



دانشگاه سیام نور

تهیه و کاربردهای زیست محیطی هواژل‌ها

دکتر مریم سوری

امروز کتابخوانی و علم‌آموزی نه تنها یک وظیفه‌ی ملی، که یک واجب دینی است.^۱

مقام معظم رهبری

در عصر حاضر یکی از شاخصه‌های ارزیابی رشد، توسعه و پیشرفت فرهنگی هر کشوری میزان تولید کتاب، مطالعه و کتابخوانی مردم آن مرز و بوم است. ایران اسلامی نیز از دیرباز تاکنون با داشتن تمدنی چندهزارساله و مراکز متعدد علمی، فرهنگی، کتابخانه‌های معتبر، علما و دانشمندان بزرگ با آثار ارزشمند تاریخی، سرآمد دولت‌ها و ملت‌های دیگر بوده و در عرصه فرهنگ و تمدن جهانی به‌سان خورشیدی تابناک همچنان می‌درخشد و با فرزندان نیک‌نهاد خویش هنرنمایی می‌کند. چه کسی است که در دنیا با دانشمندان فرزانه و نام‌آور ایرانی همچون ابوعلی سینا، ابوریحان بیرونی، فارابی، خوارزمی و ... همچنین شاعران برجسته‌ای نظیر فردوسی، سعدی، مولوی، حافظ و ... آشنا نباشد و در مقابل عظمت آنها سر تعظیم فرود نیاورد. تمامی این افتخارات ارزشمند، برگرفته از میزان عشق و علاقه فراوان ملت ما به فراگیری علم و دانش از طریق خواندن و مطالعه منابع و کتاب‌های گوناگون است. به شکرانه الهی، تاریخ و گذشته ما، همیشه درخشان و پر بار است. ولی اکنون در این زمینه در چه جایگاهی قرار داریم؟ آمار و ارقام ارائه‌شده از سوی مجامع و سازمان‌های فرهنگی در مورد سرانه مطالعه هر ایرانی، برایمان چندان امیدوارکننده نمی‌باشد.

کتاب، دروازه‌ای به سوی گستره دانش و معرفت است و کتاب خوب، یکی از بهترین ابزارهای کمال بشری است. همه دستاوردهای بشر در سراسر عمر جهان، تا آنجا که قابل کتابت بوده است، در میان دست‌نوشته‌هایی است که انسان‌ها پدید آورده و می‌آورند. در این مجموعه بی‌نظیر، تعالیم الهی، درس‌های پیامبران به بشر، و همچنین علوم مختلفی است که سعادت بشر بدون آگاهی از آنها امکان‌پذیر نیست. کسی که با دنیای زیبا و زندگی‌بخش کتاب ارتباط ندارد بی‌شک از مهم‌ترین دستاورد انسانی و نیز از بیشترین معارف الهی و بشری محروم است. با این دیدگاه، به‌روشنی می‌توان ارزش و مفهوم رمزی عمیق در این حقیقت تاریخی را دریافت که اولین خطاب خداوند متعال به پیامبر گرامی اسلام (ص) این است که «بخوان!» و در اولین سوره‌ای که بر آن فرستاده عظیم‌الشأن خداوند، فرود آمده، نام «قلم» به تجلیل یاد

1. <https://farsi.khamenei.ir/message-content?id=2696>

شده است: «إِقْرَأْ وَ رَبُّكَ الْأَكْرَمُ. الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ» در اهمیت عنصر کتاب برای تکامل جامعه انسانی، همین بس که تمامی ادیان آسمانی و رجال بزرگ تاریخ بشری، از طریق کتاب جاودانه مانده اند.

دانشگاه پیام نور با گستره جغرافیایی ایران شمول خود با هدف آموزش برای همه، همه جا و همه وقت، به عنوان دانشگاهی کتاب محور در نظام آموزش عالی کشورمان، افتخار دارد جایگاه اندیشه سازی و خردورزی بخش عظیمی از جوانان جویای علم این مرز و بوم باشد. تلاش فراوانی در ایام طولانی فعالیت این دانشگاه انجام پذیرفته تا با بهره گیری از تجربه های گرانقدر استادان و صاحب نظران برجسته کشورمان، کتاب ها و منابع آموزشی درسی شاخص و خودآموز تولید شود. در آینده هم، این مهم با هدف ارتقای سطح علمی، روزآمدی و توجه بیشتر به نیازهای مخاطبان دانشگاه پیام نور با جدیت ادامه خواهد داشت. به طور قطع استفاده از نظرات استادان، صاحب نظران و دانشجویان محترم، ما را در انجام این وظیفه مهم و خطیر یاری رسان خواهد بود. پیشاپیش از تمامی عزیزانی که با نقد، تصحیح و پیشنهادهای خود ما را در انجام این وظیفه خطیر یاری می رسانند، سپاسگزاری می نمایم. لازم است از تمامی اندیشمندانی که تاکنون دانشگاه پیام نور را منزلگاه اندیشه سازی خود دانسته و ما را در تولید کتاب و محتوای آموزشی درسی یاری نموده اند، صمیمانه قدردانی گردد. موفقیت و بهروزی تمامی دانشجویان و دانش پژوهان عزیز آرزوی همیشگی ما است.

دانشگاه پیام نور

فهرست مطالب

پیشگفتار	نُه
فصل اول. کلیات	۱
مقدمه	۱
۱-۱ سنتز هواژل‌ها به روش سل-ژل	۲
۲-۱ انواع روش‌های خشک کردن هواژل‌ها	۵
۳-۱ روش‌های مطالعه ویژگی‌های ساختاری هواژل‌ها	۱۱
۴-۱ روش‌های مطالعه خواص گرمایی هواژل‌ها	۱۳
۵-۱ روش‌های مطالعه خواص مکانیکی هواژل‌ها	۱۴
۶-۱ طبقه‌بندی هواژل‌ها	۱۵
۱-۶-۱ هواژل‌های آلی	۱۶
۲-۶-۱ هواژل‌های معدنی	۱۸
۳-۶-۱ هواژل‌های کامپوزیتی	۱۹
۷-۱ جذب سطحی	۲۱
۱-۷-۱ مبانی جذب	۲۱
۲-۷-۱ مدل‌های ایزوترم جذب	۲۲
۳-۷-۱ مدل‌های سینتیکی جذب	۲۴
۴-۷-۱ ترمودینامیک جذب سطحی	۲۴
۸-۱ کاربرد هواژل‌ها	۲۵
۱-۸-۱ کاربرد هواژل‌ها در تصفیه آب	۲۵
۱-۸-۱-۱ جذب یون‌های فلزات سنگین در فاضلاب	۲۹
۲-۸-۱-۲ جذب آلاینده‌های آلی در فاضلاب	۴۰
۳-۸-۱-۳ تجزیه کاتالیستی آلاینده‌های آلی	۴۱

