

نام خانوادگی : هاشم زاده	نام: رباب
عنوان پایان نامه : مطالعه سنتتیک دگراداسیون الترا سونیک رودامین B در حضور نانو ذرات	
استاد راهنما : آقای دکتر عباس مهرداد	
استاد مشاور : آقای دکتر بخشعلی معصومی	
مقطع تحصیلی : کارشناسی ارشد	رشته : شیمی
تاریخ فارغ التحصیلی : زمستان ۱۳۸۶	تعداد صفحه : ۹۰
کلید واژه ها : تخریب الترا سونیک، رودامین B، سنتتیک، ثابت سرعت، نانو ذرات، آب اکسیژنه، آلومینیم اکسید، آهن اکسید	

چکیده

پساب اغلب واحد های رنگرزی و نساجی حاوی مقادیر قابل توجهی از ترکیبات آلی و سمی هستند. از جمله این ترکیبات مواد رنگی می باشند. رودامین B که یکی از رنگهای سنتزی مورد استفاده در صنایع نساجی و چرم است بوسیله فرایند های اکسایش التراسونیک، فتوکاتالیزوری، شیمیایی و... قابل تجزیه می باشد. در این کار پژوهشی پارامترهایی نظیر غلظت اولیه رودامین B، غلظت آب اکسیژنه، کاتالیزورهای اکسید فلزات، دما و الترا سوند در تجزیه و واکنش تخریب رودامین B مورد بررسی قرار گرفت. از بررسی واکنش تخریب در غلظتهای متفاوت رودامین B، آب اکسیژنه و مقادیر متفاوت آلومینیم اکسید و اکسید آهن درجه واکنش نسبت به هرکدام از واکنش دهنده ها تعیین شده است. از بررسی واکنش تخریب در دماهای متفاوت در محدوده دمای ۲۰ الی ۴۰ درجه سانتیگراد و با استفاده از رابطه آرنیوس انرژی فعالسازی محاسبه شده است. مقادیر انرژی فعالسازی محاسبه شده به ترتیب برای تخریب رودامین B در حضور آب اکسیژنه، در حضور آب اکسیژنه- اکسید آلومینیم، در حضور آب اکسیژنه- نانو ذره اکسید آلومینیم و در حضور آب اکسیژنه- اکسید آهن عبارتند از ۴۰/۷، ۳۲/۲، ۳۰/۷ و ۳۶/۶ کیلوژول بر مول. در قسمت بعدی پایاننامه تخریب الترا سونیک رودامین B در توانهای متفاوت بین ۱۶۰ الی ۴۰۰ وات در حضور آب اکسیژنه و اکسید فلزات آلومینیم و آهن بررسی شد. بررسی نتایج نشان می دهد که هر چه شدت امواج الترا سوند بیشتر باشد، سرعت تخریب نیز افزایش می یابد زیرا با افزایش توان التراسوند فرایند حفره سازی و انهدام حبابها با شدت بیشتری صورت می گیرد و در نتیجه رادیکالهای (OH°) و (O°) که عامل اصلی تخریب هستند به راحتی تامین می شوند.

فصل اول

۱-۱ مقدمه

بدون تردید محیط زیست بستر زندگی است و حیات با تمام جلوه های خود درگستره آن جریان دارد و بدین لحاظ همه چیز را در بر می گیرد. محیط زیست هم انسان، هم طبیعت و هم رابطه این دو را شامل می شود. از این رو تخریب محیط زیست و طبیعت یعنی تخریب بستر حیات که نتیجه آن مرگ تدریجی طبیعت و در نهایت نابودی بشریت در طولانی مدت است. با وقوع انقلاب صنعتی سرعت تخریب محیط زیست توسط انسان افزایش یافت. بطوری که دیگر نیروی بازسازی طبیعت قادر نبود تا صدمات ناشی از عملکرد انسان صنعتی را جبران نماید. زیرا بازسازی طبیعت ماهیتی اکولوژیکی دارد و سرعت آن بسیار آهسته می باشد.

