خواص ویژه، کاربردهای صنعتی- زیست پزشکی و روشهای نوین سنتز نانوذرات تیتانیم

هستی سحرخیز[۱]، پروا نسیمی[۱،۲]، منصوره صادقی[۳]*

[۱]آزمایشگاه میکروبیولوژی، پژوهشسرای امام جعفر صادق، اهواز

[۲]گروه زیست شناسی، دانشکده علوم، واحد علوم و تحقیقات تهران، تهران

[۳]گروه مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد

چکیده

هدف از این مطالعه، بررسی خواص وِیژه، روش‌های نوین سنتز و کاربردهای صنعتی- پزشکی نانوذره تیتانیم است. پژوهش حاضر، مروری بر یافته‌های مقالات معتبر نمایه شده و پایان نامه‌ها تا سال ۲۰۱۹ است. از روش‌های رایج سنتز نانوذرات تیتانیم می‌توان به آب گرمایی و سل-ژل اشاره کرد. به‌تازگی، روش‌های ترکیبی مانند سل-ژل-الکتروفورز و سل-ژل-آسیاب و روش‌های سنتز زیستی یا سبز با گیاهان بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. خواص ویژه این نانوذرات مانند مقاومت بالا در برابر دما و فشار، خودتمیز کنندگی، ضدمیکروبی، غیرسمی و تمایل به ارتباط با پروتئین‌ها و سلول‌ها باعث کاربرد وسیعشان در ساخت ایمپلنت‌ها، صنایع، مهندسی بافت و تشخیص و درمان بیماری‌ها شده است. کاربرد این نانوذره مستلزم پژوهش‌های کاربردی و وسیع‌تر در انسان است تا بتواند جایگزین بسیاری از ترکیبات شیمیایی سمی و گران قیمت شود.

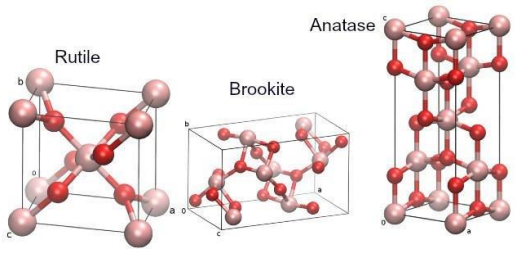
واژه‌های کلیدی: *نانوذره تیتانیوم، سنتز سبز، ایمپلنت، اثر خود تمیزکنندگی، مقاومت بالا، اثر ضد میکروبی.*

ایمیل نویسنده مسئول:mansoure.sadeghi67@gmail.com

۱-مقدمه

ترکیبات معدنی سفید رنگ دی اکسید تیتانیم اغلب بدون شکل خاص (آمورف) و در سه فاز بلوری بروکیت (ارتورمبیک)، آناتاز (تتراگونال) و روتایل (مکعبی) مشاهده می شود (شکل ۱). ساختار بلوری متفاوت این مواد معدنی ارزشمند باعث بروز ویژگی و خواص متفاوت در آنها با وجود فراگشت فراوانشان می شود. به طوری که ساختار بروکیت بسیار ناپایدار است. همچنین، آناتاز پایداری محدود و در دمای بالاتر از ۴۵۰ درجه سانتیگراد به روتایل تبدیل می شود. اما فاز روتایل از نظر ترمودینامیکی پایدارترین ساختار بلوری اکسید تیتانیم است [۱].

خواص ویژه و متعدد شیمیایی، فیزیکی و زیستی این نانوذره باعث کاربرد وسیع آن در علوم متفاوت شده است. مقاومت بالای نانوذرات تیتانیم در شرایط آسیب رسان از جمله ویژگی‌های بارز آنها است. افزودن نانو دی اکسید تیتانیم به پودر بتن می‌تواند منجر به افزایش مقاومت آن در برابر خوردگی و فرسایش، افزایش هدایت جریان الکتریکی و کاهش مقاومت آن در برابر جریان الکتریکی شود. به نظر می‌رسد پر شدن منافذ احتمالی در ساختار بتن جامد با استفاده از نانوذرات دی اکسید تیتانیم منجر به بهبود مقاومت و هدایت جریان الکتریکی آن می شود [۲].



شکل ۱: نحوه ي آرايش هشت وجهي دی‌اکسید تیتانیم در سه فاز روتایل، آناتاز و بروکیت.

بلورهای طبیعی روتایل، آناتاز و بروکیت به ترتیب به شکل منشوری دوقلو، هشت وجهی با ساختار دوهرمی و لوح ها یا تخته ها یی با نمای کلی شبه شش گوشی دیده می‌شوند [۳].

منگرولا و جوشی در سال ۲۰۱۷، فیلم های نازک دی اکسید تیتانیم با ظاهری بسیار شفاف را با روش تبخیر پرتو الکترونی در بستری از شیشه‌ای تمیز تولید کردند که مقاومت بالا در برابر دما، انجماد و گازها را از خود نشان می‌داد. حساسیت فیلم متشکل از نانو اکسید تیتانیم نسبت به گاز دی اکسید کربن در غلظتهای کمتر از ۵۰ppm نزدیک به ۱۰۹ امگا بود. افزون برآن، ویژگی خود تمیز کنندگی بسیار بالایی را فیلم مورد مطالعه در حضور نور خورشید از خود نشان می دهد [۴].

از جمله ویژگی‌های دیگرمواد ساخته شده از نانوذرات تیتانیم می توان به مقاومت در برابر شرایط التهابی و عفونت اشاره کرد که در مصارف بالینی و بویژه ابزارآلات پزشکی، ایمپلنت های دندانی و استخوانی مورد توجه قرار گرفته و ضروری است. در این کاربرد مقاومت در برابر خوردگی در

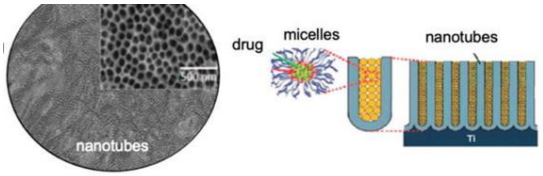
تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۴/۰۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۵/۱۳ تاریخ چاپ: ۱۳۹۸/۰۶/۰۵

مایعات بدن اهمیت ویژه‌ای پیدا می کند. سوتنیزسوک و همکارانش در سال ۲۰۱۹، توانستند با استفاده از فاز تثبیت بتا غیرسمی و پالایش دانه های کریستالی تیتانیم بر مقاومت در برابر شرایط التهابی مشابه با شرایط فیزیولوژیک بدن انسان اثر گذاشته و مقاومت نانوکریستال های تیتانیم را به شدت افزایش دهند [۵].

در پژوهشی مشابه، این گروه با توجه به اهمیت مقاومت در برابر خوردگی به عنوان یکی از خواص کاربردی نانوذرات تیتانیم، به بررسی افزایش مقاومت در برابر خوردگی در مایعات مشابه بدن انسان در شرایط فیزیولوژیک در محیط کشت پرداختند. آنها دریافتند که بیشتر، گرم و سرد کردن ناگهانی فلزات طی آنیلینگ منجربه کاهش استحکام آنها می شود، اما در مورد مواد نانوکریستال، اثر متفاوتی پس از آنیلینگ با درجه حرارت اندک دیده می شود. نتایج مطالعه این گروه نشان داد که آنیلینگ با دمای پایین یک روش سریع، ساده و ارزان برای بهبود خواص مکانیکی و افزایش مقاوت در برابر خوردگی نانوتیتانیم است و در مواردی که تهیه ایمپلنت‌های پزشکی مد نظر باشد، بسیار مهم خواهد بود [۵].

