



دانشکده شیمی

گروه شیمی فیزیک

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی فیزیک

عنوان

**مطالعه سینتیک تخریب التراسونیک رودامین B در حضور آب اکسیژنه و اکسید**

**روی**

استاد راهنما

دکتر عباس مهرداد

استاد مشاور

دکتر محمدتقی تقی زاده

پژوهشگر

باقر رزمی

بهمن 1388

نام خانوادگی : رزمی	نام : باقر
عنوان پایان نامه : مطالعه سینتیک تخریب التراسونیک رودامین B در حضور آب اکسیژنه و اکسید روی	
استاد راهنما : آقای دکتر عباس مهرداد	
استاد مشاور : آقای دکتر محمدتقی تقی زاده	
مقطع تحصیلی : کارشناسی ارشد	رشته : شیمی
گرایش : شیمی فیزیک	دانشگاه : تبریز
دانشکده : شیمی	تاریخ فارغ التحصیلی : بهمن 1388
تعداد صفحه : 110	
کلید واژه ها : تخریب التراسونیک، رودامین B، سینتیک، اکسید روی و انرژی فعالسازی	
چکیده :	
<p>پساب اغلب واحدهای رنگرزی و نساجی حاوی مقادیر قابل توجهی از ترکیبات آلی و سمی هستند. رودامین B که یکی از رنگهای سنتزی مورد استفاده در صنایع نساجی و چرم است بوسیله فرایندهای اکسایش پیشرفته همچون تخریب فوتوکاتالیزوری، شیمیایی و التراسونیک قابل تجزیه می باشد. در این کار پژوهشی تخریب رودامین B در حضور (آب اکسیژنه)، (آب اکسیژنه + اکسید روی + التراسوند) مورد بررسی قرار گرفته است. از بررسی واکنش تخریب رودامین B در غلظتهای متفاوت آب اکسیژنه و اکسید روی، درجه واکنش نسبت به هرکدام از واکنش دهندهها تعیین شده است. در قسمت اول این کار پژوهشی تخریب شیمیایی رودامین B در حضور آب اکسیژنه در pHهای 5، 7، 9 و 11 بررسی شده است که معادله سرعت بدست آمده بصورت زیر است.</p> $R = k[H_2O_2]^{0.62}[RB]_0^{1.1}$ <p>از بررسی وابستگی دمایی سرعت تخریب، انرژی فعالسازی فرآیند تخریب رودامین B در pHهای 5، 7، 9 و 11 بترتیب 91/98، 98/28، 60/68 و 57/38 کیلوژول بر مول بدست آمده اند.</p> <p>در قسمت بعدی پایان نامه تخریب التراسونیک رودامین B در حضور آب اکسیژنه و اکسید روی در pHهای 3، 5، 7، 9 و 11 بررسی شده است. که معادله سرعت بدست آمده بصورت زیر است.</p> $R = k[H_2O_2]^{0.59}[ZnO]^{0.15}[RB]_0^{1.3}$ <p>همچنین تخریب التراسونیک رودامین B در حضور آب اکسیژنه و اکسید روی در توانهای متفاوت 160 الی 400 وات بررسی شده است. بررسی نتایج نشان می دهد که هرچه شدت امواج التراسوند بیشتر باشد، سرعت تخریب نیز افزایش می یابد زیرا با افزایش توان التراسوند فرآیند حفره سازی و انهدام حبابها با شدت بیشتری صورت می گیرد و در نتیجه رادیکالهای OH* که عامل اصلی تخریب هستند به راحتی تامین می شوند.</p>	

صفحه	عنوان
	فصل اول: بررسی منابع
1-1-1.....	1-1-1- مقدمه.....
2.....	2-1- التراسوند و سونوشیمی.....
3.....	3-1- تخریب با امواج التراسوند و مکانیسم آن.....
7.....	4-1- تئوریهای متفاوت در زمینه سونوشیمی.....
8.....	5-1- عوامل موثر بر واکنشهای سونوشیمیایی.....
8.....	1-5-1- اثر نوع حلال.....
8.....	2-5-1- اثر گازهای حل شده.....
9.....	3-5-1- اثر دما.....
9.....	4-5-1- اثر شدت امواج التراسوند.....
10.....	6-1- کاربرد امواج التراسوند در سونوشیمی.....
10.....	7-1- بررسی کارهای تجربی انجام شده در زمینه تخریب التراسونیک.....
18.....	8-1- رودامینها.....
19.....	1-8-1- رودامین B.....
19.....	2-8-1- تخریب شیمیایی رودامین B.....
21.....	3-8-1- تخریب فتوکاتالیزوری رودامین B.....
22.....	4-8-1- تخریب رودامین B توسط حفره‌سازی جت چرخشی.....
26.....	5-8-1- تخریب التراسونیک رودامین B در محلول آبی.....
36.....	9-1- اهداف پایاننامه.....
	فصل دوم: مواد و روشها
37.....	1-2- مواد مصرفی.....
37.....	2-2- دستگاههای مورد استفاده.....

37-2-3- کارهای تجربی انجام تخریب شیمیایی رودامین B.....

38-2-4- کارهای تجربی انجام تخریب التراسونیک رودامین B.....

### فصل سوم : نتایج و بحث

39-1-3- تخریب شیمیایی رودامین B.....

39-1-1-3- تخریب رودامین B در حضور آب اکسیژنه در pH های متفاوت.....

45-2-1-3- تخریب رودامین B در حضور آب اکسیژنه با غلظتهای متفاوت.....

52-2-3- تعیین انرژی فعالسازی تخریب شیمیایی رودامین B در pH های مختلف.....

52-1-2-3- بررسی تخریب رودامین B در حضور آب اکسیژنه در دماهای متفاوت در pH=5.....

57-2-2-3- بررسی تخریب رودامین B در حضور آب اکسیژنه در دماهای متفاوت در pH=7.....

62-3-2-3- بررسی تخریب رودامین B در حضور آب اکسیژنه در دماهای متفاوت در pH=9.....