۴۲	 ۴-۱-۸-۱ تجزیه کاتالستی آلاینده‌های معدنی
۴۳	 ۲-۸-۱ کاربرد هواژل‌ها به‌عنوان عایق گرمایی و صوتی
۴۴	 ۳-۸-۱ کاربرد هواژل‌ها در ذخیره‌سازی انرژی
۴۵	 ۴-۸-۱ کاربرد هواژل‌ها در ذخیره‌سازی هیدروژن
۴۵	 ۵-۸-۱ کاربرد هواژل‌ها در جذب مولکول‌های آلی در هوا
۴۶	 ۶-۸-۱ کاربرد هواژل‌ها به‌عنوان پایه کاتالیزور
۴۷	 منابع فصل اول

۵۱	 فصل دوم. هواژل‌های نانوسلولزی
۵۱	 مقدمه
۵۳	 ۱-۲ اصلاح هواژل‌های نانوسلولزی
۵۳	 ۱-۱-۲ عامل‌دار کردن با آمین
۵۶	 ۲-۱-۲ اصلاح با چارچوب آلی فلزی
۵۶	 ۳-۱-۲ اصلاح با انواع مختلف اسیدها
۵۷	 ۴-۱-۲ اصلاح آبگریز هواژل‌های نانوسلولزی
۵۷	 ۱-۴-۱-۲ انواع اصلاح آبگریز هواژل‌های نانوسلولزی
۶۱	 ۲-۴-۱-۲ مواد مورد استفاده برای اصلاح آبگریز هواژل‌های نانوسلولزی
۶۵	 ۲-۲ هواژل‌های کامپوزیتی نانوسلولزی
۶۵	 ۱-۲-۲ هواژل‌های کامپوزیتی نانوسلولز- مواد کربنی
۶۶	 ۲-۲-۲ هواژل‌های کامپوزیتی نانوسلولز- ماده فعال سطحی
۶۷	 ۳-۲-۲ هواژل‌های کامپوزیتی نانوسلولز- ترکیبات آلی
۶۹	 ۴-۲-۲ هواژل‌های کامپوزیتی نانوسلولز- مواد معدنی
۷۲	 ۵-۲-۲ هواژل‌های کامپوزیتی نانوسلولز- پلی‌ساکارید
۷۳	 ۳-۲ کاربرد هواژل‌های نانوسلولزی در تصفیه آب و فاضلاب
۷۳	 ۱-۳-۲ کاربرد هواژل‌های نانوسلولزی در حذف رنگ‌ها
۷۶	 ۲-۳-۲ کاربرد هواژل‌های نانوسلولزی در حذف فلزات سنگین
۷۷	 ۳-۳-۲ کاربرد هواژل‌های نانوسلولزی در حذف سایر آلاینده‌ها
۷۸	 منابع فصل دوم

۸۱	 فصل سوم. هواژل‌های کربنی
۸۱	 مقدمه
۸۱	 ۱-۳ سنتز هواژل‌های کربنی
۸۴	 ۲-۳ انواع هواژل‌های کربنی
۸۶	 ۳-۳ کاربرد هواژل‌های کربنی در تصفیه آب و فاضلاب
۸۶	 ۱-۳-۳ کاربرد هواژل‌های کربنی در جداسازی روغن از آب
۸۸	 ۲-۳-۳ کاربرد هواژل‌های کربنی در حذف یون‌های فلزات سنگین

۳-۴	فعال سازی پرسولفات ها توسط هواژل های کربنی	۹۰
۳-۴-۱	تأثیر خواص هواژل های کربنی در فعال سازی پرسولفات ها	۹۴
۳-۴-۲	کاربرد سیستم کاتالیزوری هواژل های کربنی / پرسولفات برای تصفیه آب	۹۶
۳-۴-۳	غیرفعال سازی باکتری های بیماری زا با کمک سیستم کاتالیزوری هواژل های کربنی - پرسولفات	۱۰۰
	منابع فصل سوم	۱۰۲

فصل چهارم. هواژل های سیلیکایی		۱۰۵
مقدمه		۱۰۵
۴-۱	روش تهیه هواژل های سیلیکایی	۱۰۶
۴-۲	خواص فیزیکی هواژل های سیلیکایی	۱۰۸
۴-۳	هواژل سیلیکایی به عنوان جاذب	۱۱۰
۴-۳-۱	کاربرد هواژل های سیلیکایی در جذب CO ₂	۱۱۰
۴-۳-۲	کاربرد هواژل های سیلیکایی در جذب ترکیبات آلی فرار	۱۱۱
۴-۳-۳	کاربرد هواژل های سیلیکایی در تصفیه آب و فاضلاب	۱۱۲
۴-۳-۳-۱	کاربرد هواژل های سیلیکایی در جذب یون های فلزات سنگین	۱۱۲
۴-۳-۳-۲	کاربرد هواژل های سیلیکایی در جذب آلاینده های آلی	۱۱۴
۴-۳-۳-۳	کاربرد هواژل های سیلیکایی در جذب آلاینده های دارویی	۱۱۸
۴-۴	کاربرد هواژل های سیلیکایی به عنوان عایق	۱۱۸
۴-۵	کاربرد هواژل های سیلیکایی به عنوان کاتالیزور	۱۲۰
۴-۶	کاربرد هواژل های سیلیکایی به عنوان بازدارنده آتش	۱۲۰
۴-۷	کاربرد هواژل های سیلیکایی در توسعه حسگرها	۱۲۱
۴-۸	کاربرد هواژل های سیلیکایی به عنوان کلکتور گرمایی خورشیدی	۱۲۲
	منابع فصل چهارم	۱۲۳