تمایل جذب ترکیبات زیستی مانند اتصال به بافتها و ارتباط با پروتئین‌ها از جمله ویژگی های آلیاژهای تیتانیمی است که با روش های نوینی به منظور کاربرد در زیست شناسی و پزشکی ساخته می‌شوند. از سوی دیگر، ارتباط و یکپارچگی بافت استخوان که در آن ایمپلنت های تیتانیمی گذاشته می شود، بسیار حائز اهمیت است. روش آندایزینگ به عنوان یک روش مقرون به صرفه برای تولید نانوذرات تیتانیم براساس رشد الکترولیتی لایه های اکسید تیتانیم منجر به تولید کامپوزیتی با آرایش بسیار منظم حاوی منافذ ۱۵ تا ۲۰۰ نانومتری می شود که قابلیت ارتباط با بافت استخوان از طریق جذب املاح معدنی و پروتئین های شرکت کننده در استخوان سازی را دارد [۶].

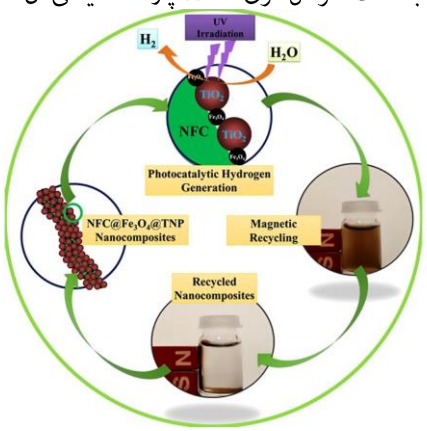
با توجه به اینکه اندازه نانوذرات تیتانیم می تواند در بسیاری از خاصیت‌های آن اثر بگذارد، سوزا و همکارانش در سال ۲۰۱۹، نشان دادند که به راحتی با ایجاد تغییرات در اندازه نانوذرات تیتانیم می توان تمایل آنها به پروتئین و پپتیدها را در محیط کشت افزایش داد (شکل ۲). در واقع این نوع ملکول‌های پروتئین است که تعیین می‌کنند به ذره تیتانیم با چه ابعادی متصل شود. بنابراین، هر نوع خاص پروتئین تمایل به اتصال به نانوتیتانیم با اندازه ای خاص را دارد. از این رو، می توان با تغییر در ریخت‌شناسی و اندازه نانو ذرات تیتانیم بکار رفته در مصارف زیستی و محیط زیستی، قدرت ارتباط با سلول ها، ملکول‌ها و داروهای خاص را افزایش داد. این قابلیت می‌تواند در تهیه نانولوله های تیتانیمی حامل دارو و ایمپلنت ها بسیار مفید باشد [۷].



شکل ۲: تغییر در قابلیت اتصال نانولوله های تیتانیمی به داروها از طریق تغییر در اندازه نانو ذرات به کار رفته در سنتز حامل داروی [۷].

توجه به ویژگی ریخت‌شناسی سطح ایمپلنت های نانوتیتانیمی مانند زبری، بافت و رطوبت ضروری است تا بتوان طول عمر و کارآیی آن را در بدن انسان افزایش داد. ویژگی‌های ریخت‌شناسی هر ایمپلنتی وابسته به کاربرد آن با پولیش دادن ذرات نانوتیتانیومی تعیین می شود [۸].

ویژگی فتوکاتالیستی از خواص دیگر نانوذرات تیتانیم است که در تولید رشته های نانوسلولوزی به عنوان ساختاری تجدید پذیر، در جامعه پژوهشی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. کاربرد سلولز نانورشته ای /مگنتیت/ نانوذرات دی اکسید تیتانیم منجر به تولید فتوکاتالیستی با قدرت جذب بسیار بالا (شکل ۳) و قابلیت بالای تجدید پذیری توسط یک آهنربا به علت خواص فوق العاده پارامغناطیسی آن شد [۹].



شکل ۳: سنتز نانوکامپوزیت‌ها از سلولز / مگنتیت / دی اکسید تیتانیم (NFC @ Fe3O4 @ TNP) و کاربرد آنها در تولید فتوکاتالیست ها. این دسته فتوکاتالیست ها علاوه بر ویژگی جذب بالا، به راحتی با یک آهنربای قوی توانایی تجدید شدن را دارند [۹].

از جمله مهم ترین خواص به‌تازگی کشف شده نانو دی اکسید تیتانیم می توان به خواص ضدمیکروبی آن اشاره کرد. راجاوی و همکارانش در سال ۲۰۱۹، نشان دادند که سطوح دولایه با ساختار دوبعدی متشکل از نانوذرات تیتانیم می توانند از طریق فعال کردن گونه‌های فعال اکسیژن خارج سلولی در باکتری‌ها و درنهایت آسیب سلولی منجر به مرگ آنها شوند. این اهمیت کاربرد این نانوذره در تولید ابزارهای پزشکی را نشان می دهد [۱۰].

انعطاف‌پذیری از جمله ویژگی های دیگر آلیاژ نانوتیتانیم است که اهمیت این ترکیب را در ساخت ایمپلنت‌های ارتوپدی افزایش می دهد. تهیه ایمپلنت های متشکل از ۹۸

درصد نانودی اکسید تیتانیم و ۲ درصد هیدروکسی آپاتیت می‌تواند باعث افزایش حدود ۴ درصد انعطاف بیشتر در مقایسه با سایر ایمپلنت‌ها شود [۱۱].
با توجه به خواص ویژه و بسیار وسیع نانوذرات تیتانیم، کاربرد این ترکیب در بسیاری از علوم از صنایع گرفته تا کشاورزی و پزشکی بسیار مفید خواهد بود. بنابراین، در ادامه پژوهش حاضر با تاکید بر ویژگی این نانوذره به بررسی روش‌های متفاوت سنتز و کاربرد تخصصی آن در زمینه های متفاوت می‌پردازیم.

۲-بخش تجربی

پژوهش بالا مروری بر نتایج بدست آمده از مطالعات در زمینه خواص، کاربرد و روش های متفاوت سنتز نانوذرات تیتانیم را در بر می‌گیرد. منابع علمی معتبر لاتین و فارسی شامل: مقاله ها، پایان نامه‌ها و کتاب‌های معتبر نمایه شده در تهیه مقاله حاضر مورد استفاده قرار گرفته اند.

۳- تجزیه و تحلیل نتایج

۳-۱- روش های سنتز نانو ذرات تیتانیم

۳-۱-۱- روش سل-ژل

روش سل ژل بر اساس واکنش‌های بسپارش معدنی استوار است. این فرایند شامل چهار مرحله: آبکافت، تغلیظ، خشک شدن و تجزیه حرارتی است. طی این روش، آبکافت پیش‌سازهای آلکوکسیدهای فلزی یا غیر فلزی با آب و یا آلکلیدها انجام می شود. افزون بر آب و الکل، اسید نیز در هیدرولیز پیش ماده اولیه به کار برده می‌شود. در مرحله بعدی حلال حذف می شود. کاربرد روش سل ژل برای تهیه نانوتیتانیم واجد مزایای متعددی از جمله: آماده سازی محلول و پردازش ژل در دمای محیط، یکنواختی فراورده، دمای پایین پختن، سهولت ساخت مواد چند جزئی و کنترل کامل اندازه و شکل ذرات پودر و همچنین، توزیع اندازه ذرات است [۳].

