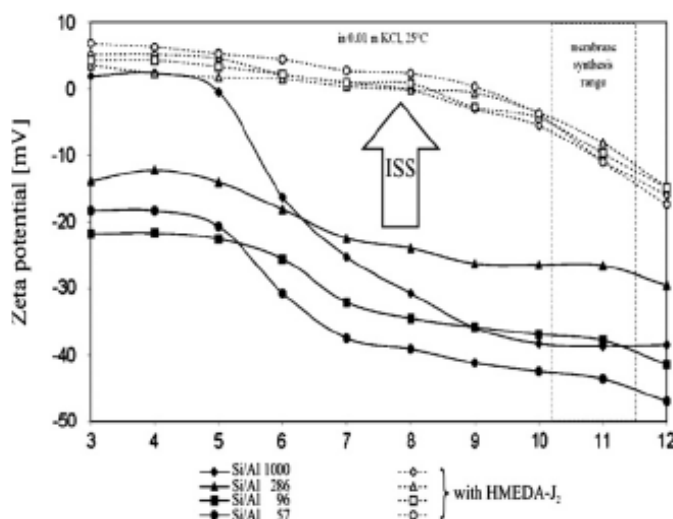


شکل ۶- خصوصیات غشاهای MFI با نسبت‌های مختلف Si/Al. نشان دهنده تراوش نیتروژن باقیمانده برای اندازه‌گیری افزایش عیوب با مقدار AI [34].

با توجه به نتایج آزمایشگاهی، افزایش مشارکت AI در ساختار با افزایش بارسطحی منفی کریستال ZSM-5 همراه است. این بار منفی موجود در ماده اولیه مانع تولید لایه غشایی پیوسته و گاز بندی^۲ شده در مقایسه با غشای سیلیکاتی بدون AI می‌شود. به همین دلیل با استفاده از ISS می‌توان این بار سطحی منفی موجود را جبران نمود (شکل ۷). ISS، مولکول‌های باردار مثبت کوچکی هستند که در حین سنتز غشا در محیط قلیایی پایداری و در نهایت با کلسینه شدن از ساختار غشاء خارج می‌شوند. در ارزیابی ISS مختلف، $HMEDA-J_2$ با غلظت $0.1m$ مطلوب‌ترین ISS شناخته شده است [۳۷].

^۱ intergrowth supporting substances

^۲ gas-tight



شکل ۷- Zeta پتانسیل (بار سطحی منفی) کریستال‌های معلق MFI با نسبت‌های Si/Al مختلف در دمای محیط. پس از افزودن هگزا متیل اتیلن دی-آمونیم دی-جدید (HMEDA-J₂) (۰/۰۱m) در الکترولیت به عنوان ISS، بار منفی کاهش می‌یابد [۳۷].

۶-۲- کریستالیزاسیون با گرمایش میکروویو

کریستالیزاسیون با مشارکت میکروویو یک ابزار کارآمد برای تولید مواد ژئولیتی مختلف در زمان کم می‌باشد. در اوایل ۱۹۹۰ تجارب خوبی در کریستالیزاسیون ژئولیت با استفاده از امواج میکروویو برای گرمایش اتوکلاو حاصل شده است. با این روش بطور شگفت‌انگیزی تک کریستال‌های بزرگی در زمان کوتاهی حاصل می‌گردند. اینطور بنظر می‌رسد که هیچگونه اثر ذاتی میکروویو بر کریستال که منجر به کاهش زمان کریستالیزاسیون شده، در مقایسه با گرمایش معمولی وجود نداشته باشد. بهرحال، اثرات دیگر میکروویو که از ورود سریع انرژی سرچشمه می‌گیرد، وجود دارد. این انرژی سیستم را سریعاً به دمای کریستالیزاسیون رسانده و مانع تشکیل سینتیکی هسته‌ها می‌گردد. علاوه بر این، بدلیل گرمایش تشدیدی مخلوط سنتز، بخش‌های سیلیکاتی در تعادل حرارتی سینتیکی نمی‌باشند. انتظار می‌رود در آینده با پیشرفت در این زمینه، از گرمایش میکروویو در سنتز غشاهای ژئولیتی بیشتر استفاده شود [۳۸].

۶-۳- غشاهای ژئولیتی جهت‌دار

برای کاربرد فیلم ژئولیت به عنوان غشای جداسازی، راکتور غشایی کاتالیستی، سنسور شیمیایی، الکتروُد، دستگاه ایتوالکتریک، ماده با ثابت دی‌الکتریکی کم، لایه عایق یا محافظ الکتریکی، ساختار ناهمسانگرد^۱ حفره‌ای اکثر ژئولیت‌ها، به کنترل جهت غشا نیاز دارد. دستیابی به جهت یابی حفرات در فیلم‌ها و غشاها یکی از موضوعات چالش برانگیز در علم مواد متخلخل می‌باشد. با مطالعه نفوذ ناهمسانگرد ساختار MFI، به نظر می‌رسد که تراوش از غشای MFI در جهت c، کمتر مورد توجه باشد. یک لایه MFI در جهت b، شار بالاتری دارد. با رشد فیلم ژئولیت از یک بذر منوالایه جهت دار با استفاده از روش رشد ثانویه، غشای نهایی می‌تواند با همان جهت لایه بذر اولیه تولید گردد. فیلم‌های MFI در جهت b، با رشد ثانویه لایه‌های بذر در جهت b، تحت شرایط هیدروترمال با استفاده از تریمر تتراپلی آمونیوم یدید به عنوان SDA، قابل تهیه می‌باشند. برای ترسیب^۲ بذرها در جهت b، پایه استیل ضدزنگ می‌بایست با استفاده از یک لایه سیلیکای مزومتخلخل متوسط صیقل داده شود. سپس منو لایه‌های بذر MFI بطور کووالانسی به لایه سیلیکا متصل می‌گردد [۳۹].

^۱ anisotropic
^۲ deposit

۷- کاربرد زئولیت‌ها در جداسازی

مطالعات اولیه بر روی جذب گازها و بخارات، به ۱۱۰۰ سال پیش از میلاد مسیح یعنی زمانی که گیدئون^۱ آزمایشاتی را بر روی پشم انجام داد، برمی‌گردد. پدیده جذب و دفع برگشت پذیر آب در کانی‌های زئولیت از سال‌ها پیش مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته بود. در سال ۱۸۴۰ دامور^۲ مشاهده کرد که زئولیت می‌تواند به طور برگشت پذیر و بدون هیچ‌گونه تغییر در ظاهر و مورفولوژی‌اش، آب را جذب و دفع نماید [۲۰]. جداسازی در زئولیت‌ها به دو بخش جداسازی مایعات و گازها تقسیم می‌گردد.

۷-۱- جداسازی گازها

زئولیت‌های سنتز شده پتانسیل بالایی در جداسازی مخلوط گازها دارند. اخیراً مطالعات و تحقیقات فراوانی بر روی آنها انجام گرفته است [۱۳-۱۰]. غشاهای زئولیتی با ترکیب اندازه حفره، انتخابگری شکلی، پایداری شیمیایی، حرارتی و مکانیکی بالا برای جداسازی بسیار مناسب هستند.

جداسازی فاز گاز غشاهای MFI (یا در کل غشاهای زئولیتی) را می‌توان با فاکتورهای زیر توصیف کرد:

- هنگامی که یک تفاوت آشکار در قطر سینتیکی گاز یا بخاری که تراوش^۳ می‌کند و غربال مولکولی رخ می‌دهد، وجود داشته باشد. به عنوان مثال می‌توان جداسازی مخلوط n-بوتان و i-بوتان را نام برد.
 - هنگامی که یکی از عناصر مخلوط بتواند بر روی دیواره حفرات جذب گردد. آنگاه می‌تواند انتخابگرانه انتقال یافته و غشا را برای سایر بخش‌های مخلوط مسدود گرداند. مانند جداسازی مخلوط‌های دی‌اکسید کربن/هیدروژن، n-بوتان/هیدروژن.
 - گاهی اوقات درجه جداسازی توسط ویژگی آب‌گریزی یا آب دوستی زئولیت و قطبیت مولکول‌ها تعیین می‌گردد. مانند ویژگی آب‌گریزی سیلیکات، که برای جداسازی مخلوط‌های آب/اتانول و استون/آب استفاده می‌شود [۲۶].
- در ادامه چند نمونه از جداسازی گازها توضیح داده شده است.

۷-۱-۱- جداسازی هیدروژن

در میان غشاهای میکرومتخلخل، غشاهای اکسید فلزی، و غشاهای زئولیتی، به خصوص زئولیت MFI برای جداسازی هیدروژن مورد استفاده قرار می‌گیرد. غشای مورد نظر باید دارای حفره‌ای با قطری بزرگتر از قطر سینتیکی H₂ که حدوداً ۰/۲۹nm است، و کوچکتر از قطر سینتیکی مولکولی که H₂ می‌خواهد از آن جدا شود، باشد. معمولاً غشاهای میکرومتخلخل بر پایه اکسیدهای فلزی SiO₂، TiO₂، ZrO₂ پایداری حرارتی بسیار محدودی در مقایسه با غشاهای زئولیتی دارند. نتیجه جداسازی بر مبنای اثر متقابل جذب سطحی و نفوذ مخلوط می‌باشد. به عنوان مثال، فاکتور جداسازی (α) H₂ از i-بوتان از حدود ۱/۵ ≈ α در دمای اتاق به ۷۰ ≈ α در ۵۰۰°C افزایش می‌یابد. زیرا هم H₂ و هم i-بوتان می‌توانند از حفرات ۰/۵۵nm غشای سیلیکات-۱ به دلیلی قطر کوچکترشان (۰/۲۹nm و ۰/۵۰nm) عبور کنند. در دمای پایین، اساساً i-بوتان در حفرات سیلیکات-۱ جذب شده و مانع نفوذ H₂ سیار که بندرت جذب شده، می‌گردد. با افزایش دما i-بوتان کمتری جذب گردیده و H₂ می‌تواند در فضای آزاد ایجاد شده، نفوذ کند. بهر حال، اگر بتوان غشاهای زئولیتی SiO₂ با اندازه حفره حدود ۰/۳nm برای غربال مولکولی تهیه نمود، آنگاه غشاهای زئولیتی ابزار مهمی برای جداسازی هیدروژن محسوب می‌گردند [۴۱، ۴۰].

