

حذف ۲،۴،۶-تری نیتروتولون از پساب با استفاده از غشا نانوالیاف پلی وینیلیدن فلورئورید

حامد زنداور^۱، معصومه فروتن کودهی^۱، سید مهدی پورمرتضوی^{۲*}، میر مهدی زاهدی^۲ و عباس بشارتی سیدانی^۳

۱- مجتمع دانشگاهی شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

۲- دانشکده علوم پایه، دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی چابهار

۳- مجتمع دانشگاهی آمایش و پدافند غیرعامل، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۰۴/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۰۶/۱۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۰۸/۱۲

چکیده

تری نیتروتولون (2,4,6-TNT) رایج ترین ماده منفجره نیتروآروماتیک با کاربرد گسترده در فعالیت های نظامی است. در زمان استفاده از طریق فعالیت های نظامی مانند تولید، بسته بندی، ذخیره سازی مهمات به آب های اطراف و خاک نفوذ کرده و باعث آلودگی می شود. انتقال تری نیتروتولون از محلول آبی از طریق نانوالیاف غشا نانوالیاف پلی وینیلیدن فلورئورید پوشیده شده از آمونیاک مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای موثر بر انتقال TNT مانند pH محلول خوراک، سرعت هم زدن، غلظت حامل، غلظت اولیه TNT، غلظت محلول NaOH در حال هم زدن تعیین شد. قابل قبول ترین شرایط برای صرفه جویی در انتقال و حذف TNT در شرایط سرعت هم زدن ۱۰۰۰ rpm در هر دو فاز، غلظت آمونیاک (V/V) ۲۰٪ به عنوان حامل، غلظت TNT 200 mg.L^{-1} در محلول با $\text{pH}=2$ و 0.2 mol.L^{-1} NaOH در محلول در حال هم زدن می باشد. ۹۲٪ از TNT در محلول از فاز خوراک به فاز جداسازی شده بعد از گذشت ۱۰ ساعت فرآیند انتقال، منتقل می شود. ضریب نفوذ در شرایط مطلوب $7/3 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$ می باشد.

واژه های کلیدی: نانوالیاف، پلی وینیلیدن فلورئورید، غشا، تری نیترو تولون.

۱- مقدمه

استفاده از طریق فعالیت های نظامی مانند تولید مهمات، بسته بندی، ذخیره سازی به آب، خاک و هوا نفوذ می کند [۱]. این ترکیبات، منجر به جهش ژنتیکی در انسان، ماهی ها، جلبک ها و میکروارگانیسم ها می شود. همچنین در مواردی اثرات زیان باری همچون افزایش یا کاهش گلبول های سفید خون، دردهای عضلانی، مشکلات قلبی نیز دارند

اندازه گیری مداوم مواد منفجره، هشدار آشکاری را جهت تعیین و پاکسازی بخش های آلوده فراهم می کند. ۲،۴،۶-تری نیتروتولون (2,4,6-TNT) رایج ترین ماده منفجره نیتروآروماتیک با کاربرد بسیار است که عمدتاً در زمان

* **عهده دار مکاتبات:** سید مهدی پورمرتضوی

نشانی: تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی شیمی و مهندسی شیمی

تلفن: ۰۲۱-۳۵۲۲۵۰۶۷، دورنگار: ۰۲۱-۳۵۲۲۵۰۶۷، پست الکترونیکی: pourmortazavi@yahoo.com

پلیمرهای استفاده شده در فرآیندهای تولید انرژی، ساخت حسگرها، غشاها و فیلترهای جداسازی قرار می‌دهد [۱۶-۱۱]. عمده‌ترین روش‌های در دسترس برای سنتز نانوالیاف شامل الکتروریسی، خودآرایی، جداسازی فازی، قالب سنتزی و کشش است. در میان این روش‌ها الکتروریسی به عنوان ساده‌ترین و کم هزینه‌ترین روش ساخت الیاف بسیار نازک مورد استفاده قرار می‌گیرد. الکتروریسی روشی است که نانوالیاف را به واسطه بار الکتریکی روی جریان شتاب‌دار از محلول پلیمر یا پلیمر مذاب تولید می‌کنند. قطره پلیمر که از نوک سوزن بیرون می‌آید به علت اختلاف پتانسیل الکتریکی اعمال شده تحت کشش قرار می‌گیرد. سر سوزن دارای بار الکتریکی بوده و این امر باعث می‌شود تا لیف کاهش قطر پیدا نماید، الیاف روی صفحه به شکل شبکه‌ای جمع می‌شوند [۱۷]. مساحت بالای نانوالیاف، خلل و خرج فراوان در نانوالیاف الکتروریسی شده و توانایی طراحی شدن به فرم‌های مختلف به نانوالیاف این امکان را می‌دهد که در موارد مختلفی از جمله فیلتراسیون، تقویت کامپوزیت‌ها، غشاهای جداسازی چند منظوره، مهندسی بافت، پانسمان زخم و دارورسانی کاربرد داشته باشند [۲۱-۱۸].