۳-۱-۲- روش میکروامولسیون

میکروامولسیون عبارت است از روشی ترمودینامیک پایدار که طی حل شدن ایزوتروپیک اپتیکی دو مایع ناپیوسته که با یک ماده فعال در سطح تثبیت شده‌اند، انجام می شود. این روش یک محیط میکرو ناهمگن برای تولید نانوذرات فراهم می‌کند. تشکیل ذرات در چنین سیستمی با پراکنش واکنش دهنده در قطرات و طی پویایی مبادله بین قطره ای واکنش دهنده ها کنترل می شود. حفرات میکرو تثبیت کننده ماده فعال در سطح یک اثر قفس مانند ایفا می کنند که باعث محدود شدن رشد و تجمع ذرات می شود. میکروامولسیونها به دو صورت ساخته می شوند که عبارتند از: روغن در آب و آب در روغن. این نامگذاری براساس مقادیر آبی و غیر آبی محلول است. میسل‌ها در محیط آبی شکل می‌گیرند، جایی که زنجیره هیدروکربن‌های آبگریز از ماده فعال در سطح به سمت داخل میسل قرار گرفته و گروه‌های آبدوست از ماده عال در سطح در تماس با محیط آبی اطراف قرار می‌گیرند. از سوی دیگر، میسل معکوس در محیط غیر آبی قابل تشکیل شدن است که در آن گروههای هیدرولیکی سر به سمت هسته میسلی قرار می گیرند و گروه‌های آبگریز به سمت خارج هدایت می شوند. پایداری این دو دسته امولسیون‌ها به اندازه ذرات، متابولیسم ذرات جامد و تعامل ذرات بستگی دارد. مزیت این روش این است که اندازه ذرات را می‌توان تحت تاثیر نسبت ماده فعال در سطح به آب تغییر داد [۱۲].

۳-۱-۳- رسوب گذاری

طی این روش، رسوب از یک فاز مایع همگن به علت تغییرات فیزیکی (دما، pH، تبخیر محلول، غلظت واکنش دهنده و غیره) و یا فرایند شیمیایی (افزودن اسیدها و پایه‌ها، استفاده از عوامل تشکیل دهنده پیچیده) تشکیل می شود. تقریبا در همه موارد تشکیل یک فاز جامد جدید در محیط مایع ناشی از دو فرایند ابتدایی است که به طور همزمان یا به صورت متوالی اتفاق می افتند و شامل تشکیل کوچکترین ذرات ابتدایی فاز جدید به صورت پایدار و سپس، رشد یا تجمع ذرات تشکیل شده است. سینتیک ایجاد و رشد ذرات در محلول های همگن می تواند با انتشار کنترل شده آنیون ها و کاتیون ها تنظیم شود. با کنترل عواملي که روند رسوب را مشخص مي کنند مانند: pH، غلظت واکنش دهنده ها نسبت به یون ها، تولید نانو ذرات با اندازه هاي بسیار کوچک امکان پذیر است. برای سنتز نانو ذرات به فرم اکسید شده، فرایند مکمل بر رسوب‌ها طی دو مرحله افزودن یک محلول مانند سدیم هیدروکسید، آمونیم هیدروکسید، اوره و غیره به ماده خام اولیه و سپس عملیات حرارتی برای کریستال شدن اکسیدها انجام می شود [۱۳].

۳-۱-۴- روش آب گرمایی

سنتز آب گرمایی شامل مشارکت دو فاز بعنوان کاتالیست و گاهی اوقات به عنوان یک جزء از فاز جامد در دمای و فشار بالا است. این روش برای تولید نانوذرات پراکنده و بسیار همگن است و برای پردازش مواد نانوبایل و نانوکامپوزیت کاربرد وسیع دارد و به‌طور گسترده در صنعت سرامیک استفاده می شود [۳].
تاکنون چندین پژوهش جزئیات سنتز آب گرمایی ذرات دی اکسید تیتانیم و تاثیر پارامترهای مختلف مانند دما، مدت زمان آزمایش، فشار، نوع حلال و pH را بر سنتز آن طی این روش مطالعه کرده اند. سنتز دی اکسید تیتانیم معمولا در اتوکلاوهای کوچکی از نوع "موری" انجام می شود، که پوشش های تفلون دارند و شرایط سنتز ذرات نانو تیتانیم در این دستگاها شامل دمای بالای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار کمتر از ۱۰۰ بار است. استفاده از چسب‌های تفلون در این روش کمک می‌کند تا نانوذرات خالص و همگن تولید شود. در سال-های اخیر، حلال های متعددی برای تولید نانوذرات تیتانیم با روش آب گرمایی مورد بررسی قرار گرفته اند که از آن جمله می‌توان به اسید نیتریک، اسید کلریدریک، اسید فرمیک و

اسید سولفوریک اشاره کرد. از میان تمامی آنها اسید نیتریک یک حلال معدنی ساز بهتر برای به دست آوردن نانوذرات دی اکسید تیتانیم پراکنده با ترکیب همگن در آزمایشگاه است [۱۲].

۳-۱-۵- حلال-حرارتی

روش حلال-حرارتی تقریبا مشابه روش آب گرمایی است، بجز اینکه حلال های آلی به جای آب مورد استفاده قرار می گیرند. این روش می تواند به عنوان یک واکنش شیمیایی یا تبدیل در یک حلال آلی مانند متانول، بوتانول و تولوئن تحت فشار و دمای معین انجام شود. به طور کلی، برای پردازش مواد نهایی، یک فرایند حرارتی بعدی نیز نیاز است. مورفولوژی ذرات، فاز بلوری و شیمیایی سطحی دی اکسید تیتانیم حاصل ازحلال-حرارتی می تواند به راحتی با تنظیم ترکیب پیش ماده، دمای واکنش، فشار، خواص حلال و زمان کنترل شود. در مقایسه با روش آب گرمایی، روش حلال-حرارتی اجازه می دهد که فراورده از آنیون های خارجی آزاد شود، زیرا محلول آلی دارای ضریب نفوذ نسبی کمتر از گونه یونی آزاد است. پردازش حلال-حرارتی روش شیمیایی عالی است که امکان ساخت سازه های منحصر به فرد در دماهای پایین واکنش را فراهم می‌کند. نانوذرات دی اکسید تیتانیم تهیه شده از این روش واجد فعالیت فوتوکاتالیستی بسیار بالاتر از فراورده‌ها تهیه شده به روش تجاری است [۱۴].