فصل پنجم. هواژل های مونت موریلونیت		۱۲۷
مقدمه		۱۲۷
۵-۱	تهیه هواژل های مبتنی بر مونت موریلونیت	۱۲۸
۵-۲	هواژل های کامپوزیتی مونت موریلونیت و پلیمرهای طبیعی	۱۳۰
۵-۲-۱	هواژل های کامپوزیتی مونت موریلونیت - سلولز	۱۳۰
۵-۲-۲	هواژل های کامپوزیتی مونت موریلونیت - کیتوزان	۱۳۱
۵-۲-۳	هواژل کامپوزیتی مونت موریلونیت و دیگر پلیمرهای طبیعی	۱۳۲
۵-۳	هواژل های کامپوزیتی مونت موریلونیت و پلیمرهای سنتزی	۱۳۲
۵-۴	هواژل های کامپوزیتی مونت موریلونیت - گرافن	۱۳۳
۵-۵	کاربردهای زیست محیطی هواژل های مبتنی بر مونت موریلونیت	۱۳۴
۵-۵-۱	کاربردهای هواژل مبتنی بر مونت موریلونیت در جذب دی اکسید کربن	۱۳۵

۱۳۵	۲-۵-۵ کاربردهای هواژل مبتنی بر مونت موریلونیت در تصفیه آب و فاضلاب
۱۳۵	۱-۲-۵-۵ جذب روغن‌ها و ترکیبات آلی سمی
۱۳۶	۲-۲-۵-۵ جذب رنگ
۱۳۷	۳-۲-۵-۵ جذب یون‌های فلزات سنگین
۱۳۷	منابع فصل پنجم

پیشگفتار

هواژل‌ها به دلیل ویژگی‌های ساختاری منحصر به فردشان مواد شگفت‌انگیز قرن بیست و یکم نامیده می‌شوند. این نانومواد فوق متخلخل به واسطه چگالی بسیار کم و سطح ویژه بالای خود، برای طیف وسیعی از کاربردها اعم از فراوری عایق‌های گرمایی، کاتالیزورها، حامل‌های کاتالیزور، حامل‌های دارو و ... مناسب به نظر می‌رسند. هواژل‌ها با هدف حفاظت از محیط زیست و کارایی بهتر، در حوزه‌های مختلف جایگزین مواد سنتی می‌شوند. این نانومواد را می‌توان از طیف گسترده‌ای از پیش‌سازها تولید کرد و خواص آن‌ها را عمدتاً با تغییر شرایط فراوری تنظیم نمود. از این رو، کاربردهای فنی و تجاری زیادی برای آن‌ها متصور است. اندازه بازار جهانی هواژل‌ها در سال ۲۰۲۲ حدود ۱/۰۴ میلیارد دلار برآورد شده است.

در دو دهه گذشته توسعه گسترده بخش‌های صنعتی و کشاورزی سبب افزایش نگران‌کننده سطح آلودگی حوزه‌های آبی و زیستی شده است. آلودگی آب با مواد سمی مانند یون‌های فلزات سنگین، رنگ‌های آلی، آفت‌کش‌ها، علف‌کش‌ها، روغن‌های خام، داروها و مواد سمی همواره یکی از مهم‌ترین چالش‌هایی است که زندگی انسان‌ها و حیوانات را به خطر انداخته است. تاکنون تکنیک‌های مختلفی برای حذف این آلاینده‌ها از محلول‌های آبی توسعه یافته است. برخی از این روش‌ها عبارت‌اند از: تبادل یونی، اکسیداسیون و کاهش، فیلتراسیون غشایی، رسوب شیمیایی و جذب با استفاده از مواد مختلف. یکی از مسائل مهم در طراحی سیستم‌های تصفیه آب هزینه آن‌ها است.

تخمین زده شده است که برای راه‌اندازی روش‌هایی مانند تبادل یونی، اسمز معکوس، اکسیداسیون و الکترودیالیز، ۱۰ تا ۴۵۰ دلار آمریکا به ازای هر مترمکعب آب تصفیه شده مورد نیاز است. درحالی‌که روش جذب، هزینه تصفیه هر مترمکعب آب را به ۵ تا ۲۰۰ دلار آمریکا کاهش می‌دهد.

امروزه جاذب‌ها به دلیل اثربخشی و سهولت ساخت و استفاده، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. در میان تکنیک‌های تصفیه آب و فاضلاب، روش جذب به دلیل ایجاد آلودگی ثانویه کمتر و هزینه پایین آن اهمیت زیادی دارد. جذب به‌عنوان یک تکنیک فناورانه، پایدار و اقتصادی، جداسازی آلاینده‌ها از آب را با بازده ۹۹/۹ درصد امکان‌پذیر کرده است. تاکنون از مواد متعددی همچون کربن فعال، زیست-توده، زئولیت، کیتوزان، گرافن، کانی‌های رسی و ضایعات گیاهی برای تهیه جاذب‌ها استفاده شده است. هواژل‌ها بسته به ماده یا مواد پیش‌ساز، می‌توانند به‌طور هم‌زمان به‌عنوان ماده جاذب و فیلتر عمل کنند. اخیراً پیشرفت‌های زیادی در تکنیک‌های ساخت هواژل‌ها ایجاد شده است که هزینه تولید آن‌ها از مواد مختلف را به حداقل می‌رساند. همچنین، تنوع گسترده‌ای از هواژل‌های کامپوزیتی را می‌توان برای تصفیه آب و سایر کاربردهای خاص تولید کرد. اثربخشی هواژل‌های اصلاح شده در کاربردهای تصفیه آب، دانشمندان را برانگیخته است تا همواره به دنبال توسعه هواژل‌های جدید با ویژگی‌های بهبودیافته باشند.

هدف از تهیه این کتاب آشنایی با مفاهیم کلی در مورد ساختار و ویژگی‌های انواع هواژل‌ها و کاربردهای زیست-محیطی آن‌ها، با تمرکز بر تصفیه آب و فاضلاب است.