علاوه بر غشاهای MFI (سیلیکات-۱)، اخیراً در مقالات، غشاهای DDR نیز برای جداسازی H₂ بررسی شده است. شکل (۸-۸) تراوش هیدروژن، هلیوم، منوکسید کربن، دی‌اکسید کربن و SF₆ را از طریق غشای سیلیکات-۱ در محدوده وسیع دمایی نشان می‌دهد. قطر سینتیکی عناصر (He(2.6Å) < H₂(2.89Å) < CO₂(3.3 Å) < CO(3.76Å) < SF₆(5.5Å)

¹ High-Silica

² Damour

³ permeance

افزایش می‌یابد. همانگونه که نشان داده شده است، SF₆ حداقل تراوش گازی با انرژی اکتیواسیون بیشتر از صفر را دارد. در دمای اتاق، گزینش‌پذیری تراوشی^۱ H₂/SF₆ ۹۰ می‌باشد، که از انتخابگری نادن^۲ (۸/۵) بسیار بزرگتر می‌باشد. شکل (۸-b) تراوش گازها را از طریق غشای زئولیتی DDR نشان می‌دهد. تراوش دی‌اکسیدکربن با افزایش دما شدیداً کاهش یافته و توسط زئولیت DDR به خوبی جذب می‌گردد. دلیل این کاهش تراوش با افزایش دما، کاهش ثابت جذب سطحی تعادلی با افزایش دما می‌باشد. برخلاف سیلیکات-۱ تراوش هیدروژن و هلیوم در غشای DDR با افزایش دما، افزایش می‌یابد و این نشان دهنده انرژی اکتیواسیون بزرگی می‌باشد. بنابراین، نفوذ هیدروژن و هلیوم در زئولیت DDR انرژی اکتیواسیون بزرگتری نسبت به سیلیکات دارد. در دمای بالا (۳۰۰°C) و برای مولکول‌های گازی کوچک، اثرات جذب سطحی قابل صرف نظر بوده و تراوش آن توسط نفوذ اندازه‌گیری می‌شود. برای غشای سیلیکات، تراوش با افزایش دما کاهش یافته و میزان آن با توجه به وزن مولکولی، نه قطر سینتیکی، مولکول‌ها تعیین می‌گردد. نفوذ مولکول‌ها در زئولیت حفره کوچک DDR و غشای سیلیکا فرایندهای فعال سازی را نشان می‌دهد، که با افزایش اندازه مولکول‌ها، تراوش کاهش می‌یابد [۴۲].

۷-۱-۲- جداسازی دی‌اکسیدکربن

غشاهای پلیمری برای خالص سازی گاز طبیعی (جداسازی CO₂, H₂O, H₂S) استفاده می‌شدند. این غشاهای کارایی بالایی در جداسازی CO₂/CH₄ دارند، اما بدلیل نفوذ و انتخابگری کم و همچنین اندازه مشابه CH₄, CO₂ و N₂ (۰/۳۶، ۰/۳۸، ۰/۳۳nm) عملکرد پایینی در جداسازی CO₂/N₂ دارند. غشاهای زئولیتی نتایج خوبی در جداسازی CO₂ از CH₄ و N₂ نشان داده‌اند [۱۱-۱۳]. انتخابگری حدود ۱۰ برای غشای سیلیکات-۱ در دمای ۱۲۰°C بدست آمده است. CO₂ گشتاور چهارقطبی الکترواستاتیکی قوی‌تری نسبت به N₂ دارد. به همین دلیل در مخلوط CO₂/N₂، ترجیحاً CO₂ جذب غشا می‌گردد. یکی از مشکلات، جداسازی CO₂ از N₂ در گاز خروجی از دودکش‌ها، بدلیل فشار بالا گاز خروجی می‌باشد. حداکثر فاکتور جداسازی مخلوط (α) = ۱۲-۱۳ (CO₂/N₂) در فشار بین ۶-۱۶ bar بدست آمده است. انتخابگری CO₂/N₂ به ۱- نوع پایه و ۲- اصلاح ساختاری MFI بستگی دارد. Boron-ZSM-5 انتخابگری بالاتری از Na-ZSM-5 برای CO₂ دارد، که نشان دهنده مکانیزم جذب عناصر الکتروستاتیک می‌باشد. نسبت تراوش CO₂/H₂ برای غشای MFI با کاهش نسبت Si/Al، توسط تعویض یونی Ba²⁺ با نیترات کلسیم افزایش می‌یابد [۴۳].

۷-۲- جداسازی مایعات

اولین کاربرد صنعتی غشاهای زئولیت در آب زدایی مخلوط i-پروپانول و اتانول توسط غشاهای LTA صورت گرفته است [۳۴]. در ادامه چند نمونه از جداسازی مایعات توسط زئولیت‌ها آورده شده است.

۷-۲-۱- جداسازی آب

برای مخلوط بنزین میزان آب اتانول (EtOH) می‌بایست تا ۲۰۰۰ ppm کاهش یابد، برای تولید اتیل بوتیل اتر نوع سوم (ETBE) میزان آب (بیو) اتانول می‌بایست کمتر از ۵۰۰ ppm باشد. غشای زئولیتی آب دوست LTA در جداسازی آب از محلول آلی توسط تراوش بخار و تراوش تبخیری^۳، بسیار انتخابگر بوده و در نتیجه، می‌تواند برای تهیه اتانول بدون آب استفاده گردد. غشاهای LTA توسط موسسه تحقیقاتی نانوتکنولوژی بوسان (BNRI) تولید و توسعه یافته‌اند. غشای آب دوست LTA برای نه‌زدایی^۴ در صنعت استفاده می‌شوند. شار آب اندازه‌گیری شده در عملیات تراوش تبخیری برای محلول اتانول ۹۰٪ وزنی در ۷۵°C حدود ۷ kg/m²h با فاکتور جداسازی (آب/اتانول) ≈ ۱۰۰۰ می‌باشد [۳۴].

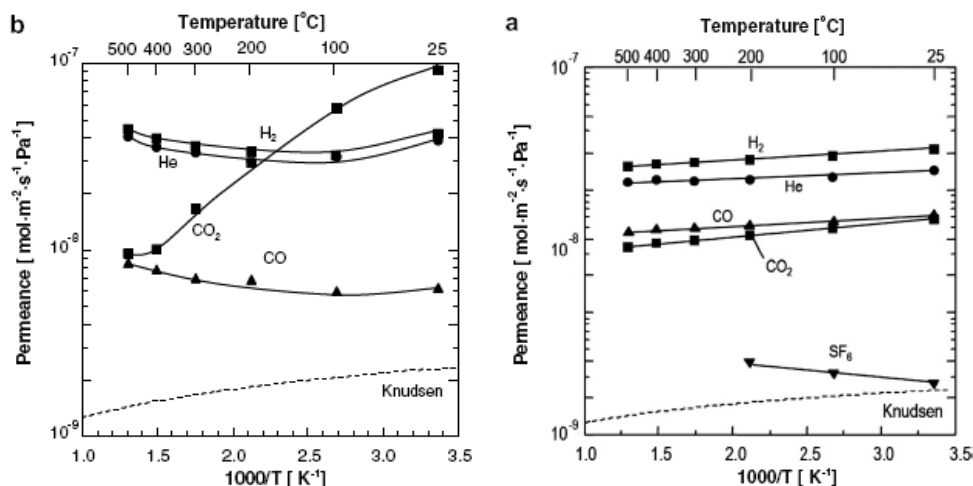
¹ permselectivity

² Knudsen

³ pervaporation

⁴ de-hydration





شکل ۸- تراوش گازهای خالص برای غشای سیلیکات-۱ (a) و برای غشای زئولیتی DDR (b) [41].

۷-۲-۲- جداسازی p-زایلن

جداسازی ایزومرهای زایلن توسط تبلور جز به جز، جذب سطحی یا تقطیر مصرف انرژی بالایی داشته و به همین دلیل با غشاهای جداسازی جایگزین می‌گردد. با افزودن یک قالب آلی مانند تترااتیل- یا تتراپروپیل- آمونیوم برمید به محلول سنتز غشای سیلیکا، اندازه معمول حفره غشا از ۰/۳-۰/۴nm به ۰/۵-۰/۶nm تغییر می‌یابد. این غشاهای سیلیکا دارای گزینش‌پذیری تراوشی ایده‌آلی برای جداسازی مخلوط o-p-زایلن در حدود ۱۰-۲۰ می‌باشند. یک غشای کریستالی سیلیکات-۱ با اندازه حفره ۰/۵۵nm برای جداسازی p-زایلن (قطر سینتیکی ۰/۵۸nm) از o- و m-زایلن (قطر سینتیکی ۰/۶۸nm) بسیار مناسب بوده و پایداری بیشتری نسبت به سیلیکا دارد [۳۴].