۳-۱-۶- الکتروشیمیایی

سنتز الکتروشیمیایی یک رویکرد چند منظوره با دمای پایین برای تولید فیلم های نازک پیشرفته مانند اپیتاکسالیال، سوپرچات، کوانتومی و نانوپور است. تغییر پارامترهای الکتروکافت مانند پتانسیل، تراکم، دما و pH به راحتی می تواند وضعیت فیلم ها را کنترل کند. برای تجمع دی اکسید تیتانیم، هر دو رویکرد آنیونی و کاتیونی می تواند استفاده شود. مزیت نانولوله های دی اکسید تیتانیم تولید شده توسط آنودایز کردن و یا اکسایش آنودایز این است که آنها به راحتی در جهت عمود بر بستر متصل می شوند، که باعث می شود مسیرهای انتقال الکترون بسیار بهبود یافته تر از ساختارهای مخلوط غیر تصادفی باشد. در این روش،۱۶۰ ساختار نانولوله دی اکسید تیتانیم با اندازه های ۲۲-۱۱۰ نانومتر، طول ۲۰۰-۶۰۰۰ نانومتر و ضخامت دیواره ۷-۳۴ نانومتر به راحتی با تنظیم شرایط الکتروشیمیایی ذکر شده، تولید می‌شوند [۳ و۱۲].

۳-۱-۷- سنتز سبز

بسیاری از موجودات زنده می توانند مواد معدنی در داخل یا خارج سلول خود تولید کنند. استفاده از میکروارگانیسم یک رویکرد سازگار با محیط زیست برای تولید نانومواد است که از مواد شیمیایی سمی در پروتکل سنتز آنها استفاده نمی شود. روش های بیولوژیکی سنتز نانوذرات را که در آنها از باکتری ها، قارچ و عصاره گیاهان به عنوان عوامل کاهنده استفاده می شود، در اصطلاح روش های سنتز سبز نیز می نامند [۱۵]. نانوذرات مشتق شده از باکتری ممکن است بسپارش قابل توجهی را از خود نشان دهند، زیرا اندازه ذرات معدنی تحت تأثیر رشد سلولی باکتری، ترکیب محلول انکوباسیون و شرایط رشد مواد معدنی قرار می گیرد. باکتری‌ها با طیف وسیعی از ریخت‌شناسی می توانند برای تولید نانوساختارها در اشکال متفاوت مورد استفاده قرار گیرند. به عنوان مثال، باسیل، اسپریولوم، ویبریو، باکتری فوزیپور، باکتری‌های مربعی و باکتری ستاره‌ای، می توانند منجر به ساختارهای توخالی نانولوله ها، نانو کریستال ها، نانو کاشی ها، حوزه های دوقلو، حوزه های زنجیره ای و غیره شوند. ازین رو، روش سنتز سبز به عنوان جایگزینی برای غلبه بر محدودیت روش های متداول است و طی این روش گیاهان و میکروارگانیسم‌ها بهترین گزینه برای تولید نانوذرات تیتانیم هستند. استفاده از گیاهان به منظور سنتز نانوذرات تیتانیم به عنوان روشی سودمند در مقایسه با میکروب ها بدلیل وجود تنوع گسترده مولکول‌های زیستی که در گیاهان می تواند به عنوان عوامل محدود کننده و کاهنده عمل کند باعث افزایش میزان کاهش و تثبیت نانوذرات می‌شود. نانوذرات سنتز شده زیستی دارای کاربردهای فراوانی در زمینه‌های متفاوت هستند [۱۶].

در روش سنتز سبز به کمک گیاهان، نانوذرات تیتانیم با استفاده از عصاره گیاه تهیه شده و با پیش ماده با پایه تیتانیم مخلوط می شود. ابتدایی ترین نشانه برای سنتز نانو تیتانیم تغییر رنگ محلول است. انتخاب گیاه مناسب مهم ترین گام در این فرایند محسوب می شود. طی پژوهش‌های انجام شده، پژوهشگران موفق به سنتز نانوذرات تیتانیم از گیاه نیکتانتس [۱۷]، میوه درخت اسکوآموسا [۱۸]، ریشه گیاه E. heteradena Jaub [۱۹]، گل راعی [۲۰] و دانه گیاه Cucurbita pepo [۲۱] شده‌اند. ساده بودن فرایند سنتز، مقرون به صرفه بودن، قابلیت تولید نانوذرات با ابعاد بسیار کوچک و زیست سازگار بودن از مزیت های بسیار مهم این روش محسوب می شود.

۳-۱-۸- سل-ژل و الکتروفورز

در این روش سنتزنانولوله های دی اکسید تیتانیم در قالب های نانو اکسید آلومینیوم متخلخل و با استفاده از روش انباشت الکتریکی مستقیم جریان انجام می شود. سل تیتانیم به درون کانال های قالب و با استفاده از برق رسانی سل-ژل سنتز می شود. به کمک پیش ماده ارگانومتالیک، تیتانیم سل پایدار تهیه و با اعمال میدان الکتریکی مستقیم به درون کانال‌های قالب رانده شده تا نانولوله‌ها بر جداره حفرات تشکیل شوند. پس از آماده سازی قالب، سل پایدار از تترابوتیل اورتوتیتانیا تهیه و با اسیدی کردن pH ذرات معلق درون محلول پایدار شده و با انجام عملیات انباشت با ولتاژ بالا سل پایدار بدست می‌آید. پس از اتمام انباشت، قالب درون خشک کن قرار گرفته تا سل به ژل تبدیل شود. در پایان برای تبلور

قالب حاوی ژل تحت عملیات حرارتی قرار می‌گیرد. این روش نیازمند آماده‌سازی قالب است و کیفیت و رشد مناسب نانولوله ها وابسته به روش برق رسانی است [۲۲].

۳-۱-۹- سل-ژل و آسیاب

از دیرباز استفاده از آسیاب برای تولید ذرات با ابعاد نانو مطرح بوده است. استفاده از آسیاب برای تولید نانوذرات در گروه روش‌های مکانیکی جای دارد. می توان با ترکیب روش سل ژل و آسیاب، نانوذرات تیتانیم با ابعاد ریز و واکنش پذیری بالا تولید کرد. سل مورد استفاده از تترا -n-بوتیل تیتانات تهیه می شود و نسبت حجمي تترا-n-بوتیل تیتانات به آب ۱ به ۱۰ انتخاب می شود. pH محلول با استفاده از آمونياك به ۷ رسانده شده و ژل حاصله در دماي ۵۰ درجه به مدت چند ساعت خشك می شود. در این پژوهش از دو آسیاب دستی و سیاره ای استفاده می شود که آسیاب سیاره ای ذرات بسیار ریزتری را می تواند در مقایسه با روش دستی تولید کند. در واقع میتوان به این نتیجه رسید که روش ترکیبي سل-ژل وآسیاب سیاره‌اي، نانوذرات بسیار ریزی را می تواند سنتز کند [۲۳].

۳-۲- کاربرد نانوذرات تیتانیم

۳-۲-۱- تهیه بتن مستحکم و خودتمیز شونده

بر اساس مطالعات انجام شده در زمینه ساخت بتن، می توان خواص فیزیکی و مکانیکی آن را با استفاده از فناوری نانو ارتقا داد. یکی از مواد موثر در این زمینه نانوذرات تیتانیم است. این استحکام از طریق افزودن نانوذرات دی اکسید تیتانیم به بتن و در نتیجه، افزایش چگالی و به دنبال آن مقاومت فشاری و خمشی بتن انجام می شود. این بتن واجد مقاومت بسیار بالا در برابر چرخه های یخبندان و ذوب بوده و مناسب برای مناطق سردسیر است. افزون بر آن، بدنبال افزودن نانوذرات تیتانیم به بتن می‌توان باعث ایجاد خاصیت خود تمیزشوندگی، ضد مه و غبار، آلاینده زدایی و تصفیه کنندگی شد که این ویژگی‌ها بتن را برای رویه پیاده‌روها، زیرگذرها و رویه تونل‌ها گزینه ای مناسب می سازد. بتن تهیه شده به این روش می تواند با توجه به هزینه بالای روشهای تهویه و تمیزکاری دارای توجیه اقتصادی باشد [۲۴].