به طور سنتی زباله‌های ترکیبات انفجاری (شامل پیشرانها) با غرق کردن آنها در دریا و یا با سوزاندن آنها در محفظه‌های آتش‌بازی بزرگ پاکسازی می‌شوند. در سال ۱۹۹۴ سازمان ملل متحد غرق کردن ترکیبات انفجاری را در دریا ممنوع کرد و با افزایش آگاهی‌های محیط زیستی سوزاندن آن در محفظه‌های آتش‌باز ممنوع شد زیرا این عمل از نظر محیط زیستی قابل قبول نبود. روشی که به تازگی برای جدا کردن زباله‌های ترکیبات انفجاری از پوسته‌ها توسعه یافته است، استفاده از جت آب فشار بالا است. مواد بدست آمده سپس باید پاکسازی شوند. یک روش دیگر تغییر فرمول ترکیب به مواد تجاری است. در آینده هنگامی که یک فرمول جدید مواد منفجره ساخته می‌شود دانشمندان نباید فقط عملکرد کلی آن را بررسی کنند بلکه باید مطمئن شوند که جزء مواد

[۴-۲]. TNT همچنین دارای پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، فراریت و جذب رطوبت پایین، سازگاری خوب با سایر مواد منفجره، دمای ذوب پایین برای ریخته‌گری و سمی است [۸-۵]. این ماده به طور گسترده در مواد منفجره تجاری و برای تولید و کاربرد بسیار ایمن‌تر از نیتروگلیسرین و پیکریک اسید استفاده می‌شود. TNT با درجه پایین‌تر در مواد منفجره تجاری استفاده می‌شود، در حالی که مواد منفجره نظامی دارای درجه خلوص بسیار بالایی هستند [۱۰، ۹]. غشاء و فرآیندهای غشایی یکی از جدیدترین فرآیندهای جداسازی است که قابلیت جایگزینی، تصفیه و جداسازی را دارا می‌باشد. در بیشتر فرآیندهای جداسازی، معمولاً از یکی از تفاوت‌ها در خواص فیزیکی و شیمیایی از قبیل اندازه مولکولی، آبگریزی، حلالیت و بار الکتریکی برای جداسازی استفاده می‌گردد [۲، ۱]. جداسازی با استفاده از فرآیند غشا مایع به عنوان یک فرایند تک مرحله‌ای، کارآمد و مقرون به صرفه اخیراً مورد توجه قرار گرفته است. فناوری غشا مایع، اخیراً به عنوان روشی جایگزین برای استخراج با حلال‌های متعارف قابل توجه قرار گرفته است. فرایند به گونه‌ای است که در آن غشایی از جنس پلیمر به صورت فیلم یا نانوالیاف در بین دو فاز قرار می‌گیرد. فازی که حاوی ماده‌ای که توسط غشا جداسازی می‌گردد، محلول خوراک و فاز بعد از غشا، محلول جداسازی شده نام می‌گیرد. موارد استفاده از غشا شامل جداسازی یون‌های فلزی، داروها، فنل و فروکتوز می‌باشد. از مزایای این فناوری مصرف انرژی کم، سرمایه‌گذاری کمتر استخراج، عملیات ساده و استخراج در یک مرحله می‌باشد [۴، ۳].

از جمله پلیمرهای نیمه بلوری که در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته، می‌توان پلی وینیلیدن فلئورید (PVDF) را نام برد. PVDF پلیمر معروفی است که از ویژگی‌های قیمت مناسب، انعطاف‌پذیری و ثابت دی‌الکتریک بالا، خواص پیزوالکتریک، پیروالکتریک و فروالکتریک برخوردار است [۱۲، ۱۱] که آن را در گروه

جدول ۱: انواع پلیمرهای الکترورسی شده به صورت غشا جهت حذف آلاینده‌ها.