دکتر مریم سوری

فصل اول

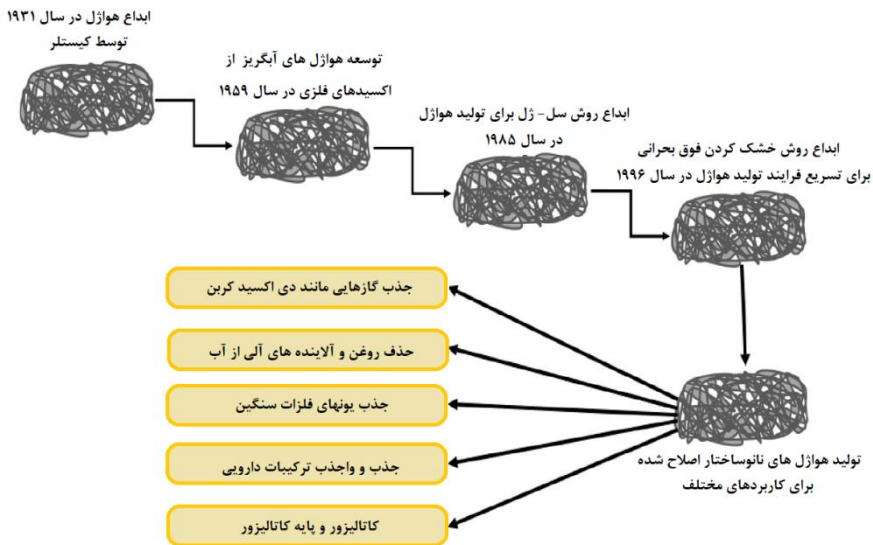
کلیات

مقدمه

وجود بیش از ۹۹/۵ درصد هوا در ساختار هواژل‌ها^۱ آن‌ها را به سبک‌ترین مواد جامد شناخته شده تبدیل کرده است. برخی از خواص منحصر به فرد این مواد عبارت‌اند از: سطح ویژه بالا (۵۰۰ تا ۱۰۰۰ مترمربع بر گرم)، چگالی بسیار کم (۰/۰۰۳ تا ۰/۱۵ کیلوگرم بر مترمکعب)، تخلخل بالا، منافذی در اندازه‌ی نانو و هدایت گرمایی کم. علاوه بر این‌ها، آبگریزی یا آبدوستی هواژل‌ها با تبدیل آن‌ها به کامپوزیت یا اصلاح سطح به راحتی قابل تنظیم است. مزیت مهم دیگر آنکه این مواد به راحتی قابل بازیافت هستند.

هواژل‌ها مواد همه‌کاره‌ای هستند که در حوزه‌های مختلف از جمله کاربردهای هوافضا، ساخت‌وساز و مصالح ساختمانی، صنایع غذایی، بیوتکنولوژی و کاربردهای زیست پزشکی، کاربردهای محیط‌زیستی، محصولات دارویی و الکترونیک قابلیت استفاده دارند. شکل ۱-۱ خلاصه‌ای از رویدادهای اساسی در مسیر توسعه هواژل‌ها و برخی از مهم‌ترین کاربردهای آن‌ها را نشان می‌دهد.

پیش‌سازهای گران‌قیمت و سمی و فرایند تولید زمان‌بر و پیچیده از مهم‌ترین مشکلات موجود در حوزه تولید صنعتی هواژل‌ها هستند. اگرچه برخی از هواژل‌ها استحکام بالایی دارند؛ اما شکنندگی و نداشتن استحکام مکانیکی یک مشکل رایج در خصوص هواژل‌هاست. البته تقویت این ساختارها با به کار بردن نانوالیاف و نانوذرات در فرایند تولید آن‌ها امکان‌پذیر است.



شکل ۱-۱. سیر تاریخی توسعه هواژل‌ها و برخی از مهم‌ترین کاربردهای آنها [۱]

۱-۱ سنتز هواژل‌ها به روش سل-ژل

روش سل-ژل^۱ پرکاربردترین و ساده‌ترین روش برای سنتز کرایوژل‌های^۲ معدنی، کربنی و کامپوزیتی، زیروژل‌ها^۳ و هواژل‌ها است. این فرایند با تبدیل یک سیستم از یک فاز مایع یا «سل» به یک فاز جامد یا «ژل» همراه است. مهم‌ترین مزایای این روش سادگی، کم‌هزینه بودن و کارآمدی برای ساخت مواد باکیفیت است. توسعه هواژل‌ها به دلیل دشواری حذف حلال از شبکه‌های ژل پیچیده است. به‌طور معمول، فرایند تهیه هواژل‌ها شامل فرایند سل-ژل و متعاقباً خشک کردن است.

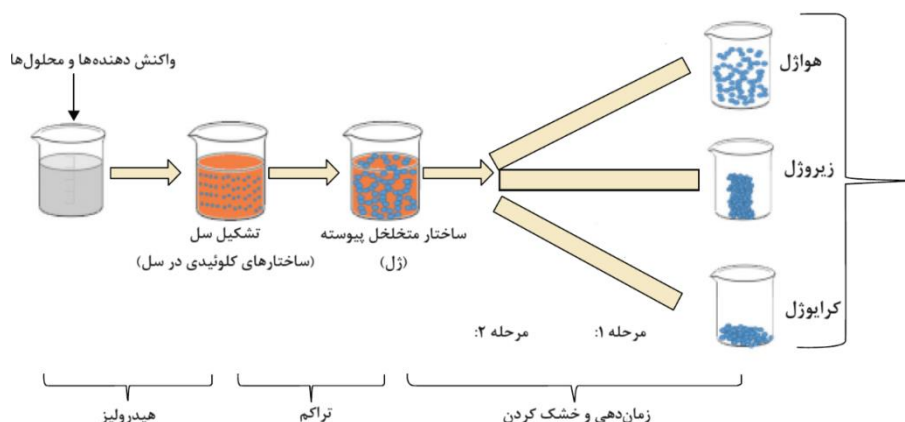
از طریق فرایند متداول سل-ژل، ژل‌های مرطوب متشکل از نانوذراتی با اندازه ۱ تا ۱۰۰ نانومتر به‌دست می‌آیند. مقدار زیادی حلال در شبکه این نانوذرات وجود دارد؛ بنابراین، برای حذف حلال از شبکه فرایند خشک کردن اعمال می‌شود و به این ترتیب ساختار متخلخلی با چگالی بسیار کم ایجاد می‌شود. ساختار متخلخل هواژل‌ها را می‌توان با تغییر پارامترهای مشخصه سل-ژل و نوع فرایند خشک کردن اصلاح کرد.

1. Sol-gel
2. Cryogel
3. Zerogels

۳ کلیات

علاوه بر این، وجود گروه‌های عاملی مانند گروه‌های $-OH$ ، $-NH_2$ و $-COOH$ روی سطح ذرات موجود در سل تشکیل‌دهنده هواژل‌ها می‌تواند ویژگی‌های آن‌ها را تغییر دهد.

طرح کلی فرایند تولید هواژل‌ها در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. در ادامه به شرح مختصری از مراحل سنتز هواژل‌ها به روش سل-ژل می‌پردازیم [۱، ۲]:



شکل ۱-۲. فرایند تولید هواژل‌ها

الف) آماده‌سازی سل: صرف‌نظر از اینکه پیش‌سازها نمک‌های معدنی یا آلکوکسیدهای فلزی باشند، فرایند سل-ژل، عبارت از تهیه ژل مرطوب است. مواد پایه در یک حلال مناسب مانند آب، اتانول، متانول یا مخلوطی از آن‌ها حل می‌شوند. پس از اختلاط شدید، انحلال اکسید فلز یا نمک‌های فلزی منجر به ایجاد یک سوسپانسیون کلونیدی با قطر ذرات در محدوده‌ی ۱ نانومتر تا ۱ میکرومتر می‌شود.