67-4-2-3- بررسی تخریب رودامین B در حضور آب اکسیژنه در دماهای متفاوت در pH=11.....

72-3-3- تخریب التراسونیک رودامین B.....

72-1-3-3- تخریب التراسونیک رودامین B در حضور آب اکسیژنه در pH های متفاوت.....

78-2-3-3- تخریب التراسونیک رودامین B در حضور آب اکسیژنه و اکسید روی در pH های متفاوت.....

84-3-3-3- تخریب التراسونیک رودامین B در حضور آب اکسیژنه با مقادیر متفاوت اکسید روی.....

91-1-3-3- تخریب التراسونیک رودامین B در حضور اکسید روی و آب اکسیژنه با غلظتهای متفاوت.....

98-4-3-3- بررسی توان التراسوند بر روی تخریب التراسونیک رودامین B.....

103-5-3- نتیجه گیری.....

104-6-3- پیشنهادها.....

105- منابع.....

فصل اول

بزرسی منابع

## فصل اول

### 1-1- مقدمه

آلودگی که توسط رنگینه‌ها ایجاد می‌شوند همواره یک مشکل جدی برای محیط زیست بوده است. رنگینه‌های آلی حتی در غلظت‌های خیلی پایین باعث به وجود آمدن مشکلات کدوری و تشکیل محصولات سمی می‌شوند. از میان رنگینه‌های مختلف، رودامین B یکی از مهمترین رنگینه‌های گزارتن<sup>1</sup> می‌باشد که به خاطر پایدار بودنش مشهور است. بنابراین تصفیه سیالات خروجی حاوی چنین ترکیبی جهت محافظت محیط زیست و آبها امر مهم و ضروری می‌باشد [1].

روش های کلاسیک (جذب سطحی، انعقاد، فیلتراسیون، ته نشینی) برای حذف آلاینده‌ها بسیار مفید و فراگیر هستند ولی همه آنها در انتها منجر به تولید ضایعات ثانویه می‌شوند و نیاز به تصفیه بیشتر دارند. یک روش نسبتا جدید و بسیار قدرتمند که برای تصفیه سیالات خروجی پسابهای آلوده به رنگ به کار می‌رود، فرآیندهای اکسایش پیشرفته (AOP) می‌باشند. فرآیندهای اکسایش پیشرفته<sup>2</sup> شامل مجموعه‌ای از تکنیک‌هاست که به طور معمول از یک اکسنده قوی مانند رادیکال هیدروکسیل استفاده می‌شود. از آنجا که رادیکالهای هیدروکسیل قدرت اکسید کنندگی بسیار بالایی دارند لذا باعث تجزیه کامل اکثر آلاینده‌ها می‌گردند [2].

تخریب سونوشیمیایی<sup>3</sup> روش نسبتا جدیدی بوده که در این روش محلول آبی حاوی آلاینده‌های مختلف در معرض التراسوند قرار گرفته و تاثیر پارامترهای مختلف بر روی فرآیند تخریب قابل بررسی است. تابش دهی التراسونیک منجر به تخریب سریع آلاینده‌های شیمیایی شده و در مقایسه با سایر روشهای اکسیداسیون پیشرفته (همچون نور UV، کورونا با ولتاژ بالا<sup>4</sup>، سوزاندن و استخراج حلال<sup>5</sup>)

- 
- 1) Xanthene
  - 2) Advanced oxidation processes
  - 3) Sonochemical degradation
  - 4) High voltage corona
  - 5) Solvent extraction

دارای امتیازاتی از قبیل اطمینان، پاکیزگی، مقرون به صرفه بودن از نظر انرژی و عدم تولید آلاینده‌های ثانویه می‌باشد [3,4].

از میان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرآیند اکسایش فتوکاتالیزوری بعنوان یک فناوری مهم تخریبی می‌باشد که منجر به معدنی شدن کامل اکثر آلاینده‌های آلی به  $\text{CO}_2$  و آب و اسیدهای معدنی می‌شود. در این فرآیند از نیمه رساناهای ارزان و در دسترس استفاده می‌شود. از میان نیمه رساناهای مختلف، نانوذره اکسید روی بخاطر ارزان بودن، غیر سمی بودن و راندمان بالا بعنوان یک فتوکاتالیزور کاربرد وسیعی دارد. تخریب فتوکاتالیزوری برای تحریک کاتالیزور نیمه رسانا به نور UV نیاز دارد. ولی این روش (تخریب فتوکاتالیزوری با نور UV) برای تصفیه پسابهای آلی غیر شفاف یا کم شفاف مناسب نمی‌باشد. همچنین بعلت اثر پوششی UV توسط کاتالیزورها، بهروری استفاده از نور UV پایین می‌باشد. تخریب سونوکاتالیزی با استفاده از تابش التراسونیک با توان پایین معایب مربوط به نور UV را ندارد و می‌تواند جایگزین مناسبی برای نور UV باشد [5].

## 1-2- التراسوند و سونوشیمی

از ارتعاش اجسام صوت ایجاد می‌شود. اگر فرکانس ارتعاش در محدوده 16-18kHz باشد، صوت نامیده می‌شود و توسط حس شنوایی بشر قابل درک است. اصواتی را که فرکانس آنها بالاتر از حس شنوایی بشر باشد التراسوند می‌گویند. امواج التراسوند با توجه به کاربردشان به دو ناحیه تقسیم می‌شوند. ناحیه اول شامل امواج التراسوندی می‌شوند که فرکانس آنها بین 20kHz تا 1MHz باشد. امواج التراسوند این ناحیه در فرآیندهای شیمیایی کاربرد دارد. ناحیه دوم شامل امواج التراسوندی می‌شوند که فرکانس آنها بیشتر از 1MHz باشد. امواج التراسوند این ناحیه در پزشکی و علوم مختلف کاربرد دارند [6,7].