۷-۲-۳- جداسازی الکل

چندین نوع از غشاهای آب دوست مانند LTA و FAU می‌توانند برای استخراج آب استفاده گردند. همان غشاهای می‌توانند برای جداسازی الکل‌های با قطبیت بیشتر از الکل‌های قطبیت کمتر یا از نوع معدنی آنها استفاده گردند. نتایج قابل قبولی در جداسازی الکل‌ها با استفاده از غشا FAU حاصل گردیده است. در تراوش تبخیری مخلوط ۱۰٪ متانول / ۹۰٪ MTBE در دمای ۵۰°C فاکتور جداسازی بیشتر از ۱۰۰۰۰ و شار متانول حدود ۱/۵kg/m².h مشخص گردیده است. غشاهای آب گریز دیگری مانند MFI نیز در جداسازی الکل‌ها نیز استفاده می‌شوند. شار نمونه این غشا حدود ۱kg/m².h است که محصول ۸۵٪ وزنی اتانول از یک خوراک با ۸٪ وزنی اتانول با فاکتور جداسازی ۵۷ را تولید می‌کند. با بهینه کردن ساختار پایه، کاهش ضخامت غشا و افزایش نسبت Si/Al غشای MFI می‌توان شار اتانول را افزایش داد. با تغییر لایه رویی پایه از لایه فیلتراسیون γ-آلومینا ۵nm به یک لایه میکروفیلتراسیون α-آلومینا ۲۵۰nm، شار غنی از اتانول (بین ۷۰ تا ۸۰٪ وزنی اتانول) می‌تواند از ۰/۸ به ۱/۴kg/m².h افزایش یابد. اخیراً غشا TS-1 در جداسازی اتانول مورد بررسی قرار گرفته و در تست تراوش تبخیری آن برای خوراک شامل ۵٪ وزنی اتانول/آب، فاکتور جداسازی مخلوط ۱۲۷ و شار کلی ۰/۷۷kg/m².h حاصل شده است [۳۴].

۸- کاربردهای جدید غشای زئولیتی

۸-۱- راکتورهای غشایی

مثال‌هایی زیادی برای کاربرد غشاهای زئولیتی در افزایش راندمان یک واکنش شیمیایی وجود دارد، مانند هیدروژن زدایی^۱، اکسیداسیون جزئی و ایزومریزاسیون. کاربرد غشای زئولیتی در راکتورها، برای افزایش درصد

^۱ De-hydrogenation

تبدیل با جابجایی تعادلی یا حذف انتخابگرانه بازدارنده‌های سرعت واکنش، می‌باشد. بدلیل ویژگی غربال مولکولی غشاهای ژئولیتی، آنها را "راکتور استخراج کننده غشایی" می‌نامند. حذف مولکول‌های کوچک محصول مانند هیدروژن یا آب، تحت شرایط سینتیکی واکنش تعادلی، باعث افزایش تبدیل و راندمان نه‌زدایی و هیدروژن‌زدایی می‌شود. فیلم‌های ژئولیتی می‌توانند انتخابگری یک واکنش را افزایش دهند، مانند پوشش انتخابگر کاتالیست CO/SiO_2 توسط پوسته H-ZSM-5، که موجب افزایش انتخابگری برای i-پارافین‌های متوسط و تحت فشار قرار دادن تشکیل هیدروکربن‌های زنجیره بلند در فرایندهای فیشر-ترپش می‌گردد [۳۴].

۸-۲- راکتورهای میکرو غشایی

ترکیب مفاهیم راکتور غشایی و مینیاتورسازی فرایند، روش‌های جدیدی برای سنتز شیمیایی فراهم ساخته که سنتز را بسیار کارآمدتر، شفاف‌تر و ایمن‌تر می‌گرداند. انتظار می‌رود که این سیستم‌های شیمیایی هوشمند میکرو غشایی به یک تشخیص توزیع شده، بر روی سایت و شبکه محصولات مورد نیاز با ارزش افزوده بالا دست یابند. این پیشرفت منجر به تشکیل کارخانجات مینیاتوری و میکرو داروخانه‌ها می‌گردد [۴۴، ۴۵].

۸-۳- فیلم‌های ژئولیتی چند کاره

علاوه بر کاربرد ژئولیت‌ها به عنوان غشای جداسازی و راکتورهای غشایی کاتالیستی، لایه‌های ژئولیت می‌توانند به عنوان یک فیلم چندکاره در سنسورهای شیمیایی، الکترودها، دستگاه اپتوالکترونیک یا مواد با ثابت دی‌الکتریک کم، لایه‌های عایق یا محافظ، پوشش‌های مقاوم به خوردگی، پوشش‌های ضد میکروبی آب دوست یا ژئولیت سولفونه BEA برای غشاهای تعویض پروتونی، عمل نمایند. با استفاده از روش تبدیل ژل خشک به عنوان یک روش جایگزین برای کریستالیزاسیون یک لایه ژئولیت در فاز مایع، می‌توان یک ژل سیلیکات (آلومینا) را به لایه ژئولیت در حضور بخارها تبدیل نمود. فاز بخار می‌تواند تنها بخار آب یا مخلوطی از بخار آب و SDA، مانند TPAOH باشد [۳۴].

۸-۴- غشاهای شبکه مختلط^۱

بلافاصله بعد از اولین تولید ژئولیت سنتز شده، ایده مشارکت کریستال‌های ژئولیت به عنوان اصلاح کننده ماتریس‌های پلیمری ایجاد شد. غشاهای ماتریسی مختلط سیستم‌های مورد توجه برای ارتقاء ماتریس میزبان بودند. در حال حاضر به نظر می‌رسد که غشاهای پلیمری به یک حد در بهینه سازی بین انتخابگری و تراوش‌پذیری رسیده‌اند. بنابراین، تلاش‌های تحقیقاتی بر روی غشاهای ماتریسی مختلط انجام می‌شود که شامل بخش‌های متخلخل (نانو) در ماتریس‌های پلیمری می‌باشد [۳۴].

۹- نتیجه‌گیری و چشم‌انداز

با توجه به انواع ژئولیت‌ها، در دسترس بودن مواد اولیه مورد نیاز، انتخابگری بالا، جداسازی مولکول‌ها براساس اندازه، مقاومت مطلوب در برابر دما و فشار و همچنین قابلیت بالقوه در جداسازی، استفاده از غشاهای ژئولیتی در فرایند جداسازی، جایگزین مناسبی برای روش‌های جداسازی مرسوم محسوب می‌شود. مهمترین مشخصه‌های فیزیکی یک ژئولیت، توزیع اندازه حفره‌ها و اندازه متوسط آنها، تخلخل و مورفولوژی آن است، که از آزمایشات ساده و همینطور از طریق تصاویر میکروسکوپ الکترونی قابل دستیابی می‌باشند. ژئولیت‌های طبیعی بندرت خالص می‌باشد و در درجات مختلف با سایر کانی‌ها مخلوط‌اند. به همین دلیل ژئولیت‌های طبیعی برای بسیاری کاربردهای صنعتی، که یکنواختی و خلوص مورد نیاز می‌باشد، نامناسب

^۱ mixed matrix membrane



است. سنتز می‌تواند ژئولیت را در فاز خالص و یکنواخت تولید کند. با در نظر گرفتن مزایا و راندمان بسیار بالای جداسازی توسط این ژئولیت‌ها و در دسترس بودن تجهیزات مورد نیاز برای تولید آنها، می‌توان گفت این غشاها به خوبی مستعد صنعتی شدن هستند.

با وجود اینکه ۲۵ سال از توجه مراکز تحقیقاتی به غشاهای ژئولیتی می‌گذرد، اما تنها تعداد کمی واحد آزمایشی صنعتی وجود دارد. بهر حال، زمینه اصلی کاربرد غشای ژئولیتی، جداسازی انتخابگرانه بر اساس شکل و اندازه مولکول‌ها می‌باشد. با پیشرفت اخیر در ابزار آنالیز قدرتمند مانند میکروسکوپ لیزری هم کانون، بنظر می‌رسد که کریستالیزاسیون لایه‌های ژئولیتی جهت‌دار بر روی پایه‌ها، کاربرد مناسب گرمایش میکروویو و تولید انبوه و صنعتی غشاهای ژئولیتی می‌تواند صورت پذیرد. اگرچه مشکل کاهش هزینه‌های پایه‌های نامتقارن چند لایه هنوز نیاز به تحقیقات و بررسی بیشتری دارد.

انتظار می‌رود که پیشرفت قابل توجهی در لایه‌های ژئولیتی پایه دار باریک (حدود $1\mu\text{m}$) بر روی حامل‌های متنوعی مانند لوله‌های موئین، الیاف، لوله‌ها یا ستون‌های سنگی صورت پذیرد. لایه‌های ژئولیتی جهت‌دار، غشاهای با شار بالا را فراهم خواهند کرد. سنتز بدون مولکول قالب، فشار حرارتی در حذف قالب اکسایشی را کاهش خواهد داد. رشد ثانویه یک پایه بذردار بسیار در مقالات تاکید و پیشنهاد شده است و همچنین روشی برای تولید لایه‌های چندکاره می‌باشد. حلقه‌های ۶ عضوی مانند SOD (اندازه حفره 0.28nm) و غشاهای ژئولیتی با حلقه‌های ۸ عضوی مانند CHA (0.34nm) و DDR (0.44) برای جداسازی مولکول‌های کوچک مانند آب و هیدروژن مناسب می‌باشند.