به علت اینکه اکثر پسابهای خطرناک به داخل خاک تخلیه می شوند، جدی ترین اثر زیست محیطی، آلوده شدن آبهای زیر زمینی و خاک است. در حقیقت اگر یک سفره آب زیر زمینی با مواد شیمیایی آلی آلوده شود، برگرداندن آب به حالت اولیه اش به لحاظ فنی و اقتصادی به ندرت میسر است.

در حال حاضر تأمین آب شیرین^۱ مورد نیاز مردم، یکی از مشکلات اساسی اکثر کشورهای جهان است. پیش بینی های موسسات وابسته به سازمان ملل متحد نشان می دهد که کمبود آب شیرین مورد نیاز جوامع بشری می تواند یکی از عوامل اصلی بروز اختلاف و برخورد ملت ها در دهه های آینده باشد. با توجه به اینکه مصرف خانگی، جزء کوچک از همه آب مورد نیاز را تشکیل می دهد، استفاده از فاضلاب تصفیه شده (مشروط به پیروی از ضوابط بهداشتی آب) جهت آبیاری کشاورزی و نیز تأمین بخشی از مصارف صنعتی، روشی است که در همه کشورها بدان روی آورده اند. فرآیند های تصفیه معمول آب و فاضلاب اغلب بر آلاینده های مقاوم تأثیری نمی گذارند و با توجه به وجود این مواد در اغلب پسابهای صنعتی، لزوم استفاده از فرآیند های پیشرفته که باعث تجزیه این آلاینده ها گردد، احساس می شود.

از جمله روشهای پیشرفته که اخیراً مطالعات زیادی روی آن انجام گرفته است، فرآیند های اکسیداسیون فتوکاتالیزوری^۱، التراسونیک^۲ و تخریب شیمیایی^۳ می باشند (۱). همچنین در سالهای اخیر استفاده از نانوذرات اکسیدهای فلزات به همراه آب اکسیژنه در تخریب رنگها مورد توجه بوده است (۲).

از جمله صنایعی که گستردگی وسیعی در جهان و حتی در کشور ما دارند، نساجی و چرم هستند. این صنایع یکی از بزرگترین مصرف کنندگان آب به شمار می روند، از این رو مقدار قابل توجهی پساب نیز در مراحل مختلف فرآیند، در این صنایع تولید می شود. پساب اغلب واحدهای رنگرزی و نساجی و چرم حاوی مقادیر قابل توجهی از ترکیبات آلی و سمی هستند. از جمله این ترکیبات، رنگهای آلی و سنتزی هستند (۳).

رنگهای صنعتی بطور وسیعی در صنایع نساجی و دباغی پوست بکار می روند. بنابراین فاضلابهای صنایع نساجی و پوست مهمترین آلاینده های زیست محیطی به شمار می روند. برخی از رنگهای سنتزی مواد سرطانزا هستند و برخی دیگر نیز در اثر تخریب به مواد سرطانزا تبدیل می شوند (۴). در صورتی که پسابهای رنگی بدون تصفیه به محیط زیست تخلیه شوند می توانند به طرق مختلف اکوسیستم آبی را بطور نامطلوبی تحت تأثیر قرار دهند. وجود مواد رنگی در آب به علت کاهش نفوذ نور به درون آب، فتو سنتز گیاهان آبی را کاهش می دهند و به علت سمی بودن این ترکیبات باعث مرگ و میر موجودات آبی شده و نهایتاً رودخانه ها، جویبارهایی که محل جاری شدن این پسابها در آنها هستند، در طولانی مدت به باتلاق تبدیل می گردند. بنابراین تصفیه پسابهای رنگی قبل از تخلیه آنها به محیط زیست ضروری است. روشهای رنگزدایی در سالهای اخیر اهمیت بسیار زیادی پیدا کرده است، از جمله این روشها می توان به فرآیندهای جداسازی (جذب سطحی^۴ و هوادهی)، اکسایش شیمیایی، ترسیب، تخریب نوری^۵ (فتو تخریب) و بیو تخریب^۶ اشاره کرد، که باعث تجزیه آلاینده ها می گردند (۵-۶).