تأثیر التراسوند در محیط مایع اولین بار توسط آلفرد لونیس<sup>1</sup> در سال 1927 شناسایی شد. ولی پیشرفت اصلی در سونوشیمی پس از ورود دستگاه های مولد امواج التراسوند با شدت بالا در سال 1980 رخ داد [8].

در عملیات سونوشیمیایی انرژی الکتریکی توسط ترانس دیوسر به ارتعاش تبدیل می شود. ترانس دیوسرها به دو نوع اصلی تقسیم می شوند: ترانس دیوسر مکانیکی (ایجاد شده با گاز و ایجاد شده با مایع) و ترانس دیوسر الکترو مکانیکی (پیزو الکتریک و مغناطیسی). ترانس دیوسرهای پیزوالکتریک در سیستمهای متفاوت التراسونیک بیشترین کاربرد را دارند. ترانس دیوسرهای مدرن بر اساس سرامیک های حاوی مواد پیزوالکتریک می باشد که می توانند در شکلهای و اندازه های متفاوت تولید شوند. امروزه متداولترین پیزوسرامیک ها حاوی سرب زیرکونات تیتانات هستند [9].

امواج التراسوند علاوه بر اینکه سرعت و بازده واکنش را افزایش می دهند، بلکه مکانیسم واکنش ها را هم تحت تاثیر قرار می دهند و واکنش شیمیایی را در مسیری پیش می برند که در فقدان امواج التراسوند امکان پذیر نبوده است [10].

### 1-3- تخریب با امواج التراسوند و مکانیسم آن

مکانیسم دقیق التراسونیک هنوز به طور کامل مشخص نشده است ولی پذیرفته شده است که بیشتر اثرات فیزیکی و شیمیایی که توسط موج التراسوند در محلول ایجاد می شود، مربوط به فرآیند حفره سازی<sup>2</sup> است. این فرآیند بصورت تشکیل، رشد و فروپاشی حباب ها در یک مایع تعریف می شود. دینامیک رشد حفره و انفجار آن وابسته به شرایط محیط می باشد. انفجار یک حفره در مایع همگن بسیار متفاوت از انفجار در نزدیکی سطح تماس جامد - مایع است [11].

وقتی امواج التراسوند از میان یک مایع عبور می کند چرخه های انبساط یک فشار منفی را به مایع اعمال می کند که مولکولها را از یکدیگر دور می نماید. اگر التراسوند دارای شدت کافی باشد، چرخه انبساط می تواند حفره هایی را در مایع ایجاد کند. این پدیده زمانی رخ می دهد که فشار منفی از قدرت

1) Alfred Loonis  
2) Cavitation



کشش مایع تجاوز کند که بسته به نوع و خلوص مایع متغیر است (قدرت کشش ماکزیمم عبارت است از تنش که یک مایع می‌تواند در مقابل کشش از خود نشان دهد بدون اینکه جدا شود). بطور طبیعی حفره-سازی یک فرایند هسته گذاری است، یعنی فرایند در نقاط ضعیف مایع که از پیش وجود دارد انجام می‌شود. هسته‌ها در حفره‌سازی می‌توانند ناهمگنی سطح، حبابهای باقیمانده از پدیده‌های حفره‌سازی پیشین و یا ناخالصی‌ها باشند. اکثر مایعات دارای مقادیر کافی از ذرات کوچک آلوده کننده هستند که حفره‌سازی بتواند در نواحی فشارهای منفی توسط آن آغاز شود [9].

به محض تشکیل حفره، حباب‌های کوچک گاز انرژی را از امواج تابش التراسوند جذب کرده و رشد می‌کنند. رشد حفره‌ها وابسته به شدت صوت است و در شدتهای بالا یک حفره می‌تواند به سرعت از طریق اثرات اینرسی رشد کند. در شدت صوت‌های پایتتر رشد حفره می‌تواند با یک فرایند آهسته‌تر به نام انتشار اصلاح شده، انجام گیرد. تحت این شرایط حفره در چرخه‌های متعدد انبساط و تراکم مرتعش می‌شود که در طی هر ارتعاش بطور جزئی انبساط بزرگتر از تراکم می‌باشد. بدین ترتیب رشد حفره در طی انبساط بیش از کوچک شدن آن در طی تراکم است و در طی چرخه‌های متعدد صوتی، حفره رشد می‌کند و در نهایت رشد حفره به یک اندازه بحرانی می‌رسد که بطور موثری انرژی را از تابش التراسونیک جذب می‌کند. این اندازه بحرانی وابسته به مایع و فرکانس صوت است. بعنوان مثال در 20kHz حدود 70 میکرومتر می‌باشد. در این نقطه حفره می‌تواند در طی یک چرخه منفرد صوت به سرعت رشد کند [9].

به محض این که حفره به حد مازاد رشد کند در شدتهای صوتی بالا و پائین انرژی بیشتری که کارایی آن را بالا ببرد، جذب نمی‌کند. بدون ورود انرژی حفره نمی‌تواند خیلی پایدار باشد و در نتیجه مایع اطراف وارد حفره شده آن را از درون فرو می‌پاشد. این فروپاشی حفره است که یک محیط غیرمعمول برای واکنش‌های شیمیایی ایجاد می‌کند [11].

وقتی یک موج صوتی بصورت طولی از میان یک مایع عبور می‌کند فشار صوتی ایجاد شده در

داخل مایع ( $P_A$ ) بصورت معادله زیر بیان می‌شود:

$$P_A = P_M \sin(2V\pi t) \quad (1-1)$$

که در این رابطه  $V$  فرکانس صوت و  $P_M$  ماکزیمم فشار ایجاد شده یا دامنه صوت است.