شماره	پلیمر	اصلاح کننده	ماده حذف شده	مرجع
۱	پلی آکریلونیتریل (PAN)	اتیلن دی آمین تترا استیک اسید	کادمیم و کروم	[۲۳]
۲	پلی یورتان (PU)	نانوکامپوزیت Al_2O_3/TiO_2	فلوراید	[۲۴]
۳	پلی اتر سولفون	زیرکونیم	نانوذرات TiO_2	[۲۵]
۴	پلی وینیل الکل (PVA)	ZnO	حذف مس و نیکل	[۲۶]
۵	کیتوسان	اکسید گرافن	سرب، کروم، مس	[۲۷]

محلول خوراک و بعد از جداسازی با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری (UV-Vis) مدل Specord 250 شرکت Analytikjena اندازه گیری شد. برای تهیه عکس نانوالیاف مورد استفاده در غشا از میکروسکوپ الکترونی روشی (SEM) مدل TeScan – Mira III استفاده گردید.

۲-۳- روش کار

۲-۳-۱- تهیه نانوالیاف

جهت تهیه نانوالیاف، محلول پلیمر ۱۲ wt.% پلی وینیلیدین فلورید در حلال دی متیل فرمالدئید و استون با نسبت (۶ به ۴) تهیه گردید. محلول تهیه شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای $40^{\circ}C$ روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا محلولی یکنواخت حاصل شود. محلول تهیه شده برای انجام الکترورسی به داخل سرنگ انتقال یافت. برای تهیه نانوالیاف سرعت تغذیه محلول به درون میدان الکتریکی 1 ml/h ، ولتاژ 18 kV و فاصله نازل تا جمع کننده 10 سانتی متر در نظر گرفته شد. نانوالیاف تهیه شده به مدت یک ساعت در آمونیاک قرار داده شد و به عنوان غشا در بین دو محفظه قرار داده شد.

۲-۳-۲- تهیه پساب حاوی TNT

محلول خوراک حاوی 150 ml محلول متشکل از 200 mg.L^{-1} تری نیتروتولون با $\text{pH}=2$ و حاوی 0.2 mol.L^{-1} NaOH می باشد. محلول بعد از جداسازی حاوی 150 ml محلول آبی متشکل از 0.2 mol.L^{-1} NaOH می باشد. هر دو محلول با دور همزن 1000 rpm در دمای

غیر حساس است و به سادگی با یک روش مساعد با محیط زیست پاکسازی و بازیافت می شود [۲۲]. به تازگی روش حذف ترکیبات آروماتیک از پساب های صنعتی با استفاده از غشا توسعه یافته است. روش برای حذف از پلیمرها به صورت فیلم یا نانوالیاف استفاده می کنند که باعث افزایش حذف ترکیبات سمی از محیط زیست می شود. جدول ۱ انواع پلیمرهای الکترورسی شده به صورت غشا جهت حذف انواعی از آلاینده ها را نشان می دهد. هدف مطالعه حاضر، ارزیابی عملکرد نانوالیاف به عنوان غشا برای استخراج TNT می باشد. در این مطالعه تاثیر متغیرهای مختلف مانند سرعت هم زدن، غلظت حامل، pH محلول خوراک و همچنین غلظت اولیه TNT در استخراج مورد بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیت های تجربی

۲-۱- مواد

پلی وینیلیدین فلورید (PVDF) برای تهیه نانوالیاف، تری نیتروتولون (TNT) از شرکت سیگما آلدریج، آمونیاک و سدیم هیدروکسید از شرکت مرک آلمان تهیه شد. دی متیل فرمالدئید و استون به عنوان حلال نیز از شرکت مرک آلمان خریداری گردید.