بسیاری از هواژل‌های زیستی از پلیمرهای زیستی مانند سلولز تهیه می‌شوند. تفاوت اصلی بین روش تهیه این دسته از هواژل‌ها با روش تهیه سایر هواژل‌های آلی و هواژل‌های معدنی مانند سیلیس در این است که در مورد هواژل‌های معدنی و سایر پیش‌سازهای غیر پلیمری، مرحله اولیه انجام واکنش‌های چند تراکمی و یا هیدرولیز برای اتصال مونومرها و تشکیل پلیمر است. درحالی‌که در مورد هواژل‌های زیستی، مرحله اولیه شامل انحلال پلیمر است و پس از آن ژل شدن صورت می‌گیرد.

ب) تشکیل ژل: سنتز هواژل به روش سل-ژل با حل کردن پیش‌سازهای مولکولی یا پلیمری در یک حلال مناسب شروع می‌شود. ژل به یک ساختار اسفنجی با منافذی که معمولاً حاوی مایع است اشاره دارد. در واقع ژل یک شبکه نامنظم و سه‌بعدی از ذرات و خوشه‌های کلئیدی است که از طریق پلیمریزاسیون پیش‌سازهای مولکولی تحت شرایط از پیش تعیین شده و ایجاد پیوندهای شیمیایی کووالانسی به هم متصل شده‌اند. در مواردی که منافذ با آب و الکل پر می‌شود، به این ژل‌ها به ترتیب، هیدروژل (یا آکوژل)^۱ و الکوژل^۲ گفته می‌شود. هنگامی که مایع موجود در این منافذ با هوا جایگزین می‌شود، این ماده به‌عنوان هواژل شناخته می‌شود. سوسپانسیون کلئیدی با اتصال عرضی^۳ محلول اکسید فلز از طریق واکنش‌های چند تراکمی یا القایی به ژل تبدیل می‌شود. به این ترتیب یک شبکه سه‌بعدی متصل به هم با اشکال نامنظم ایجاد می‌شود. افزایش غلظت، دما و pH و تراکم ذرات کلئیدی منجر به تشکیل یک ژل همگن و پایدار مملو از حلال اولیه (ژل مرطوب) می‌شود.

ج) زمان‌دهی: مرحله سوم در روش سل-ژل، فرایند زمان‌دهی است. پس از تکمیل فرایند ژل شدن، ژل‌های مرطوب برای مدت‌زمان معینی در یک محیط مایع خاص نگهداری می‌شوند تا چگالی پیوندهای متقابل آن‌ها افزایش یابد. زمان‌دهی به تقویت منافذ برای جلوگیری از فروریختن هواژل در طول فرایند خشک کردن کمک می‌کند. همچنین این فرایند تداوم واکنش‌های پلیمریزاسیون تراکمی و هیدرولیز را برای ترکیب مواد پیش‌ساز باقی‌مانده در محلول امکان‌پذیر می‌کند. ژل تشکیل شده برای چند ساعت تا چند روز در دمای مشخصی در یک آون نگهداری می‌شود تا اتصال عرضی پلیمری افزایش یابد. اتصال عرضی بیشتر باعث ایجاد هواژل بهتر با اندازه منافذ بزرگ‌تر و سطح ویژه بیشتر می‌شود.

د) خشک کردن: خشک کردن آخرین مرحله در سنتز هواژل است و شکل نهایی محصول را تعیین می‌کند. کنترل متغیرها در این مرحله گام مهمی در تثبیت خواص فیزیکوشیمیایی هواژل است. در فرایند خشک کردن هیدروژل (یا الکوژل)، هوا (یا یک گاز مناسب) بدون فروپاشی ساختار هیدروژل (یا الکوژل) سه‌بعدی جایگزین حلال می‌شود. مرحله خشک کردن در کیفیت و ویژگی‌های محصول نهایی نقش

1. Aquagel

2. Alcogel

۳. به شاخه‌ای که یک زنجیره پلیمری را به یک زنجیره پلیمری دیگر متصل می‌کند اتصال عرضی می‌گویند.

تعیین‌کننده‌ای دارد. از این رو پژوهشگران تلاش‌های زیادی را معطوف به ابداع روش‌های جدید خشک کردن و بهبود روش‌های مرسوم می‌کنند.

۱-۲ انواع روش‌های خشک کردن هواژل‌ها

به‌طور کلی، از سه نوع روش خشک کردن برای خارج کردن حلال از ژل استفاده می‌شود. این روش‌ها عبارت‌اند از: خشک کردن تحت فشار محیط، خشک کردن انجمادی و خشک کردن فوق بحرانی. بسته به روش مورد استفاده برای خشک کردن، ماده به‌دست آمده نام متفاوتی خواهد داشت. به‌عنوان مثال، اگر در تهیه محصول از فرایندهای خشک کردن معمولی استفاده شده باشد، آن را زیروژل می‌نامند. اگر از خشک کردن فوق بحرانی استفاده شود، ماده به‌دست آمده به‌عنوان هواژل و اگر از روش خشک کردن انجمادی استفاده شود، محصول نهایی به‌عنوان کرایوژل شناخته می‌شود. در ادامه به توصیف کلی این روش‌ها خواهیم پرداخت:

الف) خشک کردن تحت فشار محیط: در روش خشک کردن تحت فشار محیط، حلال موجود در منافذ ژل با گذشت زمان کافی حذف می‌شود. با این حال، ممکن است منافذ در طول حذف حلال انقباض پیدا کنند. در طول مدت تبخیر، کشش سطحی مایع در سطح مشترک جامد-مایع و مایع-بخار می‌تواند منجر به کشش موینگی بر روی دیواره‌های منافذ شود. اگر انقباض شدید باشد، دیواره‌های منافذ با یکدیگر تماس پیدا می‌کنند. این امر منجر به واکنش بین گروه‌های سطحی و فروپاشی ژل می‌شود. برای جلوگیری از انقباض و فروپاشی، لازم است تدابیری اتخاذ شود که تنش موینگی ایجاد شده در دیواره‌های منافذ را متوقف کند یا کاهش دهد. اصلاح شیمیایی سطوح دیواره منافذ با گروه‌های غیر قطبی سبب جلوگیری از تراکم ژل ناشی از وجود بارهای سطحی می‌شود. علاوه بر این، ممکن است تبادل حلال پرکننده منافذ با یک هیدروکربن یا یک حلال با کشش سطحی کمتر برای جلوگیری از تنش موینگی روی دیواره‌های منافذ مفید باشد. برای تولید هواژل در مقیاس بزرگ و با هزینه کم، خشک کردن در فشار معمولی محیط گزینه مناسبی است.