مراجع

1. J. Čejka, H. V. Bakkum, A. Corma, "Introduction to zeolite science and practice", ELSEVIER, (2007), 103.
2. S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta; "Handbook of zeolite science and technology", Marcel Dekker, INC., (2003), Chap1.
3. K. Sahnner, G. Hagen, D. Schonauer, S. Reib, R. Moos, "Zeolite-versatile material for gas sensors", Solid State Ionics, 179, (2008), 2416.
4. J. Caro, M. Noack, P. Kolsch, R. Schafer, "Zeolite membrane- state of their development and perspective", Microporous and Mesoporous Materials, 38, (2000), 3.
5. Schubert, U. (Ulrich), "Synthesis of Inorganic material", Wiley-VCH, (2005), 330.
6. J. Hagen, "Industrial catalysis", Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, (2006), 212.
7. M. Yu, J. C. Wyss, R. D. Noble, J. L. Falconer, "2,2-Dimethylbutane adsorption and diffusion in MFI zeolite", Microporous and mesoporous Materials, 111, (2008), 24.
8. E. Piera, A. Giroir-Fendler, J. A. Dalmon, "Separation of alcohols and alcohols/O₂ mixtures using zeolite MFI membranes", Journal of membrane science, 142, (1998), 97.
9. K. Wegner, J. Dong, Y. S. Lin, "Polycrystalline MFI zeolite membrane: Xylene pervaporation and its implication on membrane microstructure", Journal of membrane science, 158, (1999), 17.
10. M. Arruebo, J. Coronas, M. Menendez, J. Santamaria, "Separation of hydrocarbons from natural gas using silicate membrane", separation and Purification Technology, 25, (2001), 275.
11. D. W. Shin, S. H. Hyun, C. H. Cho, "Synthesis and CO₂/N₂ gas permeation characteristics of ZSM-5 zeolite membranes", Microporous and Mesoporous Materials, 85, (2005), 313.
12. F. Bonhomme, M. E. Welk, T. M. Nenoff, "CO₂ selectivity and lifetimes of high silica ZSM-5 membranes", Microporous and Mesoporous Materials, 66, (2003), 181.
13. J. C. Poshusta, R. D. Noble, J. L. Falconer, "Temperature and pressure effects on CO₂ and CH₄ permeation through MFI zeolite membrane" Journal of membrane science, 160, (1999), 115.
14. M. P. Bernal, J. Coronas, M. Menendez, J. Santamaria, "Separation of CO₂/N₂ mixtures using MFI-type zeolite membrane", AIChE Journal, 50, (2004), 127.
15. J. N. Armor, "Application of catalytic inorganic membrane reactors to refinery products", Journal of Membrane Science, 147, (1998), 217.
16. A. J. Burggroof, "Fundamental of inorganic membrane science and technology", (2004), 313.
17. Z. P. Vroon, K. Keizer, "Preparation and characterization of thin zeolite MFI membrane on porous support", Journal of membrane Science, 149, (1998), 65.
18. R. Lai, Y. Yan, G. R. Gavalas, "Growth of ZSM-5 films on alumina and other surfaces" Microporous and Mesoporous Materials, 37, (2000), 9.



19. G. Xomeritakis, S. Nari, M. Tsapatsis, "Transport properties of alumina-supported MFI membranes made by secondary (seeded) growth", *Microporous and Mesoporous Materials*, 38, (2000), 61.
20. R. Lai, G. R. Gavalas, "ZSM-5 membrane synthesis with organic-free mixtures", *Microporous and Mesoporous Materials*, 39, (2000), 239.
21. M. L. Gualtieri, "Synthesis of MFI films on α -alumina at neutral pH", *Microporous and mesoporous Materials*, 117, (2009), 508.
22. J. B. Lee, H. H. Funke, R. D. Noble, J. L. Falconer, "High selective in defective MFI membranes", *Journal of membrane science*, 321, (2008), 309.
23. J. Dong, Y.S. Lin, M. Z. C. Hu, "Template-removal-associated microstructural development of porous- ceramic- supported MFI zeolite membranes", *Microporous and mesoporous Materials*, 34, (2000), 241.
24. A. J. Burggraaf, "Single gas permeance of thin zeolite (MFI) membranes: theory and analysis of experimental observations", *Journal of membrane science*, 155, (1999), 45.
25. K. Keizer, A. J. Burggraaf, Z. A. E. P. Vroon, H. Verweij, "Two component permeation through thin zeolite MFI membrane", *Journal of membrane science*, 147, (1998), 159.
26. A. J. Burggraaf, Z. A. E. P. Vroon, K. Keizer, H. Verweij, "Permeation of single gases in thin zeolite MFI membrane", *Journal of membrane science*, 144, (1998), 77.
27. M. Lassinantti, F. Jareman, J. Hedlund, "Preparation and evaluation of thin ZSM-5 membranes synthesized in the absence of organic template molecules", *Catalysis Today*, 67, (2001), 109.
28. Y. Li, M. Pera-Titus, G. Xiong, W. Yang, E. Landrison, S. Miachon, "Nanocomposite MFI-alumina membrane via pore-plugging synthesis: Genesis of the zeolite material", *Journal of Membrane Science*, 325, (2008), 973.
29. T. C. Bowen, R. D. Noble, J. L. Falconer, "Fundamentals and application of pervaporation through zeolite membrane", *Journal of Membrane Science*, 245, (2004), 1.
30. J. G. Martínez, D. C. Amorós, A. L. Solano, Y. S. Lin, "Synthesis and characterization of MFI-zeolites supported on carbon materials", *Microporous and Mesoporous Materials*, 42, (2001), 255.
31. W. C. Wong, L. T. Y. Au, C. T. Ariso, "Effect of synthesis parameters on the zeolite membrane growth", *Journal of membrane science*, 191, (2001), 141.
32. Y. S. Lin, "Microporous and dense inorganic membranes: current status and prospective", *Separation and Purification Technology*, 25, (2001), 39.
33. H. Chon, S. E. Park, "Recent advance and new horizons in zeolite science and technology", Elsevier Science, (1996).
34. J. Caro, M. Noack, "Zeolite membrane-Recent development and progress", *Microporous and Mesoporous Materials*, 115, (2008), 215.
35. M. Noack, P. Kölsch, V. Seefeld, P. Toussaint, G. Georgi, J. Caro, "Influence of the Si/Al-ratio on the permeation properties of MFI membrane", *Microporous and Mesoporous Material*, 79, (2005), 329.
36. M. Noack, G. T. P. Mabande, J. Caro, G. Georgi, W. Schwieger, P. Kölsch, A. Avhale, "Influence of Si/Al ratio, pre-treatment and measurement conditions on permeation properties of MFI membranes on metallic and ceramic supports", *Microporous and Mesoporous Material*, 82, (2005), 147.
37. M. Noack, P. Kölsch, A. Dittmar, M. Stöhr, G. Georgi, R. Eckelt, J. Caro, "Effect of crystal intergrowth supporting substances (ISS) on the permeation properties of MFI membranes with enhanced Al-content", *Microporous and Mesoporous Material*, 97, (2006), 88.
38. K. Weh, M. Noack, I. Sieber, J. Caro, "Permeation of single gases and gas mixtures through faujasite-type molecular sieve membranes", *Microporous and Mesoporous Material*, 54, (2002), 27.
39. S. Aguado, E. E. McLeary, A. Nijmeijer, M. Luiten, J. C. Jansen, F. Kapteijn, "b-Oriented MFI membranes prepared from porous silica coatings", *Microporous and Mesoporous Material*, 326, (2008), 12.
40. U. Illgen, R. Schäfer, M. Noack, P. Kölsch, A. Kühnle, J. Caro, "Membrane supported catalytic dehydrogenation of iso-butane using an MFI zeolite membrane reactor", *Catalysis Communications*, 2, (2001), 339.
41. B. Chommeloux, S. Cimaomo, E. Jolimaitre, D. Uzio, P. Magnoux, J. Sanchez, "New membrane for use as hydrogen distributor for hydrocarbon selective hydrogenation", *Microporous and mesoporous Materials*, 109, (2008), 28.
42. Y. S. Lin, M. Kanezashi, "Gas permeation and diffusion in small and intermediate pore zeolite membranes", *Studies in Surface Science and Catalysis*, 170, (2007), 847.
43. J. Lindmark, J. Hedlund, "Separation of CO₂ and H₂ with modified MFI membranes", *Studies in Surface Science and Catalysis*, 170, (2007), 975.
44. Y. L. A. Leung, K. L. Yeung, "Microfabricated ZSM-5 zeolite micromembranes", *Chemical Engineering Science*, 59, (2004), 4809.
45. A. Y. L. Leung, K. L. Yeung, "Microfabricated zeolite micromembranes", *Studies in Surface Science and Catalysis*, 154, (2004), 671.