۲-۲- تجهیزات

در این تحقیق برای تهیه نانوالیاف PVDF از دستگاه الکترورسی استفاده شده است. میزان غلظت TNT در دو

۳-۱- بررسی ساختار غشا

۳-۱-۱- تصویر میکروسکوپی

شکل ۲ نشان دهنده نانوالیاف تهیه شده از پلیمر PVDF می باشد که توسط دستگاه الکتروریسی تهیه شده است. همانطور که ملاحظه می شود، الیاف ایجاد شده دارای ضخامت و اندازه مناسبی بوده به نحوی که به راحتی می توان از روی فویل آلومینیمی جدا کرده و آن را به صورت چند لایه به عنوان غشا استفاده کرد. شکل ۳ نشان دهنده تصویر میکروسکوپی نانوالیاف تهیه شده از پلیمر PVDF می باشد. با توجه به تصویر میکروسکوپی نانوالیاف تهیه شده، الیاف دارای سطحی صاف و یکنواخت می باشد. همچنین جهت اندازه گیری قطر نانوالیاف از نرم افزار Image J استفاده شد و قطر الیاف ۲۱۵ نانومتر تعیین شد که متوسط اندازه الیاف در شکل ۴ قابل مشاهده است.

مهتا و همکارانش در سال ۲۰۱۳ جهت حذف As (III) و As (V) از محلول آبی، از غشای نانوالیاف PVA-Fe³⁺ استفاده کردند. میانگین قطر الیاف با SEM ۶۰۰-۸۰۰ نانومتر تعیین شد [۲۸].

ساخت نانوغشاء مزیت های بسیاری دارد و از جمله می توان به استخراج سریع تر آنالیت از نمونه واقعی، ظرفیت جذب بالای نانوغشاء نسبت به میکرو غشا و نفوذ سریع تر آن اشاره کرد [۲۹].



شکل ۲: نانوالیاف PVDF تهیه شده از روش الکتروریسی.

۲۵ °C هم زده تا همگن شوند. ۱ ml نمونه در فواصل زمانی معین از هر دو محلول توسط پی پت خارج شده و غلظت TNT با استفاده از UV اندازه گیری می شود. ضرایب نفوذ (m.s⁻¹) با استفاده از رابطه زیر تعیین می گردد.

$$\ln C_1 / C_0 = -A / V Pt \quad (۱)$$

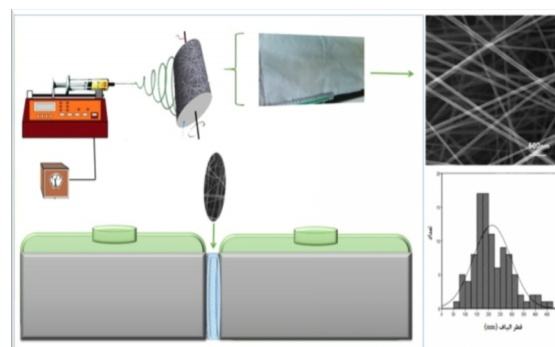
درصد انتقال TNT نیز با استفاده از معادله ۲ محاسبه می گردد.

$$\%T = C_0 - C_1 / C_0 \times 100 \quad (۲)$$

در اینجا C₀ و C₁ غلظت مربوط به TNT در فاز خوراک در زمان های مشخص (C₁) و غلظت آن در زمان آغاز واکنش (C₀) بر حسب (mmol.L⁻¹)، V حجم محلول خوراک بر حسب (L)، A سطح موثر غشا بر حسب (m²) و t زمان انجام فرآیند بر حسب (s) می باشد. شکل ۱ شماتیکی از جداسازی TNT از محلول تهیه شده را نشان می دهد.

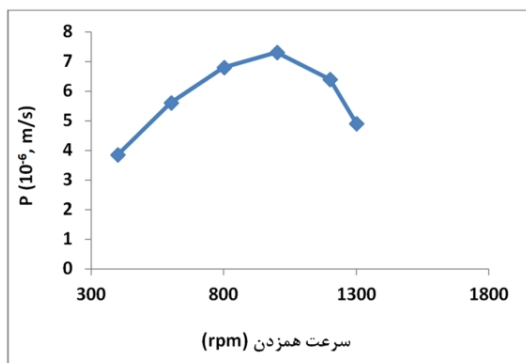
۳- نتایج و بحث

ابتدا به بررسی ساختار نانوالیاف مورد استفاده در غشا با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی پرداخته شد و در ادامه پارامترهای موثر بر انتقال TNT از فاز خوراک مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۱: شماتیک انجام فرآیند غشا تهیه شده.