ب) خشک کردن انجمادی: روش خشک کردن انجمادی^۱ (یا لیوفیلیزاسیون^۲)

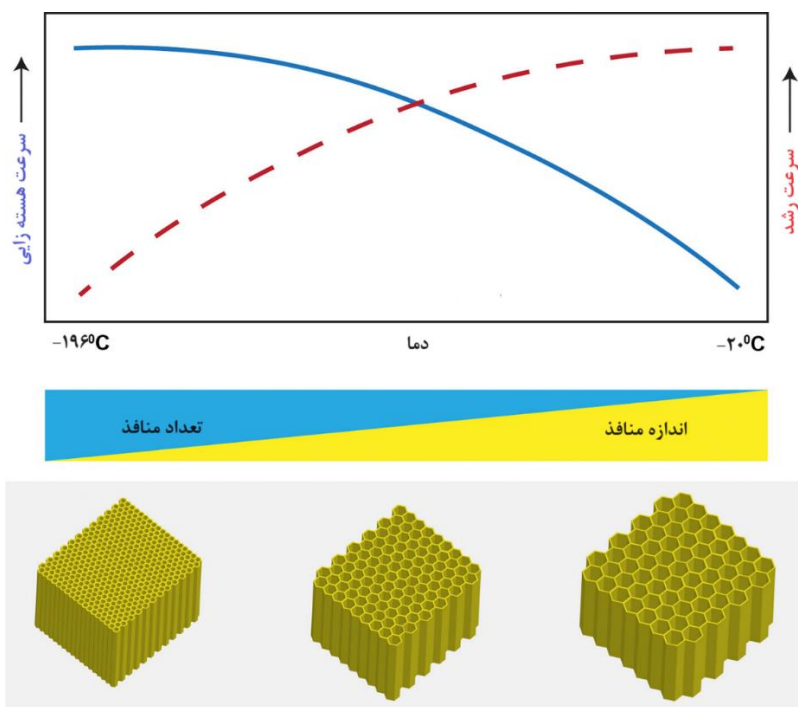
یکی دیگر از روش‌های خشک کردن است که برای حذف مایع از آکواژل‌ها و الکوژل‌ها استفاده می‌شود. خشک کردن انجمادی از تشکیل نیروهای موینگی و کشش سطحی در منافذ ژل مرطوب جلوگیری می‌کند. در این روش به منظور کاهش تنش‌های موینگی داخل منافذ، ژل مرطوب منجمد می‌شود و سپس با تصعید در فشارهای کم، حلال خارج می‌گردد. خشک کردن انجمادی یک فرایند سه مرحله‌ای است: ابتدا دمای نمونه به زیر نقطه سه‌گانه حلال پرکننده منافذ کاهش می‌یابد. مرحله دوم اعمال خلأ برای کاهش فشار و ایجاد یک گرادیان است. مرحله نهایی تصعید ژل منجمد در فشار مشخص است. ژل‌های خشک حاصل از این روش کرایوژل نامیده می‌شوند. در این فرایند، حلال بدون اینکه در معرض دمای بالا باشد، متحمل انتقال از فاز جامد به فاز گازی می‌شود. از آنجا که در این روش محلول در مرز فاز بین مایع و گاز قرار نمی‌گیرد، کرایوژل حاصل آسیب‌های ساختاری و بافتی کمتری می‌بیند. در واقع تشکیل بلورهای یخ بزرگ در شبکه ژل در فرایند انجماد منجر به افزایش اندازه منافذ می‌شود. علاوه بر این، ویژگی‌های فیزیکی هواژل مانند رنگ به میزان زیادی حفظ می‌شود.

سرعت تصعید تا حد زیادی به شکل ژل، دما و غلظت مواد اولیه در ژل بستگی دارد. برای دستیابی به یک شبکه ژل پایدار دوره زمان‌دهی در فرایند خشک کردن انجمادی، طولانی‌تر از سایر تکنیک‌های خشک کردن است. گاهی لازم است حلال اصلی با حلال دیگری که دارای فشار تصعید بالا، ضریب انبساط کم و دمای انجماد پایین است جایگزین شود. با افزودن نمک نیز می‌توان به این شرایط دست یافت. روش خشک کردن انجمادی مزو منافذ^۱ بیشتری نسبت به سایر روش‌های خشک کردن ایجاد می‌کند. هواژل‌های مبتنی بر نانوسلولز معمولاً با استفاده از روش خشک کردن انجمادی سنتز می‌شوند.

در روش خشک کردن انجمادی، کنترل دما برای بهینه‌سازی تخلخل، اندازه منافذ، مساحت سطح، طول کانال منافذ و اتصال منافذ ضروری است. همان‌طور که در شکل ۱-۳ نشان داده شده است، در دماهای پایین‌تر به دلیل سرعت هسته‌زایی بالای

۱. مواد نانومتخلخل بسته به اندازه حفره‌های خود به سه دسته میکرومتخلخل، مزومتخلخل و ماکرومتخلخل تقسیم می‌شوند. ساختارهای نانومتخلخلی که اندازه حفرات آن‌ها کمتر از ۲ نانومتر باشد میکرومتخلخل، موادی که دارای حفرات ۲ تا ۵۰ نانومتری می‌باشند مزومتخلخل و موادی با اندازه حفرات ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر و یا در مواردی بیش از ۱۰۰ نانومتر ماکرومتخلخل محسوب می‌شوند.