زمانی که  $P_M$  بزرگتر از نیروهای بین مولکولی حلال باشد این موج بر نیروی بین مولکولی غلبه کرده و مولکول‌های حلال از هم فاصله می‌گیرند. بنابراین یک حفره در داخل محلول ایجاد می‌شود و سپس بخارات حلال و یا گازهای حل شده دیگر محلول وارد حفره شده و یک حباب ایجاد می‌شود. تشکیل این حباب‌ها و متلاشی شدن آنها به نام پدیده حفره سازی شناخته شده است. برخی از این حفره‌ها فقط برای دوره کوتاهی ایجاد شده و به سرعت از بین می‌روند. اما برخی دیگر برای مدت زیادی وجود دارند و با انبساط و تراکم متوالی در اثر فشار صوتی التراسوند رشد می‌کنند و بعد از چند چرخه تراکم-انبساط در یک فاصله زمانی بسیار کوچک منهدم می‌شوند [12].

هر گاه فرایند انهدام حبابها آدیاباتیک فرض شود، دما و فشار ایجاد شده هنگام انهدام توسط روابط

(2-1) و (3-1) بدست می‌آیند.

$$T_{\max} = TP_M(\gamma - 1)/P \quad (2-1)$$

$$P_{\max} = P[P_M(\gamma - 1)/P]^{\gamma/(\gamma-1)} \quad (3-1)$$

در روابط بالا  $T$  دمای محیط بر حسب کلوین و  $P$  فشار داخل حباب بر حسب اتمسفر قبل از انهدام

است که اغلب با فشار بخار داخل حلال یکسان در نظر گرفته می‌شود.  $\gamma$  نسبت پلی تروپیک بخار حلال

یا هر گاز دیگر وارد شده به داخل حباب است ( $\gamma$  نسبت ظرفیت گرمایی در فشار ثابت به ظرفیت

گرمایی در حجم ثابت است).

معادلات (2-1) و (3-1) پیش بینی می‌کنند که هنگام انهدام حبابها دما در حدود چند هزار درجه

کلوین و فشار در حدود چند صد اتمسفر ایجاد می‌شود، که دما تا 5000K و فشار تا 1200bar در درون

حبابهای حفره ای به لحاظ تئوری برآورد شده است [12,13].

مطالعات اولیه نشان می‌دهد که تخریب با عوامل زیر ایجاد می‌شود:

1- نیروهای هیدرودینامیک حفره‌سازی، مثلاً انرژی موج ضربه ای وارد شده برای انفجار حبابها.

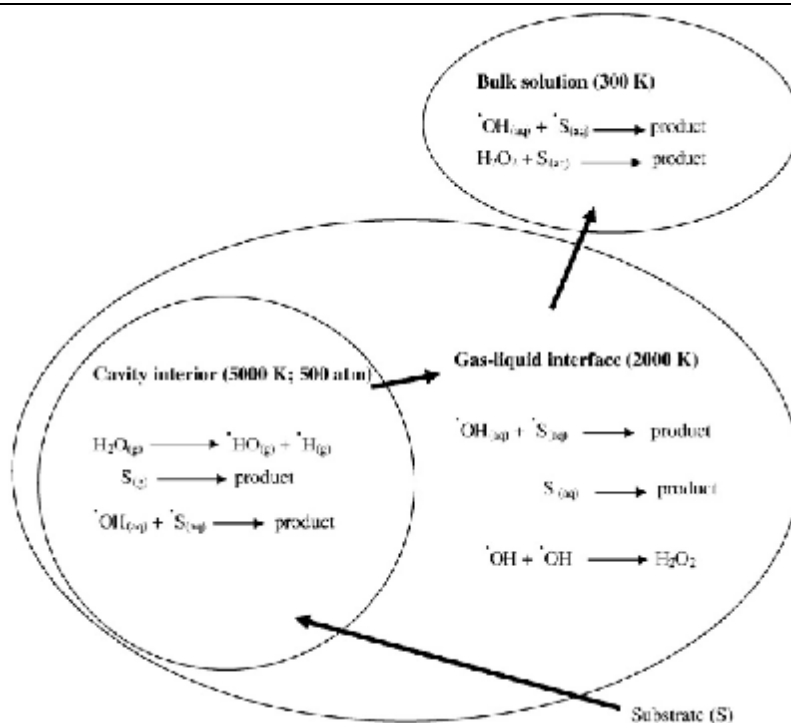
2- استرس‌های برشی سطوح مشترک حبابهای در حال جهش و حرکت.

3- افزایش درجه حرارت و فشار در داخل حبابها [14].

انرژی التراسونیک از طریق فراهم نمودن گرمای زیاد یا تولید رادیکالهای آزاد فعال بر روی واکنش شیمیایی تاثیر می‌گذارند. از طرف دیگر امواج التراسونیک سرعت انتقال جرم در محلول آبی را توسط آشفته‌گی افزایش می‌دهند. مطابق شکل (1-1) 3 محل عمده برای واکنش وجود دارد: داخل حفره، سطح مشترک گاز- مایع، مایع توده ای [4].

داخل حباب مولکول‌های آب پیرولیز شده و تشکیل رادیکال‌های  $\text{OH}^{\cdot}$  و  $\text{H}^{\cdot}$  داخل فاز گازی را می‌دهند. سوبسترا هم می‌تواند با رادیکال‌های هیدروکسیل واکنش دهد و هم پیرولیز شود. در ناحیه سطح مشترک واکنش مشابهی رخ می‌دهد با این تفاوت که در این حالت واکنش در داخل فاز آبی انجام می‌گیرد. واکنش اضافی بازترکیب رادیکال‌های هیدروکسیل برای تشکیل آب اکسیژنه می‌باشد. در فاز توده ای واکنش‌ها میان سوبسترا و رادیکال  $\text{OH}$  یا  $\text{H}_2\text{O}_2$  می‌باشد. اکثر ترکیبات آبگریز داخل حباب واکنش می‌دهند در صورتی که مواد آبدوست در فاز توده ای واکنش می‌دهند [15,16].