فرآوری شیشه بر پایه $\text{SiO}_2\text{-CaO-SrO}$ به روش سل-ژل و بررسی زیست فعالی این شیشه

سارا شهرابی^۱، سعید حصارکی^۲، محمدرضا واعظی^۲، زهره همبرد^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، پژوهشگاه مواد و انرژی

^۲ استادیار پژوهشگاه مواد و انرژی

^۳ هیأت علمی پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

Shahrabi_s@merc.ac.ir

چکیده: شیشه‌های زیست فعال موادی هستند که امکان تشکیل آپاتیت بیو میمیتیک نانو ساختار روی سطح آن‌ها وجود دارد. پژوهش‌ها نشان داده است استفاده از یون‌هایی مانند استرانسیم در ترکیب آپاتیت و سایر بیو سرامیک‌ها باعث افزایش سرعت بازسازی بافت استخوانی آسیب دیده می‌شود. در این پژوهش زیست فعالی شیشه‌ی تهیه شده بر پایه‌ی سیستم $\text{SiO}_2\text{-CaO-SrO}$ مورد بررسی قرار گرفت. شیشه مذکور توسط روش سل-ژل فرآوری شد. شیشه‌ی فرآوری شده به شکل قرص‌هایی با وزن یکسان برای مدت زمان‌های مشخص درون محلول مشابه بدن (SBF) قرار داده شد. بررسی‌های FTIR ، XRD و SEM بر روی قرص‌ها قبل و بعد از غوطه‌وری درون SBF انجام گرفت. به منظور بررسی میزان رهاش یون‌ها از شیشه درون محلول SBF، مقدار معینی از این محلول در روزهای مشخص برداشت شده و غلظت یون‌های کلسیم، سیلیسیم و استرانسیم با آزمون ICP اندازه‌گیری شد. همچنین به منظور بررسی ویژگی‌های بیولوژیکی شیشه، سلول‌های استخوانی موش بر روی سطح شیشه کشت شده، برای بررسی تکثیر سلولی از آزمون MTT و برای بررسی مورفولوژی سلول‌های چسبیده روی سطح از میکروسکوپ الکترون روبشی SEM استفاده شد. نتیجه‌ی آزمون XRD قبل از غوطه‌وری یک ماده‌ی آمورف را نشان داد. پس از انجام مراحل غوطه‌وری، الگوی پراش پرتو ایکس حضور فاز آپاتیت با بلورینگی کم را به صورت یک پیک پهن نشان داد که شدت آن با افزایش زمان غوطه‌وری درون محلول SBF افزایش می‌یافت. در الگوی FTIR پس از انجام غوطه‌وری، پیک جذب پرتو مادون قرمز در طول موج‌های مربوط به فسفات و کربنات ظاهر شد که نشان‌دهنده‌ی تشکیل فاز آپاتیت کربناتی بر روی سطح شیشه بود. تصاویر SEM نشان داد فاز آپاتیت تشکیل شده روی سطح شیشه دارای مورفولوژی کروی می‌باشد که قطر کره‌های تشکیل شده کمتر از ۱۰۰ نانومتر بود. نتایج آزمون MTT تکثیر سلول‌های استخوانی روی سطح شیشه با گذشت زمان را نشان دادند. عکس SEM تهیه شده بعد از کشت سلول نشان داد که سلول استخوانی روی سطح به خوبی چسبیده و با کریستال‌های سوزنی شکل روی سطح درگیر شده است. نتایج این پژوهش نشان دادند که شیشه‌ی $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ تهیه شده به روش سل-ژل، زیست فعال بوده و مستعد تشکیل فاز هیدروکسی آپاتیت نانو ساختار بر روی سطح شیشه می‌باشد و در عین حال توانایی تکثیر و رشد سلول را داراست.

کلمات کلیدی: شیشه زیست فعال، سل-ژل، استرانسیم، هیدروکسی آپاتیت نانو ساختار.

۱- مقدمه

شیشه‌های بایو اکتیو موادی زیست سازگار هستند که به هنگام قرار گرفتن در بدن، طی واکنش‌های سطحی با محیط فیزیولوژیک، با بافت بدن پیوند مناسبی برقرار می‌کنند [۱]. شیشه‌های زیست فعال را می‌توان جهت ترمیم و دوباره سازی بافت‌های آسیب دیده به خصوص بافت‌های سخت استفاده کرد [۲]. فرآوری شیشه‌های بایواکتیو از دو طریق ممکن است: روش ذوب و روش سل-ژل. شیشه‌های تهیه شده به روش سل-ژل از اوایل دهه‌ی ۱۹۹۰، به واسطه‌ی تحقیقات لی و همکارانش پا به عرصه‌ی ظهور نهادند [۳ و ۴]. مزیت این



شیشه‌ها در امکان کنترل بهتر ترکیب و سطح ویژه‌ی بالاتر آن‌ها نسبت به شیشه‌های ذوبی است که این امر منجر به زیست فعالی بیشتر این شیشه‌ها نسبت به شیشه‌های ذوبی می‌شود. در ضمن شیشه‌های تهیه شده با روش سل-ژل امکان تشکیل آپاتیت داخل ماده را فراهم می‌کنند و در نتیجه پس از مدت کوتاهی شیشه قسمت غیر قابل تشخیصی از بافت استخوان می‌شود [۵]. در حالی که در شیشه‌های ذوبی ذرات شیشه همچنان در بافت باقی می‌مانند [۷]. استرانسیم یونی است که باعث افزایش سرعت رشد استخوان و کاهش سرعت پوکی آن می‌شود [۸و۹]. مزایای حضور این یون در فرآیند ساخت استخوان گزارش شده است [۱۰و۱۱]. این یون فعالیت سلول‌های استخوانی را افزایش داده و به عنوان محرک رشد سلول‌های بافت استخوان ایفای نقش می‌کند [۱۲]. در این پژوهش، به ساخت شیشه‌ی حاوی یون استرانسیم از طریق فرآیند سل-ژل و بررسی زیست فعالی و زیست سازگاری آن پرداخته شده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

الف- فرآوری و ارزیابی خواص پودر

برای تهیه شیشه با فرمول $70\text{SiO}_2-25\text{CaO}-5\text{SrO}$ ، مواد اولیه تترا اتیل اورتو سیلیکات (Merck 800658)، کلسیم نیتрат تتراهیدرات (Merck 102123) و استرانسیم نیترات تتراهیدرات (MERCK 107871) در حضور اسید نیتریک ۱ مولار (Merck 101518) به عنوان کاتالیزور مخلوط شدند. سل شفاف سپس برای تبدیل به ژل درون ظرف تفلون ریخته شد. فرایند ژلاسیون در دمای اتاق ظرف مدت سه روز انجام شد. پس از آن، ژل حاصل به منظور پیرسازی و خشک کردن، به مدت ۷۲ ساعت در دمای 70°C و ۴۸ ساعت در دمای 120°C درون خشک کن نگهداری شد. پس از این مرحله ژل خشک شده برای تعیین دمای مناسب پایدارسازی پودر تحت آزمون حرارتی همزمان (STA) به وسیله‌ی دستگاه PL.STA 1640 با سرعت گرمایش $10^\circ\text{C}/\text{min}$ قرار گرفت. با توجه به نتایج آزمون حرارتی همزمان، پودر برای پایدار سازی به مدت ۴ ساعت در دمای 700°C نگهداری شد. سپس نمونه‌ی شیشه‌ی به دست آمده خرد شد و از الک ۱۴۰ میکرومتر عبور داده شد. پودر بدست آمده برای بررسی‌های فازی توسط پراش پرتو ایکس در بازه‌ی $2\theta=10-80$ به وسیله‌ی دستگاه Philips PW3710 مورد آزمایش قرار گرفت.

ب- ارزیابی زیست فعالی پودر شیشه (آزمایش‌های in vitro)

برای بررسی‌های زیست فعالی، ابتدا محلول شبیه سازی شده به مایعات بدن (SBF) ساخته شد. محلول SBF مورد استفاده در این پژوهش، محلول معرفی شده توسط کوکوبو [۱۳] بود که ترکیب شیمیایی این محلول در جدول شماره ۱ آورده شده است. پودر شیشه به شکل قرص‌هایی (با قطر ۱۰ وضخامت ۲ میلی متر) و با وزن‌های یکسان، با نیروی ۲۰ کیلو بار پرس شد. هر قرص درون ۵۰cc محلول SBF غوطه‌ور شده و برای زمان‌های ۱، ۳، ۷، ۱۴، ۲۱ و ۳۱ روز درون اینکوباتور با دمای 37°C نگهداری شد. پس از این زمان‌ها، نمونه‌ها از محلول خارج شده، توسط آب مقطر شستشو داده شده و در دمای محیط خشک شدند. نمونه‌های خشک شده برای بررسی‌های فازی توسط پراش پرتو ایکس در $2\theta=20-40$ به وسیله‌ی دستگاه Philips PW3710 و نیز برای تشخیص گروه‌های شیمیایی توسط عبور نور مادون قرمز به وسیله‌ی دستگاه Perkin Elmer Spectrum 400 مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین مقدار مشخصی از محلول SBF در زمان‌های معینی برداشت شده و میزان رهائش یون‌های شیشه با آزمون ICP توسط دستگاه ARL 3410 اندازه‌گیری شد. در ادامه همین نمونه‌ها برای مشاهده‌ی فاز رسوب کرده بر روی سطح شیشه، توسط میکروسکوپ الکترون روبشی Stero Scan S360 Cambridge مورد بررسی قرار گرفتند.