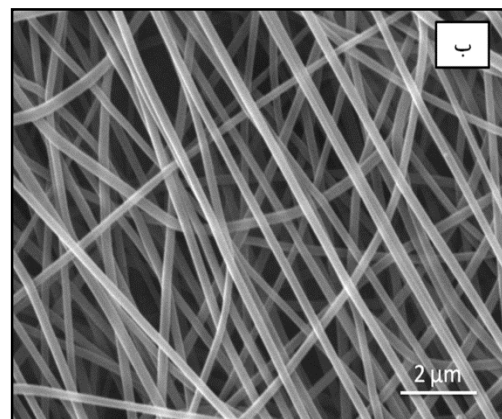
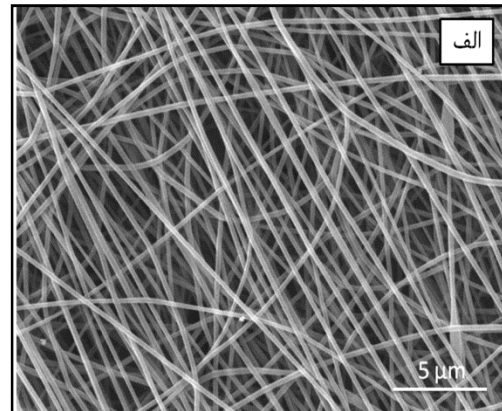
TNT از غشا صورت گیرد. بنابراین سرعت همزدن از ۴۰۰ تا ۱۳۰۰ rpm انجام شد و نتایج در شکل ۵ نشان داده شد. با توجه به شکل، ضریب نفوذ TNT با افزایش دور همزدن از ۴۰۰ تا ۱۰۰۰ rpm افزایش می‌یابد و در بالاتر از این محدوده شروع به کاهش می‌نماید. با افزایش سرعت همزدن تا ۱۰۰۰ rpm ضخامت لایه مرزی به طور مداوم کاهش می‌یابد. سرعت همزدن بالاتر (>1000 rpm) منجر به کاهش انتقال TNT از فاز خوراک می‌گردد که ممکن است بدلیل آشوب بالای ناشی از سرعت بالای همزن و جابجایی برخی از مولکول‌های حاصل در خلل و فرج غشا باشد. بنابراین سرعت همزدن در ۱۰۰۰ rpm در هر دو فاز در سراسر انجام آزمایش ثابت باقی می‌ماند.



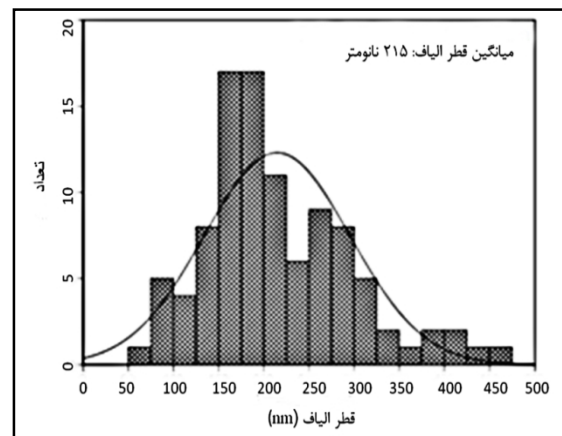
شکل ۵: تاثیر سرعت همزن بر انتقال TNT.

۳-۱-۳- تاثیر غلظت حامل بر انتقال TNT

عملکرد حامل یک عامل مهم در انتقال TNT در طول غشا می‌باشد. اثر غلظت آمونیاک در فاز غشا در انتقال TNT در محدوده غلظت (V/V) ۶۰٪-۱۰ مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه نمودار $\ln(C_t/C_0)$ در مقابل زمان رسم و ضریب نفوذ در غلظت‌های مختلف آمونیاک در شکل ۶ نشان داده شد. با توجه به شکل، ضریب نفوذ به سرعت افزایش می‌یابد. در غلظت‌های پایین‌تر حامل ضریب نفوذ افزایش می‌یابد اما در غلظت‌های بالاتر ضریب نفوذ کاهش می‌یابد که احتمالاً بدلیل افزایش مقاومت غشا به انتشار گونه‌های کمپلکس تشکیل شده می‌باشد. در بسیاری از گزارشات اعلام شده



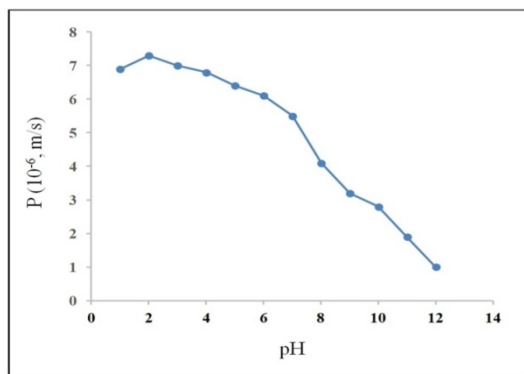
شکل ۳: تصویر SEM نانوالیاف PVDF پلیمری تهیه شده در دو بزرگنمایی.