۳-۲-۲- تجهیزات کشاورزی

در صنعت کشاورزی مبارزه با آفات و حشرات یک امر ضروری است. در میان راه حل های مختلف، استفاده از سموم شیمیایی برای مبارزه با آفات و امراض گیاهی روش موثر و متداولی محسوب می شود. کاربرد این سموم عمدتا به صورت محلول در آب و از طریق سمپاشی زمینی و هوایی انجام می شود. خاصیت خورندگی سموم کشاورزی و خورده شدن لوازم و تجهیزات کشاورزی با استفاده از آنها یک معضل برای کشاورزان و صنعت کشاورزی محسوب می شود. این خاصیت خورندگی سموم در فلزات به مراتب بالاتر از سرامیک‌ها، بسپارها و کامپوزیت‌ها است. بنابراین، لازم است تا قطعات فلزی مذکور با پوشش‌هایی محافظت شوند. امروزه نانوپوشش‌های سرامیکی جایگاه ویژه ای در این زمینه پیدا کرده‌اند. در این میان، استفاده از پوشش های نانوسرامیکی اکسید تیتانیم توسط محققان بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این کاربرد به دلیل وجود ویژگی الکتریکی و حرارتی مناسب، مقاومت به خوردگی، اکسایش و سایش این نانوذره است [۲۵].

۳-۲-۳- بسته‌بندی مواد غذایی

محافظت فراورده و حفظ کیفیت آن دو هدف مهم صنایع بسته بندي مواد غذايي است. در نتیجه، کاربرد فناوري نانو در جنبه هاي مختلف صنايع غذايي بخصوص در صنايع بسته بندي، ايمني و بهينه سازي فرآوري مواد غذايي مورد توجه خاص قرار گرفته است. استفاده از نانو ذرات در تهیه پوشش هاي محافظ منجر به تماس بين تركيبات نانوكامپوزيتي موجود در بسته بندي ها و مواد غذايي می شود که این امر افزایش زمان ماندگاري فراورده‌ها غذايي را درپی دارد. همچنین، بسپارهاي داراي ذرات نانو مورد استفاده در بسته بندی های جدید داراي خاصيت نفوذناپذيری بالايي هستند و به همين دليل اين ذرات قادرند مسير پيچيده تري را در مقابل نفوذ ساير مولكولها و بويژه تركيبات پاتوژن ايجاد كنند. نانوذرات اکسید تیتانیم از جمله مهم‌ترین نانوذرات هستند که بدلیل ویژگی‌های کاربردی مانند، ویژگی نوری، نفوذپذیری و ویژگی حرارتی در ترکیب با بسپارهای رایج بسته بندی صنایع غذایی به کار می روند [۲۶].

۳-۲-۴- تصفیه آب

با توجه به تاثیر منفی آلودگی محیط زیست بر سلامت انسان، حذف آلاینده ها و آلودگی از آب و محیط های آبی یکی از مسائل مورد توجه دانشمندان ماستی باشد. کاربرد کلر حتی به مقادیر ناچیز در طی فرایند گندزدایی آب می تواند منجر به تشکیل فراورده‌ها جانبی موثر بر سلامت انسان و دیگر موجودات زنده شود [۲۷]. بنابراین، از میان روشهای متعدد رایج جهت پاکسازی و سالم سازی آب از جمله فیلتراسیون، استریل کردن آب، اسمز معکوس و پاستوریزاسیون، استفاده از نانومواد به ویژه نانوذرات اکسید تیتانیم بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این قابلیت بدلیل خواص ویژه‌ای مانند قدرت اکسید کنندگی بالا، سمی نبودن و پایداری شیمیایی این گروه از نانوذرات است [۲۸].

امامی مقدم و همکارانش در سال ۲۰۱۷، به بررسی قدرت حذف کنندگی آلودگی های آلی و بیولوژیکی منابع آب آشامیدنی با نانوفتوکاتالیست های دی اکسید تیتانیم تحت تابش نور فرابنفش پرداختند. آنها تغییرات در هومیک اسید را به‌عنوان یک ماده آلی طبیعی و باکتری اشرشیاکلی را به عنوان آلودگی زستیی، طی آزمایش خود در آب مد نظر قرار دادند. نتایج نشان داد که در شرایط مناسب یعنی مقدار

فتوکاتالیست ۲۴۵ میلی گرم بر لیتر، مدت زمان ۸۵ دقیقه و شدت نور ۱۴۰ وات بر متر مربع، درصد حذف در ۲۵۴ نانومتر بیش از ۹۴ درصد است. همچنین فرآیند فتوکاتالیستی به طور موثر باعث غیر فعال شدن باکتری اشرشیاکلی می شود [۲۷].

۳-۲-۵- گیاهپزشکی

گیاهان نخستین سطح زندگی در زنجیره غذایی هستند و محافظت از آنها بسیار حائز اهمیت است. مطالعات انجام شده در سال های اخیر مؤید اثرات مثبت تیتانیوم بر رشد و نمو گیاهان است. کاربرد نانودی اکسید تیتانیم در تهیه کودهای شیمیایی توانسته اثر مثبتی بر ویژگی های متفاوت رشدی گیاه داشته باشد [۲۹]. اثر غلظت‌های متفاوت نانوذرات دی اکسید تیتانیم بر گونه‌های متفاوت متفاوت است و بسته به نوع گیاه و غلظت نانو ذره می‌توان نتایج متفاوتی را مشاهده کرد. در بیشتر پژوهش‌های انجام شده تاثیر مثبت این نانوذرات در غلظت های پایین بسیار مشهود بوده است [۳۰]. افزون بر این، تیتانیوم بـر فعالیت‌هاي بیوشیمیایي گیاه نیز اثر مثبت دارد و باعث افزایش فعالیت آنزیمهاي کاتالار، نیترات ردکتاز و پراکسیداز مي شود. احتمالا دلیل افزایش فعالیت این آنزیم ها تحت تأثیر تیمار با تیتانیوم، می تواند ناشي از افزایش جذب آهن باشد [۳۱].

از سوی دیگر، افزایش طول بوته‌های گیاه فلفل بدنبال تیمار خاک با دی اکسید تیتانیم می تواند ناشی از افزایش جذب نیتروژن باشد که به خودی خود تحریکی مثبت برای تشدید فتوسنتز در این گیاه محسوب می‌شود. این در حالی است که ویژگی های مانند افزایش کیفیت فلفل و میزان قند آن در نتیجه افزایش کلروفیل بدنبال تیمار با تیتانیم گزارش شده است. افزایش مقدار فراورده لوبیا چشم بلبلي تحـت تیمـار ۱۲۵ میلـي لیتـر در هکتـار تیتـانیم توسـط اوولاد و همکـارانش گزارش شده است. این پژوهشگران، دلیل افزایش فراورده لوبیا چشم بلبلي را نقش تیتانیم در فعالیت نوري فتوسنتز دانستند. اندازه کوچکتر و قابلیت نفوذپذیری نانوذرات تیتانیم در مقایسه با تیتانیم باعث افزایش رشد ریشه گیاه چشم بلبلی در پاسخ به این نانوذره در مقایسه با خود تیتانیم شده است [۳۲].