پ- بررسی ویژگی‌های بیولوژیکی شیشه

برای بررسی ویژگی‌های بیولوژیکی شیشه‌ها، سلول‌های استخوانی از فک نوزاد موش استخراج شده و در محیط DMEM حاوی ۱۵٪ سرم جنین گاوی، پنی سیلین با غلظت ۱۰۰٪ در اینکوباتور با اتمسفر ۹۵٪ هوا و ۵٪ دی

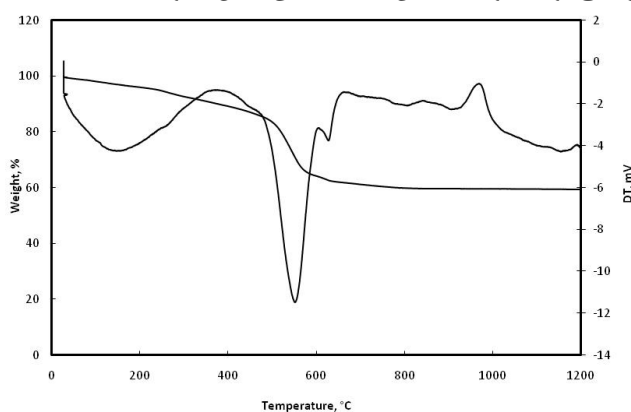
اکسید کربن به مدت یک هفته پاساژ داده شدند. برای بررسی تکثیر سلولی از روش MTT استفاده شد. به این ترتیب که قرص‌های شیشه با استفاده از ۷۰٪ اتانول استریلیزه شده و سلول‌های استخوانی بر روی سطح شیشه‌ها با غلظت 10^4 سلول/کشت داده شدند. مجموعه‌ی نمونه-سلول درون ظرف کشت ۲۴ خانه‌ای قرار داده شد و برای ۳ ساعت درون اینکوباتور قرار داده شد تا سلول‌ها به نمونه‌ها بچسبند و ۳۰ میلی لیتر دیگر محیط کشت به هر خانه اضافه شد. آنگاه مجموعه‌ی نمونه-سلول در یک اینکوباتور 37°C با رطوبت ۱۰۰٪ و اتمسفر ۹۵٪ هوا-۵٪ دی اکسید کربن برای فاصله‌های زمانی ۱، ۷ و ۱۴ روز قرار داده شد. در این مدت محیط هر سه روز یکبار تعویض شد. MTT توسط سلول‌های فعال جذب شده و باعث رسوب فورمازون توسط سلول‌ها می‌شود. کریستال‌های فورمازون با محلول دی متیل سولفوکساید شستشو داده شده و دانسیته‌ی نوری محلول توسط اسپکتروفوتومتر Bio-Tex در طول موج ۵۷۰ نانومتر اندازه‌گیری شدند و سپس با استفاده از منحنی کالیبراسیون با تعداد سلول‌های مشخص، تعداد سلول‌ها روی سطح نمونه اندازه‌گیری گردید. همچنین مورفولوژی سلول‌ها روی سطح نمونه پس از ۷ روز قرار گیری در محیط کشت با میکروسکوپ الکترون روبشی مورد بررسی قرار گرفت. نحوه تثبیت سلول‌ها روی سطح، طبق آنچه در مرجع اشاره شده است می‌باشد [۱۴].

جدول ۱- مواد مورد استفاده برای ساخت یک لیتر SBF [۱۳]

کد مرک	ماده	مقدار (g)
6404	NaCl	7.996
6323	NaHCO ₃	0.350
4935	KCl	0.224
5101	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0.228
5833	MgCl ₂ .6H ₂ O	0.305
314	1M-HCl	40 ml
2389	CaCl ₂	0.278
	Na ₂ SO ₄	0.071
8382	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6.057

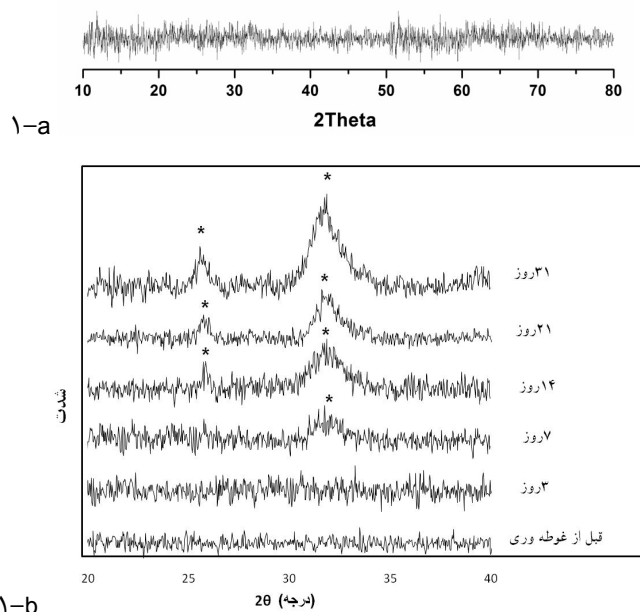
۳- نتایج و بحث

نتیجه آزمون حرارتی STA در نمودار شماره ۱ آورده شده است. در این طیف، پیک گرماگیری در منحنی DTA در بازه‌ی دمای 400°C تا حدود 650°C مشاهده می‌شود که همزمان با افت وزن در نمودار TG است. این پیک مربوط به خروج نیترات‌ها و مواد فرار دیگر از ژل است. همچنین دو پیک گرمازای ایجاد شده در محدوده‌ی دمایی $900-1000^{\circ}\text{C}$ در منحنی DTA که بدون کاهش وزن مشاهده می‌شوند مربوط به تبلور فاز وولاستونیت [۱۴] در شیشه هستند. با استفاده از اطلاعات این نمودار دمای 700°C به عنوان دمای مناسب برای پایدارسازی ژل شیشه انتخاب شد. زیرا در دماهای کمتر از این دما مواد فرار به طور کامل از نمونه خارج شده و در ضمن هیچ‌گونه تبلوری در این بازه‌ی زمانی اتفاق نخواهد افتاد.



شکل ۱- نتیجه‌ی آزمون حرارتی همزمان (STA) پودر پس از فرآوری

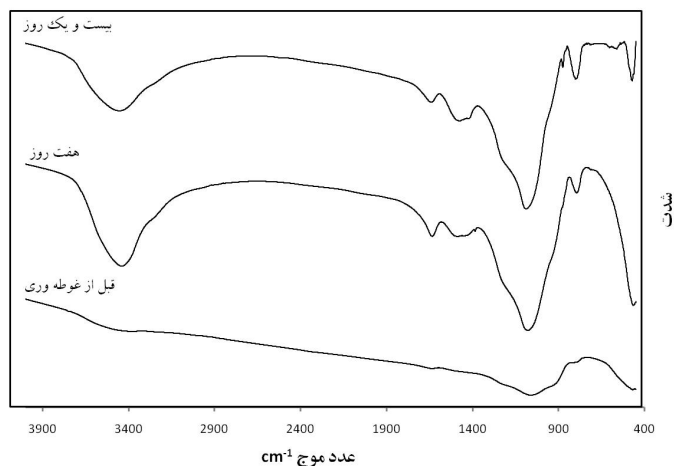
نمودار شماره ۲ الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) نمونه‌ها را قبل و بعد از غوطه‌وری نشان می‌دهد. در این نمودار، قسمت a مربوط به پودر پس از عملیات پایداری است که در فاصله 2θ بین 10° تا 80° تهیه شده است. این طیف گواه این مطلب است که محصول فرآوری یک ماده‌ی بی شکل است. قسمت b در همین نمودار، الگوی پراش پرتوی ایکس در فاصله 2θ بین 20° تا 40° شیشه پس از فرآوری و نمونه‌های خارج شده از SBF بعد از فاصله‌های زمانی مختلف جهت مقایسه آورده شده است. همانطور که در این نمودار دیده می‌شود قبل از غوطه‌وری درون محلول SBF الگوی پراش پرتو ایکس تنها یک ماده‌ی بی شکل را نشان می‌دهد. پس از گذشت سه روز از قرار گرفتن نمونه‌ها درون SBF هنوز تغییری در الگوی پراش پرتوی ایکس مشاهده نمی‌شود. با گذشت هفت روز، تغییر کوچکی در الگوی پراش پرتوی ایکس ایجاد شده و برآمدگی کوچکی در حوالی 32° مشاهده شد. با افزایش زمان غوطه‌وری تا چهارده روز دو تغییر در الگوی پراش پرتوی ایکس به وجود آمد: پیک کوچک در 32° شدت بیشتری یافته و به شکل یک پیک نسبتاً پهن نمایان شد که مربوط به تبلور صفحه‌ای اتمی (211) فاز آپاتیت با بلورینگی کم روی سطح شیشه بود و یک پیک جدید در حوالی 26° ظاهر شد که مربوط به تبلور صفحه‌ای اتمی (002) فاز آپاتیت بود. با افزایش زمان قرار گیری نمونه تا روز بیست و یکم و سی و یکم، دیده شد که شدت پیک پهن در 26° و 32° افزایش یافته که این افزایش نشان‌دهنده‌ی تبلور مقدار بیشتر فاز آپاتیت به ازای افزایش زمان قرار گیری نمونه‌ها درون SBF است.