تخریب ترکیبات آلی بطور عمده از مکانیسم واکنش رادیکال آزاد یا پیرولیز تبعیت می‌کند. در داخل حباب تنها پیرولیز در فاز گازی رخ می‌دهد که همراه با گسیختگی پیوندهای  $\text{C-N}$ ،  $\text{C=C}$ ،  $\text{C-C}$  و  $\text{C-O}$  در یک دمای خیلی بالا می‌باشد. در سطح مشترک گاز- مایع، پیرولیز و واکنش رادیکال آزاد هر دو ممکن است بطور همزمان رخ دهند. مکانیسم واکنش بطور اساسی توسط خصوصیات فیزیکی ترکیبات آلی کنترل می‌شوند. ترکیبات آلی آبگریز و فرار بطور عمده توسط پیرولیز مستقیم تخریب می‌شوند و منجر به تشکیل محصولات فرعی قابل احتراق می‌شوند. در صورتی که ترکیبات آلی آبدوست و کم فرار و یا غیر فرار توسط رادیکال‌های هیدروکسیل یا اتم‌های هیدروژنی که به داخل حباب نفوذ کرده اند تخریب شده و منجر به تشکیل محصولات فرعی قابل اکسایش یا کاهش می‌شوند [4].



شکل (1-1): مناطق موجود برای واکنش های سونوشیمیایی [4].

#### 1-4- تئوری های متفاوت در زمینه سونوشیمی

برای توضیح یک حالت سونوشیمیایی<sup>3</sup> تئوری معروف وجود دارد: تئوری نقطه داغ<sup>1</sup>، تئوری-الکتریکی<sup>2</sup>، تئوری تخلیه الکتریکی پلاسما<sup>3</sup> [17].

به دلیل دمای بالا در داخل حباب (5000K) می توان به نشر نور با بیش از  $10^7$  فوتون در هر تابش آنی دست یافت. بر اساس تئوری نقطه داغ، سونولومینسانس از تابش جسم سیاه گاز داخل حباب طی انهدام آدیاباتیک ناشی می شود [18].

مارگولس<sup>4</sup> داده های تجربی زیادی در حمایت از تئوری الکتریکی برای توضیح پدیده حفره سازی فراهم نموده است. بر اساس بررسیهای وی گرادیان میدان الکتریکی در طی تشکیل و انهدام حباب توسعه یافته و منجر به واکنش های سونوشیمیایی و سونولومینسانس می شوند [19].

- 
- 1) Hot spot theory
  - 2) Electrical theory
  - 3) Plasma discharge theory
  - 4) Marguls

لپونت<sup>1</sup> و مولی<sup>2</sup> شباهت هایی میان سونوشیمی و کوروناشیمی مشاهده کرده و تئوری پلازما را برای توضیح پدیده حفره سازی معرفی کردند. آنها پدیده حفره سازی را به صورت یک انفجار حقیقی در نظر نمی گیرند بلکه به صورت یک فرآیند قطعه قطعه شدن در اثر یک میدان الکتریکی شدید فرض می کنند. از میان تئوری های فوق تئوری نقطه داغ برای توضیح واکنش های سونوشیمیایی بیشتر مورد قبول واقع شده است [17,20].

### 1-5- عوامل موثر بر واکنشهای سونوشیمیایی

عوامل مختلفی بر تخریب التراسونیک تاثیر می گذارند که مهمترین آنها عبارتند از : نوع حلال، دما، شدت امواج التراسوند و گازهای حل شده در محلول.

#### 1-5-1- اثر نوع حلال

فرآیندهای سونوشیمیایی از خصوصیات مختلف حلال همچون فشار بخار، ویسکوزیته، کشش- سطحی و دانسیته تاثیر می پذیرند. فرآیند حفره سازی در یک مایع با فشار بخار بالا و دانسیته کم بهتر انجام می گیرد. برای حلالهایی با ویسکوزیته و کشش سطحی بالا بازده حفره سازی پایینی را شاهد خواهیم بود. پارامتر دیگری که در مورد نوع حلال قابل مطالعه است، آنتالپی تبخیر حلال است. وقتی آنتالپی تبخیر حلال کم باشد، یعنی فراریت حلال بیشتر باشد بخارات حلال به راحتی وارد حبابهای تشکیل شده می شوند و این امر باعث انهدام ملایمتر حبابها می شوند. بنابراین فرآیند تخریب در حلالی که آنتالپی تبخیر بیشتری دارد سریعتر و بیشتر است [17,18].

#### 1-5-2- اثر گازهای حل شده در محلول

گازهای حل شده در محلول، آستانه حباب سازی را کاهش می دهند. نفوذ گاز به داخل حباب اثرات مشابه با نفوذ بخار حلال به داخل حباب را دارد بنابراین نفوذ گاز به داخل حباب باعث می شود که انهدام حبابها ملایمتر صورت گیرد و سرعت تخریب کم شود [21,22].

1) Lepoint  
2) Mullie

به طور کلی پدیده حفره‌سازی از خصوصیات مختلف گاز همچون نسبت ظرفیت گرمایی ( $\gamma$ )، رسانندگی گرمایی و حلالیت تاثیر می‌پذیرد. برای گازهایی با  $\gamma$  بالا تخریب سونوشیمیایی سریعتری را شاهد خواهیم بود. همچنین رسانندگی حرارتی بالا و حلالیت بیشتر گاز، حفره‌سازی بهتری را فراهم می‌کند [23,24].

### 1-5-3- اثر دما

در اکثر فرآیندهای شیمیایی با افزایش دما سرعت فرآیند افزایش می‌یابد، اما در فرآیندهای مکانیکی اثر معکوس مشاهده می‌شود. یعنی در فرآیندهای مکانیکی با افزایش دما، سرعت فرآیند کاهش می‌یابد. این وابستگی عکس با دما می‌تواند گواه بر منشا مکانیکی فرآیندهای یک محلول باشد. واکنشهای سونوشیمیایی اغلب در دماهای پایین سریعتر هستند و یا حداقل مرحله اول واکنشهای سونوشیمیایی در دماهای پایین سریعتر هستند. این مطلب در مورد فرآیند تخریب التراسونیک نیز صدق می‌کند. بحث در مورد اثر دما بر روی سرعت تخریب التراسونیک مشکل است. زیرا مقدار ثابت سرعت محاسبه شده توسط برخی مدل‌های سنتتیک ارتباط مشخصی با دما را نشان نمی‌دهند [21].