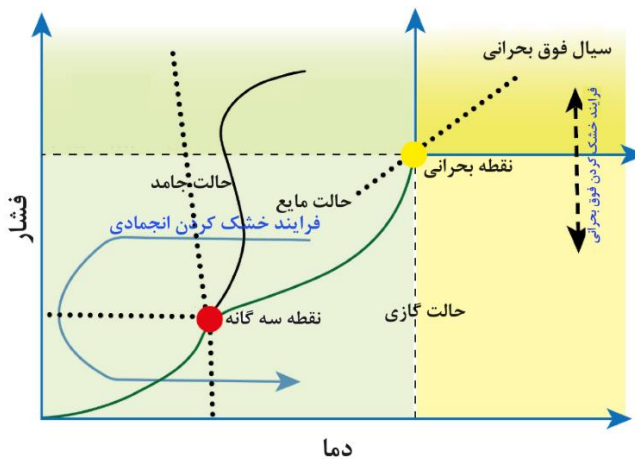
کریستال‌های یخ، تعداد مکان‌های هسته‌زایی بلورهای یخ در هیدروژل بسیار بیشتر است. به دلیل وجود تعداد زیادی هسته یخ، که رشد کریستال یخ را محدود می‌کند، تعداد زیادی منافذ با اندازه کوچک در هواژل به وجود می‌آید. درحالی‌که در دماهای بالاتر سرعت هسته‌زایی کندتر است؛ بنابراین تعداد مکان‌های هسته‌زایی کمتر منجر به تشکیل کریستال‌های یخ با اندازه‌های بزرگ‌تر می‌شود.



شکل ۱-۳. رابطه دمای انجماد هواژل و اندازه و تعداد منافذ [۳]

ج) خشک کردن فوق بحرانی: استفاده از روش خشک کردن فوق بحرانی به جای روش‌هایی مانند خشک کردن انجمادی و خشک کردن تحت فشار محیطی راه‌حل کارآمدی برای تولید هواژل در مقیاس انبوه محسوب می‌شود. خشک کردن فوق بحرانی به دلیل توانایی آن در حذف مؤثر مایع از ژل مرطوب بدون آسیب به ساختار و ویژگی‌های بافت هواژل رایج‌ترین روش خشک کردن هواژل‌های غیرپلیمری است. در خشک کردن فوق بحرانی، حلال موجود در داخل منافذ به صورت کنترل شده حذف

می‌شود و در نتیجه هواژل‌هایی با ساختار مطلوب و تخلخل ویژه بالا به وجود می‌آید. در فرایند خشک کردن فوق بحرانی از یک سیال فوق بحرانی^۱ (SCF) به‌عنوان حلال استفاده می‌شود. به این ترتیب می‌توان بر مشکلاتی مانند انقباض و فروپاشی منافذ که با روش‌های خشک کردن مرسوم پیش می‌آید غلبه کرد و تخلخل بالا و خواص بافتی ژل مرطوب را در فرم خشک حفظ نمود. شکل ۱-۴ نمودار حالت (فشار-دما) ماده و مقایسه تغییرات فازی طی فرایند خشک کردن هیدروژل با روش‌های خشک کردن انجمادی و خشک کردن فوق بحرانی را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۴. نمودار حالت (فشار-دما) و فرایند خشک کردن هیدروژل با روش‌های خشک کردن انجمادی و خشک کردن فوق بحرانی. (فرایند خشک کردن انجمادی از فازهای مایع-جامد-بخار و فرایند خشک کردن فوق بحرانی از فازهای سیال فوق بحرانی-گاز می‌گذرد.) [۴]

روش خشک کردن فوق بحرانی بر این پدیده استوار است که گاز و مایع در حالت فوق بحرانی به یک سیال همگن (سیال فوق بحرانی) تبدیل می‌شوند. تحت شرایط فوق بحرانی به دلیل ناپدید شدن فصل مشترک گاز-مایع، نیروهای موینگی در مایعی که منافذ را پر می‌کند، به صفر می‌رسد؛ بنابراین در زمانی که تمام مایع از ژل خارج شود انقباض ژل و آسیب ساختاری ظاهر نمی‌شود. در فرایند خشک کردن فوق

بحرانی، یک ژل غنی از حلال در داخل یک راکتور در معرض گازی مانند متان یا دی اکسید کربن قرار می‌گیرد. دما و فشار راکتور بالاتر از نقاط بحرانی نگه داشته می‌شود. دما و فشار فرایند طوری تنظیم می‌شود که حلال موجود در منافذ در سیال فوق بحرانی حل شود. پس از حذف سیال فوق بحرانی از منافذ، انتظار می‌رود که هواژل حاصل دارای یک شبکه ژل سه‌بعدی با ابعاد مشابه با ژل مرطوب باشد.

هواژل‌های خشک شده فوق بحرانی به دلیل کیفیت، خلوص، سطح و تخلخل بالا نسبت به هواژل‌های تهیه شده با روش‌های خشک کردن انجمادی و خشک کردن تحت فشار محیط برتری دارند؛ اما هزینه تولید در خشک کردن فوق بحرانی بالاتر است. خشک کردن فوق بحرانی یک فرایند ناپیوسته است و ممکن است شامل تبادل طولانی مدت حلال و مراحل اتوکلاو فشار بالا باشد. این موضوع از نظر هزینه و ایمنی برای تولید هواژل مطلوب نیست و مستلزم محاسبه دقیق متغیرها و تهیه دستگاه‌هایی با ضریب اطمینان بالا است.

هنگامی که با استفاده از تکنیک‌های معمول حلالی با کشش سطحی بالا (به عنوان مثال، آب) از یک ژل مرطوب تبخیر می‌شود، به دلیل تنش‌های موینگی درون منافذ، انقباض و از دست دادن حجم منافذ اجتناب‌ناپذیر است. به منظور به حداقل رساندن انقباض حجمی، قبل از فرایند خشک کردن فوق بحرانی، ابتدا حلال داخل منافذ ژل مرطوب با حلالی با کشش سطحی کمتر و نقطه جوش کمتر جایگزین می‌شود.

با توجه به دمای بحرانی محیط استخراج، روش خشک کردن فوق بحرانی را می‌توان به دو شیوه خشک کردن فوق بحرانی با دمای بالا و دمای پایین تقسیم کرد.