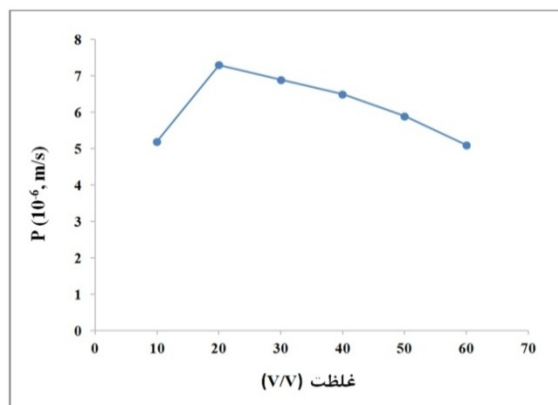
شکل ۴: میانگین و توزیع قطری نانوالیاف تولید شده از پلیمر PVDF.

۳-۱-۲- تاثیر سرعت همزدن بر انتقال TNT

اثر سرعت هم زدن در دو فاز خوراک و بعد از جداسازی مورد مطالعه قرار گرفت تا اختلاط یکنواخت برای نفوذ موثر



شکل ۷: تاثیر pH بر انتقال TNT از فاز خوراک.



شکل ۶: تاثیر غلظت حامل بر انتقال TNT.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق انتقال TNT از میان غشا نانوالیاف PVDF مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. چندین عامل برای انتقال موثر از غشا مانند غلظت حامل، سرعت هم‌زدن، میزان pH و میزان غلظت اولیه TNT در فاز خوراک مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه برای حذف آلاینده TNT از محلول تعیین گردید. با مطالعه اسپکتروفتومتری UV-Vis مربوط به جذب و حذف TNT از پساب صنعتی آلوده به این ترکیبات توسط غشا ساخته و طراحی شده از نانوالیاف ستر شده با PVDF، مشخص شد که این نانوالیاف در حذف آلاینده‌های نیتروآروماتیکی کارایی بالایی دارند.

مراجع

- [1] J. Wang, *Analytical Biochemistry*, **550**, 2018, 49.
- [2] C.M. Kao, S.F. Wei, S.C. Chen, C.L. Yao, C. Ma, C.C. Chien, *FEMS Microbiology Letters*, **1**, 2018, 365.
- [3] A. Gonzalez-Calabuig, X. Ceto, M. Del-Valle, *Talanta*, **153**, 340, 2016.
- [4] R. Podlipna, B. Pospisilova, T. Vanek, *Ecotoxicol Environ. Saf.*, **112**, 54, 2015.
- [5] S.Y. Oh, Y.D. Seo, T.Y. Jeong, S.D. Kim, *Journal of Environmental Quality*, **47**, 2018, 353.
- [6] K. Tzafestas, M.M. Razalan, I. Gyulev, *New Phytologist*, **214**, 2017, 294.
- [7] M.I. Khan, J. Lee, K. Yoo, S. Kim, J. Park, *Journal of Hazardous Materials*, **300**, 2015, 873.
- [8] E. Sisco, M. Najjarro, D. Samarov, J. Lawrence *Talanta*, **165**, 2017, 10.
- [9] S. Almaviva, R. Chirico, M. Nuvoli, A. Palucci, F. Schnurer, W. Schweikert, *Talanta*, **144**, 2015, 420.
- [10] A. Gonzalez-Calabuig, X. Ceto, M. Del-Valle *Talanta*, **153**, 2016, 340.
- [11] A. Toor, H. So, A.P. Pisano, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 2017, 369.

است که غلظت‌های بالای حامل منجر به بی‌ثباتی در انتقال در طول غشا می‌شود.