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس (a) پودر حاصل از فرآوری و (b) پودر بعد از زمان‌های سه، هفت، چهارده، بیست و یک و سی و یک روز غوطه‌وری درون محلول SBF

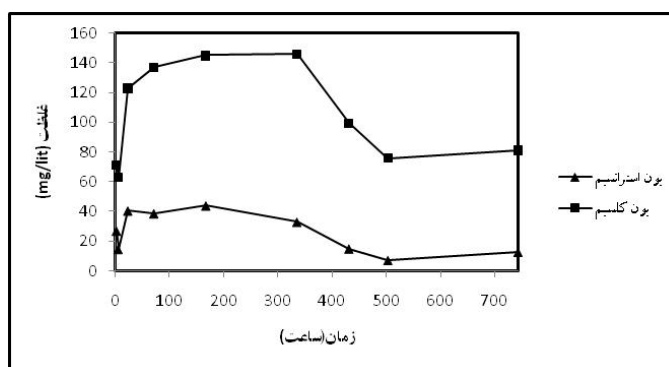
نتایج آزمون طیف سنجی پرتوی مادون قرمز در نمودار شماره ۳ آورده شده است. در این نمودار الگو جذب پرتوی مادون قرمز برای نمونه‌های شیشه قبل و بعد از غوطه‌وری درون SBF آورده شده است. در الگوی مربوط به تمام نمونه‌ها، پیک موجود در عدد موج $460-470\text{ cm}^{-1}$ مربوط به مد خمشی پیوند Si-O-Si شیشه است. در الگوی مربوط به نمونه‌ی قبل از غوطه‌وری، پیک ضعیفی به چشم می‌خورد که در عدد موج حدود 1070 cm^{-1} قرار دارد. این پیک مربوط به جذب پرنوی مادون قرمز توسط پیوند Si-O-Si است. در الگوی نمونه‌های مربوط به بعد از انجام غوطه‌وری، پیک موجود در 1070 cm^{-1} شدیدتر می‌شود. دلیل این افزایش، آشکار شدن پیک جذب مد ارتعاشی پیوند در شبکه‌ی P-O است که با پیک مربوط به Si-O-Si همپوشانی می‌کند. در الگوی مربوط به تمام نمونه‌ها بعد از غوطه‌وری، پیک موجود در عدد موج حدود 3450 cm^{-1} مربوط به پیوند O-H است. در روز هفتم غوطه‌وری، یک پیک دیگر در عدد موج حدود

1482cm^{-1} آشکار می‌شود که مربوط به حضور گروه‌های C-O در شبکه‌ی آپاتیت است. آشکار شدن این گروه‌ها نشان از کربناتی بودن فاز آپاتیت ایجاد شده بر روی سطح دارند. با افزایش زمان قرار گیری نمونه‌ها در محلول SBF دو پیک دیگر مربوط به گروه‌های C-O در عدد موج‌های 870cm^{-1} و 1422cm^{-1} آشکار می‌شود و می‌تواند نشان دهنده‌ی تشکیل مقدار بیشتر فاز آپاتیت کربناتی تشکیل شده روی سطح شیشه باشد.



شکل ۳- الگوی جذب پرتوی مادون قرمز قبل و بعد از غوطه‌وری در SBF

نتایج آزمون عنصری ICP در نمودار شماره ۴ آورده شده است. این آزمایش به منظور بررسی میزان رهایش یون‌ها بر روی محلول SBF برداشت شده از محلولی که نمونه‌های شیشه درون آن قرار داشتند انجام شد. تیلور هیدروکسی آپاتیت بر روی سطح شیشه‌ها و شیشه-سرامیک‌های زیست فعال در محلول SBF توسط کوکوبو[۱۳] به این صورت شرح داده شده است: یون کلسیم از سطح شیشه و شیشه-سرامیک حل شده و فعالیت یونی برای تشکیل آپاتیت در محلول اطراف را افزایش می‌دهد و در عین حال شبکه‌ی سیلیس در سطح تبدیل به سیلیس هیدراته شده که مکان‌های مناسبی برای جوانه‌زنی هیدروکسی آپاتیت فراهم می‌کند. سپس جوانه‌های هیدروکسی آپاتیت بر روی سطح رشد می‌کنند.

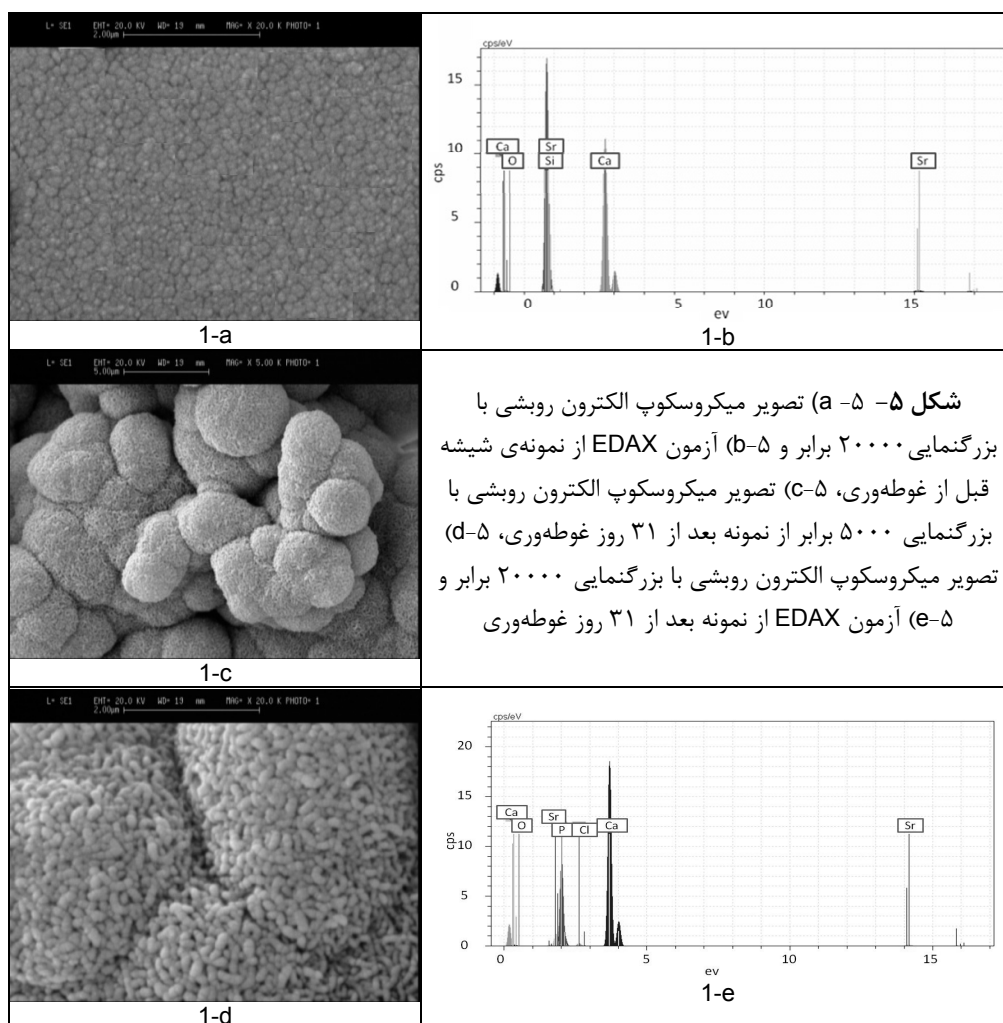


شکل ۴- غلظت یون‌های کلسیم و استرانسیم درون محلول SBF

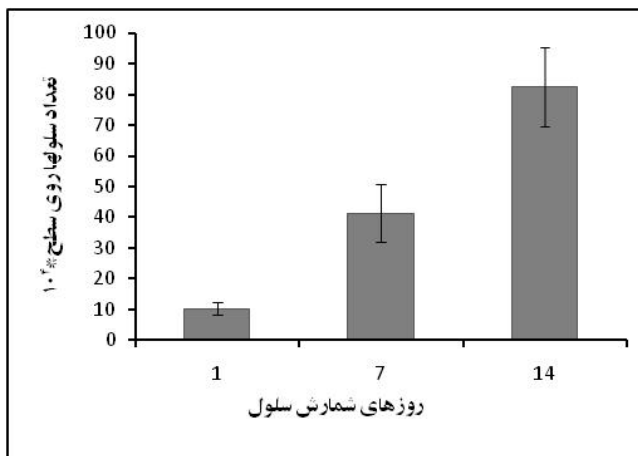
در این نمودار غلظت یون‌های استرانسیم و کلسیم رها شده در محلول SBF بر حسب زمان رسم شده است. در ابتدا رهایش سریع یون کلسیم تا ۲۴ ساعت اول مشاهده می‌شود. پس از آن رهایش یون کلسیم تا روز چهاردهم غوطه‌وری ادامه دارد اما رهایش با نرخ کمتری صورت می‌گیرد. این مطلب به دلیل تشکیل رسوب آپاتیت بر روی سطح شیشه است. در واقع در کنار پدیده‌ی انحلال، تراسب فاز آپاتیت باعث می‌شود که یون کلسیم موجود در SBF مصرف شده و غلظت این یون با سرعت کمتری افزایش پیدا کند. با این حال تا این زمان، هنوز انحلال شیشه پدیده‌ی پیروز است. از روز چهاردهم تا پایان دوره، غلظت یون کلسیم کاهش می‌یابد. دلیل این مطلب افزایش رسوب فاز آپاتیت بر روی سطح شیشه است. این موضوع باعث می‌شود

مقدار بیشتری از کلسیم محلول مصرف شود، از سوی دیگر این لایه در مقابل انحلال بیشتر یون‌های شیشه مقاومت می‌کند. این نتیجه با توضیح کوکوبو که در فوق بدان اشاره شده است مطابقت دارد. غلظت یون‌های استرانسیم نیز تا ۱۴ روز افزایش و پس از آن کاهش می‌یابد. افزایش اول به دلیل انحلال این یون از شیشه‌ی زیست فعال استکه برای کمک به رشد سلول‌های استخوانی در درمان جراحات بافت سخت بسیار مفید است. کاهش غلظت، به دلیل ممانعت لایه‌ی آپاتیت تشکیل شده از انحلال این یون است.