### 1-5-4- اثر شدت امواج التراسوند

اثر شدت التراسوند بر تخریب سونوشیمیایی را می‌توان با در نظر گرفتن اثر شدت التراسوند بر فرآیند حفره‌سازی به این صورت توضیح داد. شعاع حبابهای تشکیل شده متناسب با مجذور شدت امواج التراسوند است. بنابراین با افزایش شدت امواج، شعاع حبابهای تشکیل شده افزایش می‌یابد و افزایش شعاع حبابهای تشکیل شده باعث می‌شود که انهدام حبابها با شدت بیشتری رخ بدهد. همچنین افزایش شدت امواج التراسوند موجب افزایش تعداد حبابهای تشکیل شده می‌شود. بنابراین افزایش شدت امواج منجر به افزایش سرعت تخریب می‌شود [25,26].

## 6-1- کاربردهای امواج التراسوند در سونوشیمی

از امواج التراسوند در گستره وسیعی از تحقیقات، صنعت، کشاورزی، پزشکی و غیره استفاده می‌شود که در زیر به چند مورد از کاربردهای این امواج در ارتباط با سونوشیمی اشاره می‌گردد.

∅ در تهیه پلیمرها با جرم مولکولی کوچک از پلیمرهایی با جرم مولکولی بزرگ، از آنجا که ویژگی اصلی تخریب التراسونیک شکستن زنجیرهای پلیمر از وسط آن می‌باشد که این طبیعت غیر تصادفی بودن این نوع تخریب (برخلاف تخریبهای حرارتی و شیمیایی) این کار را امکان پذیر می‌کند [27].

∅ استفاده از التراسوند برای تخریب آلاینده‌های شیمیایی موجود در آبها، مانند هیدروکربنهای چند حلقه ای آروماتیک، هیدروکربنهای کلردار شده، پاراتیون‌ها، فنول و مشتقات آن [28].

∅ استفاده از التراسونیک در صنعت غذایی برای از بین بردن میکروارگانیزم‌ها، آنزیمهای غیرفعال-کننده، همگن کردن امولسیون‌ها و فرآیند خشک کاری [13].

∅ استفاده از امواج التراسوندی در پزشکی برای تمیزکاری و همچنین در داروسازی برای ساختن برخی داروهای شیمیایی و پاکسازی و جوشکاری پلاستیک [13، 29].

∅ استفاده از التراسوند در سنتز ترکیبات آلی و آلی فلزی [14].

∅ استفاده از سونوشیمی در تولید سوختهای مایع [30].

## 7-1- بررسی کارهای تجربی انجام شده در زمینه تخریب التراسونیک

تخریب التراسونیک فنل در حضور مواد افزودنی مختلف (کلرید سدیم و تتراکلرید کربن) بررسی شده است. افزودن کلرید سدیم به محلول آبی فنل، باعث افزایش آبگریزی فنل و در نتیجه حرکت مولکول‌های فنل به سطح مشترک حفره‌های ایجاد شده توسط سونولیز می‌شود. از اینرو امکان حمله رادیکال هیدروکسیل به مولکول‌های فنل بیشتر شده و سرعت تخریب فنل افزایش می‌یابد. باید توجه کرد که کلرید سدیم به صورت فیزیکی باعث حرکت فنل به سطح مشترک حباب-مایع می‌شود و هیچ نقشی در واکنش شیمیایی ندارد [31].

تتراکلرید کربن یک ترکیب فرار می‌باشد بنابراین به داخل حبابهای ایجاد شده در طی تابش دهی التراسونیک وارد می‌شود. موقع انهدام حباب‌ها دما و فشار بالای ایجاد شده در داخل حفره باعث تجزیه تتراکلرید کربن موجود در داخل حفره و تشکیل رادیکالهای Cl می‌شوند. این رادیکالها به مولکولهای فنل موجود در محلول توده ای یا سطح مشترک حباب-مایع حمله می‌کنند. از طرف دیگر رادیکالهای هیدروکسیل تولید شده طی سونولیز بخار آب (موجود در داخل حباب) نیز به مولکولهای فنل حمله می‌کنند. این حمله ترکیبی باعث افزایش سرعت تخریب فنل می‌شوند [31].

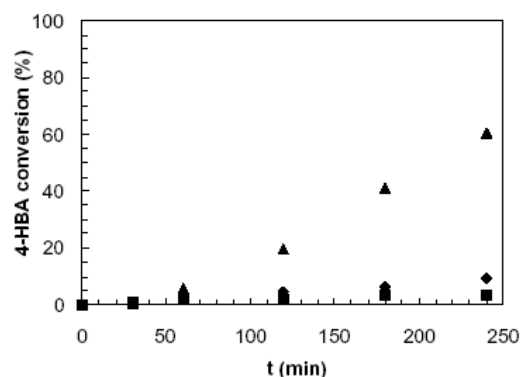
با بررسی تخریب فنل در حضور نانوذرات  $TiO_2$  معلوم شده است که سرعت تخریب فنل در حضور گاز افزایش می‌یابد و این افزایش سرعت در حضور اکسیژن بیشتر می‌باشد. غلظت اکسیژن حل شده<sup>1</sup> (DO) در غیاب گاز، در حضور هوا و در حضور اکسیژن به ترتیب برابر با 0/24، 0/27 و  $1/05 \text{ mol/m}^3$  می‌باشد. هر چقدر غلظت اکسیژن حل شده بیشتر باشد، سرعت تخریب فنل بیشتر خواهد بود. تخریب فنل در غیاب تابش دهی التراسونیک حتی در حضور اکسیژن و اکسید تیتانیم نیز انجام نمی‌گیرد. این نتایج نشان می‌دهد که خاصیت کاتالیستی اکسید تیتانیم برای تخریب ترکیبات آلی در حضور تابش دهی التراسونیک ظاهر می‌شود [32].