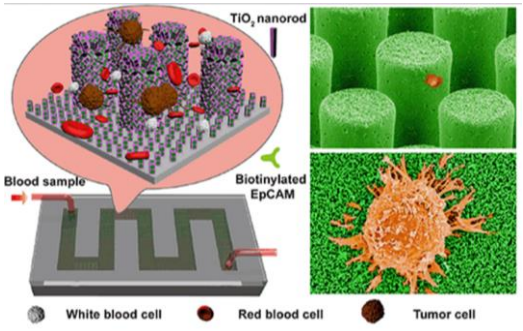
مطالعاتی که بر اسفناج انجام شده نیز تاییدی بر اثر مفید نانوذرات تیتانیم بر رشد این گیاه است. لی و همکارانش افزایش و بهبود رشد اسفناج را در نتیجه افزایش مقدار فتوسنتز گیاه تحت تاثیر تیمار با نانوذرات تیتانیم گزارش کردند [۳۳].

۳-۲-۶- تشخیص و درمان بیماری‌ها

مطالعه‌ای بر اثرات ضدسرطانی نانوذرات دی اکسیدتیتانیم ترکیب شده با نانوذره نقره بر رده سلولهای سرطانی هلا انجام شده است. رده سلولهای سرطانی هلا پس از کشت تحت تاثیر نانوذرات دی اکسیدتیتانیم و نقره در غلظت‌ها و فواصل زمانی متفاوت قرار گرفتند. نتایج نشان داد که نانوذره دی اکسید تیتانیم ترکیب شده با نقره سبب مهار رشد و زیستایی و نتایج حاصل از رنگ‌آمیزی آکریدین اورنج و اتیدیوم بروماید نشان‌دهنده وقوع مرگ سلولی از نوع آپوپتوز بود [۳۴].

از سوی دیگر پژوهشگران، در تلاشند تا بتوانند به ترمیم آسیب های دندانی توسط مواد ترمیم کننده با خواصی مانند سازگاری با محیط بدن و مقاومت مکانیکی، فیزیکی، حرارتی و سایشی بالا بپردازند. به تازگی بهبود ویژگی کامپوزیت پلی متیل متاکریلات اصلاح شده با نانوتیتانیم بسیار مورد توجه قرار گرفته است. مقاومت بالای حرارتی، کششی و سایشی انواع کامپوزیت پلی متیل متاکریلات پوشیده شده با ۰/۲۵٪، ۰/۵۰٪، ۰/۷۵٪ و ۱٪ نانوذرات تیتانیم تائید شده است [۳۵].

از سوی دیگر، پژوهش‌ها در زمینه کاربرد علم نانو در ایجاد ابزارهای تشخیصی بالینی در پزشکی باعث شناسایی روش‌های جدید تشخیص بیماری‌های مهلک و خطرناک شده است. به عنوان مثال ساختار نانوذره دی اکسید تیتانیم به عنوان یک سطح واسط با تمایل بالا نانوزیستی در دستگاه میکروفلوئیدی، سلول‌های توموری در گردش خون را می تواند جذب کند (شکل ۴). این قابلیت زیستی نانومیله ساخته شده از جنس اکسید تیتانیم برنسبت سطح تماس به حجم و تمایل بالا این نانوفلز به جذب سلول های زیستی استوار است. این کشف در ابتدا با روشی برای تشخیص سلول های سرطانی در بدن آغاز شد و در ادامه این نانومواد بر روی یک سطح سیلیکونی به صورت سه بعدی رشد داده شد. در نهایت نانوذرات اکسید تیتانیم که به صورت عمودی رشد کرده و بالاترین درصد جذب سلول های سرطانی را با قابلیت جذب ۷۸٪ در نمونه ای از خون مصنوعی به دست آوردند، برای استفاده در دستگاه میکروفلوئیدی تشخیص سرطان انتخاب شدند [۳۶].

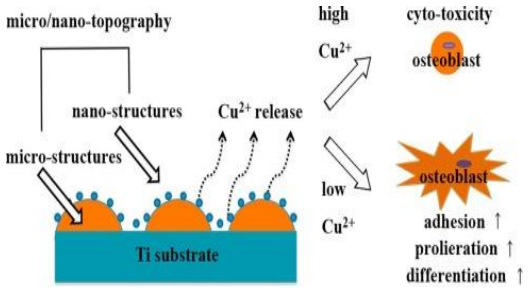


شکل ۴: جذب سلول های سرطانی با جاذب‌های نانو میله ای تیتانیم که سطح دستگاه میکروفلوئیدی را پوشانده‌اند. پس از جاری شدن خون در این دستگاه حدود ۷۸ درصد سلول‌های سرطانی جذب سطح نانوتیتانیمی دستگاه می شوند [۳۶].

مطالعات نشان می‌دهد که کاربرد روش نانوفینیشنگ همراه با میدان مغناطیسی می تواند منجر به ایجاد ریخت‌شناسی‌های متفاوت سطوح از جنس آلیاژ تیتانیم شود. در این روش، پس از ساختن سطوح نانوتیتانیومی، سطوح با مقادیر متفاوت قدرت مغناطیسی متفاوت جلا داده شده تا انواع متفاوتی از

موادی از نظرسطح، بافت و رطوبت (هیدرولیکی یا آبگریز بودن) ایجاد شود. به عنوان مثال، با آغشته کردن سطوح تیتانیمی به مایع مغناطیسی نوع اول می‌توان سطوح صاف با زبری کمی ۱۰ نانومتر و استفاده از نوع مایع مغناطیسی نوع دوم منجر به ایجاد سطحی با حاشیه هایی با قطر ۷۰ نانومتر می شود. پژوهشات بیانگر کارآیی بالاتر مایع مغناطیس نوع اول در تهیه نمونه های با سطح صاف، بخصوص در مواردی است که ایمپلنت دارای حرکت نسبی در بدن است. در حالی که، مایع مغناطیسی نوع دوم باید به منظور تهیه ایمپلنتهای دائمی که نیاز به سطح آبگریز دارند، انتخاب شود [۸].

کاربرد روش‌های اکسایش میکروقوس و آب گرمایی در تهیه نانوبسترهای زیستی تیتانیم پوشیده شده از نانوذرات مس منجر به افزایش تمایل اتصال، تکثیر و تمایز سلول های استئوبلاست در محیط کشت شد (شکل ۵). این ویژگی بدلیل کاهش آزاد شدن عناصر مس در محیط کشت حاوی بسترهای ساخته شده به روش نانو رخ می‌دهد [۳۷].



شکل ۵: مقایسه اثر سمی بسترهای تیتانیمی پوشش داده شده با ذرات مس به روشهای نانو و میکرو. استفاده از نانوذرات تیتانیم و مس در ساخت بسترهای محیط کشت سلول های پیش ساز استخوان به روش های میکروقوس و آب گرمایی باعث افزایش قابلیت حیات آنها شد [۳۷].