عکس‌های الکترون ثانویه‌ی میکروسکوپ الکترونی روبشی قرص‌های شیشه قبل و بعد از غوطه‌وری درون محلول مشابه محلول بدن به همراه آزمون EDAX همین نمونه‌ها در شکل شماره ۵ آورده شده است. شکل ۵-a تصویر قرص شیشه قبل از غوطه‌وری درون محلول مشابه بدن و شکل‌های ۵-c و ۵-e تصاویر قرص شیشه بعد از ۳۱ روز غوطه‌وری را با دو بزرگ‌نمایی متفاوت نشان می‌دهد. همچنین قسمت‌های ۵-b و ۵-d نشان دهنده‌ی آنالیز EDAX از نمونه‌های قبل و بعد از ۳۱ روز غوطه‌وری درون محلول SBF است. در تصویر ۵-a ذرات شیشه دیده می‌شوند که به وسیله‌ی نیروی پرس در کنار هم قرار گرفته‌اند. پس از ۲۱ روز، تصویر SEM فاز بلورین با مورفولوژی کروی را بر روی سطح شیشه نشان می‌دهد. در کنار همین عکس نتیجه‌ی آزمون EDAX نیز آورده شده است. در الگوی مربوط به قبل از غوطه‌وری، یون‌های Si دارای بیشترین غلظت بوده و یون‌های کلسیم نیز مشاهده می‌شوند. بعد از گذشت ۳۱ روز غوطه‌وری درون محلول SBF الگوی EDAX ترکیب عنصری بسیار متفاوتی را نشان می‌دهد به طوری که بیشترین غلظت مربوط به کلسیم و سپس فسفر است. این نتیجه، تشکیل فاز آپاتیت با مورفولوژی کروی شکل بر روی سطح شیشه را تأیید می‌کند. همچنین دیده می‌شود که قطر کره‌های آپاتیت کمتر از ۱۰۰ نانومتر است.

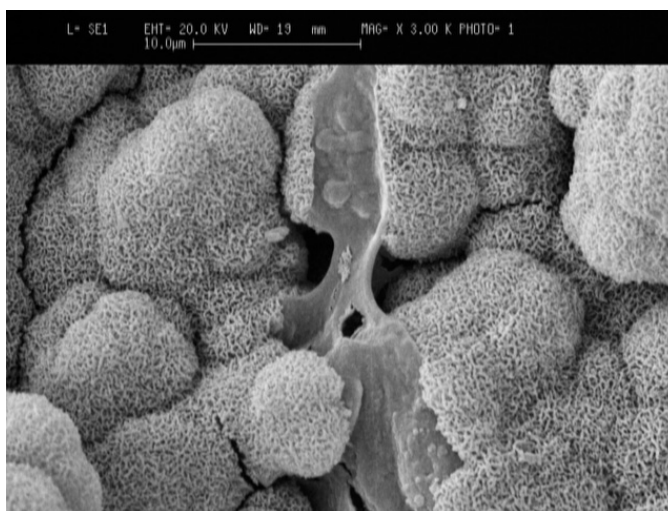


نمودار شماره ۶ نشان دهنده‌ی تعداد سلول‌های شمارش شده بر روی سطح بعد از ۱، ۷ و ۱۴ روز است. ملاحظه می‌شود که با گذشت زمان تعداد سلول‌ها روی سطح افزایش می‌یابد به طوری که در پایان روز چهاردهم این مقدار به $10^3 \times 82/5$ سلول روی سطح نمونه می‌رسد. این مطلب حاکی از مناسب بودن نمونه‌ها از لحاظ سطحی (توپوگرافی سطح برای چسبندگی سلول) و ترکیبی (عدم سمیت) برای رشد سلول‌ها است.



شکل ۶- غلظت یون‌های کلسیم و استرانسیم درون محلول SBF

شکل ۷ تصویر SEM تهیه شده از نمونه‌ی تحت کشت بعد از ۷ روز را نشان می‌دهد. در این تصویر مورفولوژی سلول‌های استخوانی روی سطح نمونه دیده می‌شود. سلول‌ها با یک غشاء پهن شده که با کریستال‌های سوزنی شکل سطح پیوند برقرار کرده‌اند، دیده می‌شوند. به نظر می‌رسد چسبندگی سلول به خاطر مورفولوژی خشن سطح و درگیر شدن زائده‌های سلول روی آن‌ها باشد و حالت پهن شدگی سلول حاکی از تمایل آن به سطح است که نشان دهنده‌ی زیست سازگاری نمونه‌ها می‌باشد.



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی با بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر از سطح نمونه‌ی حاوی سلول بعد از ۷ روز

۴- نتیجه‌گیری

شیشه در سیستم $\text{SiO}_2\text{-CaO-SrO}$ فرآوری شده با روش سل-ژل زیست فعال بوده و با قرارگیری درون محلول مشابه بدن، بر روی سطح آن فاز آپاتیت تشکیل می‌شود. مقدار فاز آپاتیت تشکیل شده که از نوع کربناتی است، با افزایش زمان غوطه‌وری این شیشه‌ها، افزایش پیدا می‌کند آپاتیت تشکیل شده روی سطح شیشه دارای بلورهای کروی شکل با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر است. از سوی دیگر این شیشه‌ها زیست

سازگار بوده توانایی رشد و تکثیر سلول بر روی سطح خود را دارند. این بدان معنی است که شیشه‌ی فرآوری شده هم امکان برقراری پیوند با بافت استخوان (از طریق تشکیل آپاتیت بر روی سطحش) و هم توانایی رشد سلول‌های استخوانی را دارد که در پروسه‌ی بازسازی استخوان مؤثر است.

مراجع

1. Hench LL, Splinter, RJ, Allen WC, Greenlee TK. "Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials." J. Biomed. Mater. Res. Symp. 1998; 2 (Part I): 117-141.
2. Marta Giulia Cerruti, "Characterization of bioactive glasses. Effect of the immersion in solutions that simulate body fluids." Ph.D. dissertation, university of Turin, 2004.
3. Li R. "Sol-gel processing of bioactive glass powders." Ph.D. dissertation, University of Florida, 1991.
4. Li R, Clark AE, Hench LL. "An investigation of bioactive glass powders by sol-gel processing." J Appl Biomater 1991; 2: 231-9.
5. Hench LL. Biomaterials: a forecast for the future. Biomaterials 1998; 19: 1419-1423. J. Radioanal. Nucl. Chem. 262 (2) (2004) 479.
6. Oonishi H, Kutrshtani S, Yasukawa E, Iwaki H, Hench LL, Wilson J, Tsuji E, Sugihara T. "Particulate bioglass and hydroxyapatite as a bone graft substitute." J Clin Orthop Related Res. 1997; 334: 316-325.
7. Wheeler DL, Stokes KE. In vivo evaluation of sol-gel Bioglass®. Part I: histological findings. Trans 23rd Annual Meeting of the Soc Biomater, New Orleans, LA, 1997.
8. E. Canalis, M. Hott, P. Deloffre, Y. Tsouderos, P.J. Marie, "The divalent strontium salt S12911 enhances bone cell replication and bone formation in vitro." J. Bone 18(1996)517.
9. J. Buehler, P. Chappuis, J. L. Saffar, Y. Tsouderos, A. Vignery, "Strontium ranelate inhibits bone resorption while maintaining bone formation in alveolar bone in monkeys." Bone 29(2001)176.
10. M. Hott, P. Deloffre, Y. Tsouderos, P.J. Marie, "S12911-2 reduces bone loss induced by short-term immobilization in rats." Bone 33(2003)112.
11. P. J. Meunier, C. Roux, E. Seeman, S. Ortolani, J. E. Badurski, T. D. Spector, J. Cannata, A. Balogh, E. M. Lemmel, S. Pors-Nielsen, R. Rizzoli, H. K. Genant, J. Y. Reginster, "The effects of strontium ranelate on the risk of vertebral fracture in women with postmenopausal osteoporosis." N. Engl. J. Med. 350(2004) 350.
12. E. Seeman, J. P. Devogelaer, R. Lorenc, T. Spector, K. Brixen, A. Balogh, G. Stucki, J. Y. Reginster, "Strontium ranelate reduces the risk of vertebral fractures in patients with osteopenia." J. Bone Miner. Res. 23(2008)433.
13. T. Kokubo, H. Kishitani, S. Sakka and T. Yamanuro, "Solution able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W", J. Biomed. Mater. Res, 24, 721-734 (1990).
14. H. M. Elgendy, M. E. Norman, A. R. Keaton, C. T. Laurencin, "Osteo-like cell (MC3T3-E1) proliferation on bioerodible polymers: an approach towards the development of a bone-bioerodible polymer composite material. J. Biomaterials. 14(1993)263.
15. S. Hesarakhi, M. Golami, S. Vazehrad, S. Shahrabi, "The effect of Sr concentration on bioactivity and biocompatibility of sol-gel derived glasses based on CaO-SrO-SiO₂-P₂O₅ quaternary system", J. Material Science and Engineering C, 30 (2010) 383-390.