تخریب 4- هیدروکسی بنزویک اسید با استفاده از ترکیب تابش التراسوند و اکسایش کاتالیزوری پروکسید مرطوب بررسی شده است. کاتالیزور، خاک رس با پایه (Al-Fe) می‌باشد که FAZA نامیده می‌شود. شکل (1-2) نتایج استفاده جداگانه و ترکیبی از تابش التراسوند و اکسیداسیون کاتالیزوری را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که افزایش آشکاری در سیستم  $FAZA+H_2O_2$  با استفاده ترکیبی التراسوند وجود دارد. برای مثال میزان تبدیل برای 4 ساعت استفاده از سیستم کاتالیزوری بصورت تنها، 3/7% می‌باشد. زمانی که تابش التراسوند مستقیم و غیر مستقیم همراه با سیستم کاتالیزوری به کار می‌رود، میزان تبدیل بعد از 4 ساعت به ترتیب 60/4% و 50/7% به دست می‌آید (دلیل بهتر بودن نتایج برای سونولیز مستقیم نسبت به سونولیز غیر مستقیم فراهم شدن انرژی بالا توسط سونولیز مستقیم می‌باشد).

1) Dissolved oxygen



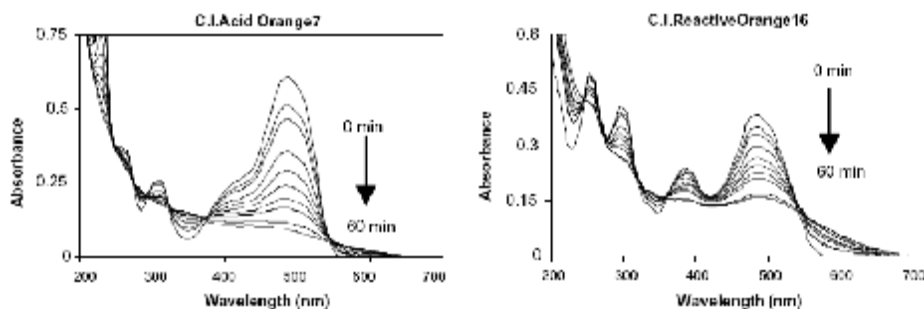
این مشاهدات را می‌توان به اثرات مکانیکی التراسوند با فرکانس پایین نسبت داد که باعث افزایش انتقال جرم و پدیده نفوذ می‌شود [33].



شکل (2-1). استفاده جداگانه و ترکیبی از التراسوند و  $H_2O_2+FAZA$  برای تخریب 4- هیدروکسی بنزویک اسید.

FAZA + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : ■, US : ◆, FAZA + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + US : ▲ [33].

تخریب التراسونیک رنگهای آزوی (AO7) و (RO16) مورد بررسی قرار گرفته است. با انحلال رنگهای مورد مطالعه معلوم شده است که آنها اندکی اسیدی هستند (pH=5/08 برای AO7 و pH = 5/22 برای RO16). بالا بودن pH در RO16 به دلیل سولفوناسیون بالای این ترکیب می‌باشد. تغییرات طیفی محلولهای رنگی در طول 1 ساعت سونولیز در شکل (3-1) نشان داده شده است [34].

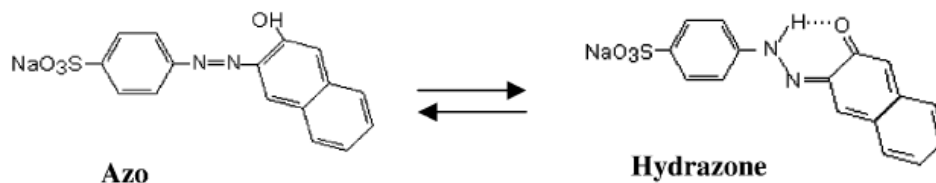


شکل (3-1): تغییرات طیفی محلول های رنگی در نزدیکی PH خنثی [34].

در طیف RO16 دو پیک جذبی مشخص در 400 و 492nm وجود دارد در صورتی که برای AO7 تنها یک پیک در 484nm وجود دارد. دو پیک موجود در RO16 به علت مخلوط تعادلی فرم های توتومری آزو و هیدرازون می‌باشد که به ترتیب در 400-440nm و 475-510nm جذب دارند. به

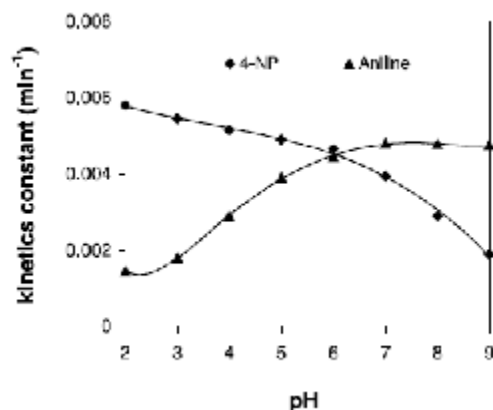
عبارت دیگر پیک منفرد در 484nm برای AO7 برتری توتومر هیدرازون را در این ترکیب نشان می-

دهد:



در این بررسی معلوم شده است که مسیر اصلی واکنش برای محلول های رنگی آزوی سونولیز شده، اکسیداسیون توسط رادیکال های هیدروکسیل در مایع توده ای می باشد. همچنین نتایج نشان می دهند رنگزدایی در مولکول AO7 خیلی سریعتر از RO16 می باشد که علل آنرا می توان به صورت زیر توضیح داد: ساختار شیمیایی نسبتا ساده و جرم مولکولی پایین، پایین بودن pH موقع انحلال و پایین بودن  $\text{SO}_3^-$ ، برتری فرم هیدرازون که واکنش پذیری آن با گونه  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$  حاصل از سونولیز آب خیلی بیشتر از فرم آزو می باشد. دو تا ویژگی اول باعث افزایش احتمال رسیدن AO7 به حفره های توخالی می شود. از آنجا که این حفره ها بطور منفی باردار شده اند و حاوی مقادیر فراوانی رادیکال هیدروکسیل می باشند. در نتیجه، این ویژگیها باعث تخریب (اکسیداسیون/پیرولیز) اضافی رنگ در سطح مشترک حباب - مایع می شوند [34].