خشک کردن فوق بحرانی در دمای بالا: در روش خشک کردن فوق بحرانی،

ژل زمان‌دهی شده با همان حلالی که در منافذ ژل وجود دارد، در یک ظرف خشک‌کن فوق بحرانی قرار می‌گیرد. مقدار حلال مورد استفاده برای پر کردن راکتور با استفاده از یک معادله حالت مناسب محاسبه می‌شود. این مقدار به حجم راکتور و چگالی سیال فوق بحرانی بستگی دارد. باید در نظر داشت که مقدار بسیار کم حلال فشار کافی ایجاد نمی‌کند. خشک‌کن فوق بحرانی کاملاً مهر و موم و تا دمای بحرانی گاز مورد نظر گرم می‌شود. در این دما تبدیل حلال مایع به سیال فوق بحرانی فشار راکتور را افزایش می‌دهد. پس از به دست آمدن سیال فوق بحرانی، زمان ماندگاری مناسبی برای انتشار آن در منافذ و تماس با حلال موجود در منافذ در نظر گرفته می‌شود. بیشتر حلال‌های

مورد استفاده در این روش بسیار قابل اشتعال و قابل انفجار هستند. از این رو، روش خشک کردن فوق بحرانی در دمای بالا نیازمند طراحی راکتور مناسب و فرایند دقیق است. علاوه بر این، ممکن است حلال‌هایی مانند متانول در دما و فشار بالا با مواد تشکیل‌دهنده ژل واکنش دهند و در خواص ژل تغییراتی ایجاد کنند. به عنوان مثال، هواژل‌های سیلیکایی که با کمک حلال متانول ساخته می‌شوند و در فرایند خشک کردن فوق بحرانی در دمای بالا قرار می‌گیرند، آبگریزتر از آن‌هایی هستند که با روش خشک کردن فوق بحرانی در دمای پایین تهیه می‌شوند. معمولاً پلیمرها در دما و فشار بالا تجزیه می‌شوند یا با حلال واکنش می‌دهند. به دلیل واکنش‌پذیری ذاتی پلیمرهای آلی در دمای بالا، سنتز هواژل‌های مبتنی بر پلیمر آلی با خشک کردن فوق بحرانی در دمای بالا امکان‌پذیر نیست.

حلال‌های رایج مورد استفاده در فرایند خشک کردن فوق بحرانی در دمای بالا، الکل‌هایی مانند CH_3OH ، $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ و $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ هستند. دمای بحرانی این الکل‌ها بیش از ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد است. به دلیل دما و فشار بحرانی بالای آب (۳۷۴ درجه سانتی‌گراد و ۲۱۸ مگاپاسکال) شرایط فوق بحرانی به راحتی باعث حل شدن محصولات می‌شود؛ بنابراین قبل از خشک شدن فوق بحرانی بایستی آب با یک حلال آلی مناسب جایگزین شود.

خشک کردن فوق بحرانی در دمای پایین: در خشک کردن فوق بحرانی در دمای پایین، خشک کردن در دما و فشار پایین انجام می‌شود. شرایط دما و فشار مورد نیاز برای خشک کردن فوق بحرانی در دمای پایین بسته به نوع حلالی که باید حذف شود و نوع سیال فوق بحرانی مورد استفاده متفاوت است.

رایج‌ترین حلال مورد استفاده برای خشک کردن فوق بحرانی، دی اکسید کربن مایع است. دمای بحرانی دی اکسید کربن مایع ۳۱ درجه سانتی‌گراد است. از مزایای این حلال می‌توان به نقطه فوق بحرانی نسبتاً کم و سمیت ناچیز در مقایسه با حلال‌های دیگر اشاره کرد. در مقایسه با خشک کردن فوق بحرانی با دمای بالا، خشک کردن فوق بحرانی با کمک CO_2 هم مزیت صرفه‌جویی در مصرف انرژی را دارد و هم ایمن است. دی اکسید کربن غیرقابل اشتعال، ارزان و مناسب برای کاربرد در مقیاس بزرگ است.

اگرچه رفتار فیزیکی اکسید نیتروژن مشابه رفتار دی اکسید کربن است، اما این گاز در حالت فوق بحرانی یک اکسیدکننده قوی محسوب می‌شود. این امر مانع جدی

در به‌کارگیری اکسید نیتروژن در فرایند خشک کردن فوق بحرانی است. حلال‌های دیگری که می‌توانند برای خشک کردن فوق بحرانی در دمای بالا استفاده شوند عبارت‌اند از: هیدروکربن‌های آلیفاتیک مانند پروپان، بوتان و هگزان، کاربینول‌هایی مانند کاربینول، متیل کاربینول و ایزوپروپیل کاربینول، هیدروکربن‌های حاوی گروه کربونیل مانند استون، متیل استات، مشتقات هالوژن‌دار هیدروکربن‌ها، دی کلرومتان، دی کلرواتان و فریون‌ها.

برای به‌دست آوردن ژل مطلوب، لازم است قبل از خشک شدن فوق بحرانی، آب را با اتانول بدون آب جایگزین کرد. در روش خشک کردن فوق بحرانی با کمک CO_2 ژل به اتوکلاو منتقل می‌شود و گاز CO_2 با فشار زیاد و در دمای کم وارد آن می‌شود تا CO_2 مایع تشکیل شود. سپس دما به آرامی تا دمای فوق بحرانی افزایش می‌یابد. در تماس با CO_2 مایع، اتانول موجود در منافذ ژل‌ها به تدریج در CO_2 مایع حل می‌شود و محلول CO_2 در الکل تشکیل می‌شود و به آرامی از اتوکلاو خارج می‌گردد.

۱-۳ روش‌های مطالعه ویژگی‌های ساختاری هواژل‌ها

در فرایند آماده‌سازی هواژل‌ها، غلظت پیش‌سازها، نوع حلال، محتوای اکسید فلز، زمان‌دهی و دمای ژل مرطوب، پارامترهای خشک شدن و ... بر خواص محصولات تأثیر می‌گذارد. در شرایط اسیدی، هیدرولیز تسریع می‌شود. مقدار pH محلول اندازه نهایی ذرات و سطح ویژه ترکیب را تعیین می‌کند. ویژگی‌های ساختاری هواژل‌ها مرتبط با مؤلفه‌هایی همچون سطح ویژه، حجم کل منافذ و توزیع اندازه حفره‌ها است. متداول‌ترین روش مورد استفاده برای اندازه‌گیری این ویژگی‌ها بررسی جذب گاز است. به این منظور، ابتدا نمونه گاززدایی می‌شود تا مولکول‌های آب جذب شده در سطح آن حذف شود و سپس با استفاده از نیتروژن مایع تا دمای ۷۷ کلوین خنک می‌شود. سپس یک گاز مناسب، عمدتاً نیتروژن (N_2) به نمونه وارد شده و مقدار گاز جذب شده در فشارهای مختلف محاسبه می‌شود. در مرحله بعد گاز جذب شده در سطح به تدریج در همان سطوح فشار آزاد می‌شود و مقدار گاز دفع شده محاسبه می‌گردد. ایزوترم‌های جذب و دفع به‌دست آمده از این فرایندها را می‌توان برای