۳-۲-۹- دفع آفات

دیازینون یک حشره‌کش فسفره آلی است که برای کنترل انواع متفاوتی از حشرات در کشاورزی به کار می‌رود و تا حدودی در آب محلول و غیر قطبی و در خاک متحرک و مقاوم به تجزیه است. از این رو، یکی از نگرانی‌ها کاربرد این آفت کش، ورود آن به سفرهٔ آب‌های زیرزمینی است. امروزه، برای حذف سموم از انواع روش‌های اکسیداسیون شیمیایی استفاده می‌شود. بررسی تجزیهٔ فتوکاتالیتیکی دیازینون با استفاده از نانوذرات دی اکسید تیتانیم در محیط آبی بیانگر حذف سریع این حشره کش در حضور این گروه از نانوذرات است. بنابراین، می توان در صورت استفاده از این آفت کش، از ترکیبی حاوی نانو ذرات دی اکسید تیتانیم برای حذف آن در محیط استفاده کرد [۳۸].

۳-۲-۱۰- صنایع نساجی

نانوفناوری در تولید منسوجات و صنایع نساجی نیز کاربرد چشمگیری در سالهای اخیر داشته است. این علم نوظهور امکان ایجاد ساختارهای تک لایه ای که تنها از یک لایه ملکول یا اتم ساخته شده اند و ابعادی تا حدودی ۱ نانومتر می تواند داشته باشد را فراهم می کند. با ورود علم نانو در صنعت نساجی، علاوه بر تولید نانو مواد اولیه این صنعت مانند نانوالیاف و نانورنگدانه ها، منسوجات نیز تحت یک سری عملیات تکمیلی در ابعاد نانو ساخته می شوند، که اصطلاحا به این روش، نانوفینیشینگ گفته می‌شود [۳۹].

۴- نتیجه‌گیری

مطالعات انجام شـده از ابتدای قرن ۲۰ تا به حال بر نانودی اکسید تیتانیم دو نقش متفاوت این ترکیب را به اثبات رسانده است. نقش اول قابلیت اکسایش-کاهش ترکیبات جذب شده بر سـطح آن و نقش دوم تغییر خصوصیات سطح اجسام جذب شده به حالت هیدروفیلی (آبدوستی) است. ترکیب این دو نقش ابداعات متفاوتی از کاربرد نانو دی اکسید تیتانیم در زمینه های گوناگون را به وجود آورده است [۴۰-۲۰]. از سوی دیگر، ویژگی‌های مهمی مانند: اشکال متعدد، اندازه کوچک، تنوع سایزی بیشتر و سمیت بسیار کمتر نانو ذرات دی اکسید تیتانیم تولید شده به روش سبز و با کمک منابع گیاهی در مقایسه با روش‌های شیمیایی و تجاری رایج، افزایش کاربرد روش سبز را جهت سنتز نانو ذرات بویژه تیتانیم در سال های آینده قویا پیشنهاد می‌کند.

بنابراین، با توجه به اینکه بسیاری از روش های سنتز گران، سمی، با انرژی مورد نیاز بالا، جداسازی مشکل و به طور بالقوه خطرناک هستند و همچنین، روش سنتز شیمیایی منجر به حضور برخی از مواد شیمیایی سمی جاذب در ترکیب ایجاد شده می شود که ممکن است عوارض جانبی بر انسان و محیط زیست داشته باشد، پیشنهاد می شود تا در آینده روش های سنتز سبز نانو تیتانیم به روش های فیزیکی و شیمیایی رایج ترجیح داده شوند[۲۰]. همچنین، می‌توان در جهت صرفه بیشتر اقتصادی از ضایعات گیاهی و کشاورزی در این زمینه بهره گرفت.

منابع

[1] D.O. Scanlon, C.W. Dunnill, J. Buckeridge, S.A. Shevlin, A. Logsdail, S. Woodley, C. Catlow, M.J., Powell, Palgrave, P. Parkin, G.W. Watson, Band alignment of rutile and anatase TiO 2. Nature materials, 12, 798-800, (2013).

[2] Z. Li, B. Han, X. Yu, S. Dong, X. ZhangDong, J, Ou, Effect of nano-titanium dioxide on mechanical and electrical properties and microstructure

of reactive powder concrete. Materials Research Express, 4, 95-100, (2017).
[3] Y. Janzeer, Surface modification of titanium and titanium alloys to enhance bone healing (Doctoral dissertation, Guy's, King's and St. Thomas's School of Dentistry), (2013).
[4] M. Mangrola,V.G. Joshi, Synthesis characterization and study of influence of pure TiO2 nanoparticles thin film developed by e-beam evaporation, Materials Today: Proceedings, 4, 3832-3841, (2017).
[5] A. Sotniczuk, D. Kuczyńska-Zemła, A. Królikowski, H. Garbacz, Enhancement of the corrosion resistance and mechanical properties of nanocrystalline titanium by low-temperature annealing. Corrosion Science, 147, 342-349, (2019).
[6] G. Louarn, L. Salou, A. Hoornaert, P. Layrolle, Nanostructured surface coatings for titanium alloy implants,Journal of Materials Research, 34, 1892-1899, (2019).
[7] J.Souza, M.B. Sordi, M. Kanazawa, S. Ravindran, B.Henriques, F.S.Silva, C. Aparicio, and, L.F. Cooper, Nano-scale modification of titanium implant surfaces to enhance osseointegration. Acta biomaterialia 55, 212-220,(2019).
[8] A. Barman, M.Das, Nano-finishing of bio-titanium alloy to generate different surface morphologies by changing magnetorheological polishing fluid compositions, Precision Engineering, 51, 145-152 ,(2018).
[9] X. An, D. Cheng, L. Dai, B. Wang, HJ.Ocampo, Synthesis of nano-fibrillatedcellulose/magnetite/titanium dioxide (NFC@ Fe_3O_4@ TNP) nanocomposites and their application in the photocatalytic hydrogen generation, Applied Catalysis B: Environmental 20, 53-64, (2017).
[10] K. Rajavel, S. Shen, T. Ke, D. Lin, chieving high bactericidal and antibiofouling activities of 2D titanium carbide ($Ti_3C_2T_x$) by delamination and intercalation, 2D Materials, In press, 45, 110-120, (2019).
[11] C. Han, Q. Wang, B. Song, W. Li, Q. Wei, S Wen., Liu, J. and Shi, Y., Microstructure and property evolutions of titanium/nano-hydroxyapatite composites in-situ prepared by selective laser melting. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 71, 85-94. (2017).
[12] S. Mital Gupta, M. Tripathi, A review on the synthesis of TiO nanoparticles by solution route, Central European Journal of Chemistry, 279-294, (2012).
[13] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide Prog, in Solid State Chem, 32-33, (2004).
[14] W.S. Nam, G.Y. Han, Korean J. Chem. Characterization and photocatalytic performance of nanosize TiO2 powders prepared by the solvothermal method Eng, 20, 1149-1158,(2003).
[15] S.Thakur,S.Thakur, R.Kumar Bio-nanotechnology and its role in agriculture and food industry, J Mol Genet Med, 12(324), 1747-0862, (2018).
[16] K.S. Kavitha, S. Baker, D. Rakshith, H.U.Kavitha, H.C. Yashwantha Rao, B.P.Harini, S. Satish, Plants as Green Source towards Synthesis of Nanoparticles International, Research Journal of Biological Sciences, 6, 66-76, (2013).
[17] M. sundrarajani, S. gowri, Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles by nyctantes abor-tristis leaves extract, Chalcogenide Letters, 8, 447-451, (2011).
[18] S. M. Roopan, A. Bharathi, A. Prabhakarn, A. Abdul Rahuman, K. Velayutham, G. Rajakumar, R. D. Padmaja, G. Mohan Lekshmi, G.