تخریب سونوشیمیایی 4- نیتروفنل (4-NP) و آنیلین در محلول های بافری فسفات در محدوده pH 2 تا 9 در دمای  $15^\circ\text{C}$  بررسی شده است. حذف این آلاینده های شیمیایی از سینتیک واکنش شبه مرتبه اول پیروی می کند. تغییرات ثابتهای سرعت شبه مرتبه اول بصورت تابعی از pH در شکل (1-4) نشان داده شده است [3].



شکل (4-1): ثابتهای سرعت واکنش شبه مرتبه اول برحسب pH برای تخریب سونوشیمیایی 4-NP و آنیلین [3].

همان طور که می بینیم سرعت تخریب 4-NP با افزایش pH کاهش می یابد. و علت این امر وجود 4-NP در فرم بدون بار تحت شرایط اسیدی (4-NP  $pK_a=7/08$ ) و در فرم باردار (آنیونی) تحت شرایط بازی می باشد. رادیکالهای هیدروکسیل در سرعت های متفاوت با فرمهای باردار و خنثی 4-NP واکنش می دهند [3].

واکنش رادیکالهای هیدروکسیل با فرم باردار 4-NP خیلی سریعتر از فرم بدون بار می باشد. چنین نتیجه ای متناقض با سرعتهای تخریب مشاهده شده برای 4-NP می باشد. یک توضیح امکان پذیر این است که سرعت تخریب 4-NP با سرعتهای نسبی واکنش کمتر در ارتباط است و بیشتر به امکان دسترسی به رادیکالهای هیدروکسیل تولید شده در داخل حباب ها ارتباط دارد. فرم باردار 4-NP به طور قابل توجهی حل پذیری بیشتری از فرم بدون بار دارد (65/0 g/l برای  $4O_2NC_6H_4ONa$  در دمای  $25^\circ C$  و در مقابل 11/6 g/l برای  $4O_2NC_6H_4OH$  در دمای  $20^\circ C$ ). فرم بدون بار آبریز بوده و در سطح مشترک حباب-مایع می باشد لذا دسترسی بیشتری به رادیکال هیدروکسیل داخل حباب ها دارد. لذا سرعت تخریب 4-NP در فرم بدون بار (pH های اسیدی) بیشتر خواهد بود. با وجود اینکه واکنش نسبی 4-NP با هیدروکسیل در فرم باردار (pH های بازی) بیشتر می باشد [3].

مطابق شکل (4-1) سرعت تخریب آنیلین تحت تابش دهی التراسونیک در pH های اسیدی، پایین و در pH های بازی، بالا می باشد. بیشترین تغییرات در ثابت سرعت آنیلین با pH در نزدیکی  $pK_a$  این ماده (4/6) و کمترین تغییرات در فرم خنثی می باشد. چنین رفتاری به دلیل انحلال پذیری بالا

(36 g/L در 20°C) و آبدوستی بالای آنیلین قابل انتظار است. تخریب سونوشیمیایی ترکیبات آبدوست بسته به pH محلول و حالت سوسترها هم در محلول توده ای و هم در سطح مشترک حباب-مایع توسط واکنش با رادیکالهای هیدروکسیل انجام می‌گیرد. رادیکالهای هیدروکسیل در سرعتهای متفاوت با آنیلین و آنیون آنیلینیوم واکنش می‌دهند [3].

واکنش رادیکالهای هیدروکسیل با آنیلین به طور واضح در شرایط بازی آسانتر از شرایط اسیدی می‌باشد. ثابت سرعت در  $pH = 8/11$  تقریباً 3 مرتبه بزرگتر از ثابت سرعت در  $pH = 4$  می‌باشد. در شرایط بازی سرعت واکنش آنیلین با رادیکال هیدروکسیل ( $k = 1.4 \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) خیلی سریعتر از سرعت بازترکیب رادیکال های OH ( $k = 6.0 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) می‌باشد. در pH های اسیدی به دلیل افزایش بار، سوسترها شدیداً آبدوست شده و انحلال پذیری در محلول توده ای افزایش می‌یابد (انحلال  $C_6H_5NH_2$ : 36 g/l در 20°C در صورتی که در شرایط اسیدی  $C_6H_5NH_2HCl$ : 884 g/l در 15°C می‌باشد). در صورتی که فرم های خنثی مولکول ها کمتر آبدوست بوده و می‌توانند به سهولت به سطح مشترک حباب- مایع آگریز که در آنجا سرعت تخریب بیشتر از محلول توده ای می‌باشد، نفوذ کنند. بنابراین سرعت تخریب در pH های اسیدی کمتر خواهد بود [3].

مطالعات زیادی بر روی کاربرد التراسوند بر روی تخریب آلاینده های مختلف انجام گرفته است. ولی اکثر این مطالعات در مقیاس آزمایشگاهی بوده و ظرفیت راکتورها در حدود چند میلی لیتر می‌باشد. و نمی‌توان از چنین داده هایی بطور مستقیم برای افزایش مقیاس راکتورهای التراسونیک استفاده کرد. بنابراین گسترش یک راکتور سونوشیمیایی موثر با ظرفیت عملیاتی چند لیتر، بررسی بهره‌وری راکتور طراحی شده برای آلاینده‌های مختلف و در نظر گرفتن پارامترهای عملیاتی کنترل‌کننده برای واکنشهای خاص امری ضروری می‌باشد [35]. نکاتی که برای راکتورهای سونوشیمیایی در مقیاس بزرگ مهم می‌باشند عبارتند از:

(1) فرکانسهای چندگانه باعث رشد بیشتر حباب ها و در نتیجه انهدام شدیدتر حبابها می‌شود و از

اینرو شدت حفره‌سازی بیشتری را در مقایسه با فرکانس منفرد شاهد خواهیم بود.