در سال ۲۰۱۳ مینهاس (Minhas) و همکارانش جهت انتقال مس از غشا پلی‌پروپیلن استفاده کردند. نتایج نشان داد که بازده راندمان با افزایش غلظت حامل تا ۱۰-۳ افزایش پیدا کرده و در غلظت‌های بیشتر نیز کاهش پیدا می‌کند [۳۰].

۳-۱-۴- تاثیر pH بر انتقال TNT از فاز خوراک

آزمایش‌های استخراج نشان داده که استخراج TNT به شدت تحت تاثیر pH محلول خوراک قرار دارد. اثر pH بر انتقال TNT در محدوده بین ۱ تا ۱۲ در فاز خوراک مورد مطالعه قرار گرفت و نتیجه آن در شکل ۷ نشان داده شد. با توجه به شکل نرخ انتقال با افزایش pH محلول خوراک به تدریج کاهش می‌یابد. تمایل به کاهش نفوذ با افزایش pH مطابق با نتیجه استخراج مایع-مایع می‌باشد. بنابراین محلول خوراک برای اطمینان از باقی ماندن TNT در حالت مولکولی و بهبود انتقال در طول انجام آزمایش در حالت اسیدی نگهداری شد. در سال ۲۰۱۷ کشین و همکارانش جهت حذف Cr(VI) و رنگ از غشا پلی‌سولفون استفاده کردند. مشاهده شد که غشا در pH=6-9 و دمای ۳۰ °C دارای حداقل جذب است. در شرایط ایستا جذب آلاینده حدود (۴۰٪) است که با افزایش سرعت استیرر به ۱۰۰ دور در دقیقه جذب آن به ۹۸٪ افزایش یافته است [۳۱].

- [22] J. Akhavan, *The chemistry of Explosive*; 2nd Edition, Royal Society of chemistry, (Great Britain), 2004.
- [23] E.F.C. Chauque, L.N. Dlamini, A.A. Adelodun, C.J. Greyling, J.C. Ngila, *Applied Surface Science*, **369**, 2016, 19.
- [24] S.P. Suriyaraj, A. Bhattacharyya, R. Selvakumar, *RSC Advances*, **5**, 2015, 26905.
- [25] S.S. Homaeigohar, M.J. Elbahri, *Journal of Colloid and Interface Science*, **372**, 2012, 6.
- [26] H. Hallaji, A.R. Keshtkar, M.A.A. Moosavian, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **46**, 2015, 109.
- [27] H.H. Najafabadi, M. Irani, L.R. Rad, A.H. Haratameh, I. Haririan, *RSC Advances*, **5**, 2015, 16532.
- [28] F.T. Minhas, S. Memona, I. Qureshi, M. Mujahid, M.I. Bhangar, *Comptes Rendus Chimie*, **16**, 2013, 742.
- [29] A. Kumar, A. Gayakwad, B.D. Nagala, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, **3**, 2014, 8373.
- [30] N. Mahanta, S. Valiyaveetil, *RSC Advances*, **3**, 2013, 776.
- [31] P.S. Suja, C.R. Reshmi, P. Sagitha, A. Sujith, *Polymer reviews*, **57**, 2017, 467.
- [12] K.I. Park, C.K. Jeong, N.K. Kim, K.J. Lee, *Nano Converg*, **3**, 2016, 12.
- [13] L. Chen, C. Di, X. Chen, Z. Li, J. Luo. *Bioengineered*, **8**, 2017, 84.
- [14] A. Daneshkhah, S. Shrestha, A. Siegel, K. Varahramyan, *Sensors (Basel)*, **17**, 2017, 115.
- [15] H.B. Luo, M. Wang, S.X. Liu, *Inorganic chemistry*, **56**, 2017, 4169.
- [16] S.J. Kim, P. Raut, S.C. Jana, G. Chase. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 2017, 6401.
- [17] F. Topuz, T. Uyar. *Materials Science and Engineering C.*, **80**, 2017, 371.
- [18] S. Zhang, H. Liu, X. Yin, Z. Li, J. Yu, B. Ding. *Scientific Reports*, **7**, 2017, 405.
- [19] F. Mohamadi, S. Ebrahimi-Barough, M.R. Nourani, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **252**, 2017, 95.
- [20] G. Liu, Z. Gu, Y. Hong, L. Cheng, C. Li, *Journal of Controlled Release*, **252**, 2017, 95.
- [21] X. Liu, S.G. Baldursdottir, J. Aho, *Pharmaceutical Research*, **34**, 2017, 738.