Madhumitha, Efficient Phyto-synthesis and structural characterization of TiO2nanoparticles using Annona squamosa peel extract, Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 98, 86–90, (2012).

[19] M. Nasrollahzadeha, M. Sajadi, Synthesis and characterization of titanium dioxide nanoparticles using Euph orbia heteradena Jaub root extract and evaluation of their stability, sciensdirect ceramics, 41, 14435-14439 (2015).

[۲۰] م. صادقی، سنتز سبز نانوذرات تیتانیم با عصاره گل راعی، پایان نامه، دانشگاه شهرکرد، (۱۳۹۶).

[21] J. Abisharani, S. Devikala, R. Kumar, M. Arthanareeswari, P. Kamaraj, Green synthesis of TiO2 Nanoparticles using Cucurbita pepo seeds extract, Materials Today, Proceedings, 14, 302-307, (2019).

[۲۲] م. مهرجویی، ا. نورمحمدی، م. ع. بهره ور، سنتزنانولوله های اکسید تیتانیم به روش الکتروفورزیس، نانومواد، ۸۸-۹۶، (۱۳۹۰).

[۲۳] م. خادم الرسول، م. زرگر شوشتري، م.فربد، سنتز نانوذرات TiO2 به روش ترکیبي سل-ژل و آسیاب، پایان نامه، دانشگاه شهید چمران اهواز، ۱۳۸۹.

[۲۴] م. حیدری، م.ع.دشتی رحمت آبادی، اثر نانوذرات TiO2 بر دوام بتن،پنجمین کنفرانس بین المللی پژوهش در علوم و تکنولوژی، (۱۳۹۵).

[۲۵] م. خالدی نیا، ب. قمری، م. روشنی، کاربرد فولاد با پوشش نانوذرات اکسید تیتانیم در ساخت قطعات مقاوم به خوردگی در برابر سموم کشاورزی، مهندسی بیوسیستم ایران، ۴۶، ۲۴۵-۲۵۳، (۱۳۹۴).

[۲۶] م. فرهودی، م. موسوي، ر. ستوده قره باغ، ز. امام جمعه، ع. ارومیه ای، تاثیر نانوذرات دي اکسید تیتانیوم بر روي ویژگیهاي مکانیکي و خواص انتقالي بسته بندیهاي پلي اتیلن ترفتالات (PET)، فصلنامه علوم و صنایع غذایی، ۶۰، (۱۳۹۵).

[27] A. Amanimoghadam, D. Mirsaeed, Kh. Lotfihayayee, Investigation on TiO_2 nanophotocatalysts performance in simultaneous removal of hiumic acid and biological contaminants (E. Coli) from contaminated water under UV light irradiation, Journal of Applied Chemistry, 44, 55-68, (2017).

[۲۸] م. صفری، ن. عبداللهی، ه. دارایی، س. دهستانی اطهر، تجزیه فوتوکاتالیستی اسید هیومیک در محیط های آبی با استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیم آلایش شده با منگنز-آهن-نیتروژن، محیط شناسی دوره ، ۴۴، ۷۴۷-۷۶۱، (۱۳۹۷).

[29] V. Rodríguez-González, C. Terashima, A, Fujishima, Applications of photocatalytic titanium dioxide-based nanomaterials in sustainable agriculture. Journal of Photochemistry and Photobiology, In Press, Accepted Manuscript, (2019).

[۳۰] ا. هاشمی دهکردی، م. موسوی، ن. معلمی، م.ه. غفاریان مقرب، بررسی تاثیر نانوذرات تیتانیم دی اکسید (آناتاز) بر روی خصوصیات فیزیولوژیکی توت فرنگی رقم کوئین الیزا (Fragaria ananassa c.v.Queen Elisa) در شرایط کشت هیدروپونیک، (۱۳۹۴).

[۳۱] م. حقیقي، ب. دانشمند، مقایسه اثر تیتانیوم و نانوتیتانیوم بر رشد و تغییرات فتوسنتزي گوجه فرنگي در سیستم هیدروپونیک،علوم و فنون کشتهاي گلخانهاي، ۱۳، (۱۳۹۲).

[32] W. Li, Y.Wang, M. Okamoto, N.M.Crawford, M.Y.Siddiqi, A.D.M. ,Glas Dissection of the AtNRT2.1:AtNRT2.2 inducible high-affinity nitrate transporter gene cluster, Plant Physiolog, 143, 425–433 ,(2007).

[۳۳] ص. نجاتی زاده، س. ملک زاده شفارودی، ع. آستارایی ،ن. مشتاقی، تأثیر نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و EDTA بر برخی عناصر غذایی و خصوصیات رشدی گیاه اسفناج (Spinacea oleracea)،نشریه علوم باغباني(علوم و صنایع کشاورزي)، ۳، ۴۱۹-۴۲۷، (۱۳۹۷).

[۳۴] م. محمدی بورخانی،ر. بیشه کلایی،ف. نعمتی، بررسی اثرات ضدسرطانی نانوذرات دی اکسید تیتانیم و ترکیب نانویی نقره با دی اکسید تیتانیم بر رده سلولهای سرطانی دهانه رحم (Hela)، دومین همایش ملی پژوهش های کاربردی در علوم شیمی، زیست شناسی و زمین شناسی، (۱۳۹۳).

[35] R. Vivek, A. Kumar, T. Chaturvedi, R. Prakash, Mechanical and wear properties of ه‌In Materials for Biomedical Engineering, 18, 441-462, (2019).

[36] J. Qiu, K. Zhao, L. Li, X. Yu, W. Guo, S.Wang, X. Zhang, Titanium dioxide nanorod array as a high-affinity nano-bio interface of a microfluidic device for efficient capture of

circulating tumor cells. Nano Research, 10, 776-84, (2017).
[37] Q. Huang, X. Liu, R. Zhang, X .Yang, C. Lan, Q. Feng, The development of Cu-incorporated micro/nano-topographical bio-ceramic coatings for enhanced osteoblast response, Applied Surface Science, 28, 465,575-83, (2019).
[۳۸] ک. ندافی، م. زارع، م. یونسیان، م. علی محمدی، ن. راستکاری، س. موسوی، بررسی سمیت نانوذرات اکسید روی و اکسید تیتانیم با استفاده از آزمون زیستی توسط باکتری های اشرشیاکلی ATCC ۳۵۲۱۸ATCC و استافیلوکوک اورئوس ATCC ۲۵۹۲۳، سلامت و محیط زیست، ۴ (۲) :۱۷۱-۱۸۰ (۱۳۹۰).
[39] Z. Fan, Y. Tian, Z. Liu, C. Shi, Y. Zhao, Investigation of a novel finishing tool in magnetic field assisted finishing for titanium alloy Ti-6Al-4V, Journal of Manufacturing Processes, 43, 74-82, (2019).
[40] K. Hashimoto,H. Irie, A. Fujishima, TiO_2 Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, Japanese Journal of Applied Physics, 44, 12, (2005).