۱- Photo catalytic

۲- Ultrasonic oxidation

۳- Chemical degradation

۴- Adsorption

۵- Radiation degradation

۶- Biological degradation

حذف بسیاری از رنگها به علت پایداری آنها در برابر نور، گرما و غیر قابل تخریب بودن از

لحاظ بیولوژیکی مشکل است. به همین علت روشهای مناسب تصفیه عبارتند از:

۱- روشهای فیزیکی

۲- روشهای شیمیایی

۳- روشهای فیزیکی - شیمیایی

۴- روشهای تصفیه بیولوژیکی

البته باید خاطر نشان کرد که هیچ روش علمی واحد، که از لحاظ هزینه هم با صرفه باشد، برای تصفیه پسابهای رنگی، وجود ندارد. معمولاً از تلفیق روشها و به صورت مکمل (دو یا سه مرحله پشت سرهم) جهت تصفیه پسابها استفاده می شود، تا حذف بصورت مطمئن تر صورت گیرد. از روشهای دیگر، استفاده از کربن فعال و ازوناسیون^۱ هم به علت اینکه باعث حذف جزئی رنگها می گردد، استفاده کمتری بعمل می آید (۷). روش الکتروشیمیایی نیز به طور موفقیت آمیز در تصفیه انواع مختلف پسابهای صنعتی به کار برده شده است؛ که در این روش عواملی همچون pH، غلظت محلول، دور بهم زن و ... تأثیر به سزایی دارند. این روش نسبت به روش ازوناسیون ارجحیت دارد (۴).

حذف به روش انعقاد سازی جهت حذف ترکیبات کلوئیدی و آلی از زمانهای قدیم مرسوم بوده است. ذرات ریزی که در حالت عادی با سرعت خیلی کم ته نشین می گردند توسط انعقاد سازی بصورت توده های درشت در آمده و به روشهای مختلف فیزیکی همانند فیلتراسیون^۲، شناور سازی^۳ و ته نشینی از محیط عمل حذف می گردند (۲-۴). اساس انعقاد مبنی بر افزودن یک ماده منعقد کننده به آب، جهت تشکیل هسته انعقاد و ترسیب ناخالصی ها می باشد. فرآیند ترسیب رنگ بطور اساسی به علت بر هم کنشهای الکترواستاتیکی، تشکیل کمپلکسهای رنگی نامحلول و جذب سطحی فیزیکی به روی رسوبات حاصله از افزودن مواد منعقد کننده انجام می گیرد. در واقع هنگام استفاده از این روش فقط جای آلاینده عوض می شود، به این معنی که آلاینده از فاز آبی جدا شده و به

ته مانده (پساب جامد) انتقال می یابد و به منظور تخلیه این ته مانده جامد به محیط باید آلاینده های موجود در آن بوسیله روشهای تصفیه دیگری حذف شود. در واقع با نوع تازه و متفاوتی از آلاینده ها مواجه خواهیم شد. پس باید یک فرآیند مناسب برای حذف آلاینده های آلی بکار گرفته شود. بدین دلیل در ده سال اخیر روشهای جدید دیگری بمنظور رعایت هر چه بیشتر مقررات مورد نظر سازمانهای حفاظت محیط زیست، گسترش یافته است. از جمله این روشها، فرآیندهای اکسایش پیشرفته^۱ می باشند. بطور کلی فرآیندهای اکسایش پیشرفته در بر گیرنده کلیه فرآیندهایی هستند که در آنها با روشهای مختلف، رادیکالهای فعال هیدروکسیل تولید می شوند(۸). از آنجا که رادیکالهای هیدروکسیل قدرت اکسید کنندگی بسیار بالایی دارند، باعث تجزیه کامل اکثر آلاینده ها می گردند(۸). فرآیندهای اکسایش پیشرفته در بر گیرنده روشهای مختلفی است که اسامی تعدادی از آنها در جدول (۱-۱) آمده است.

جدول ۱-۱ فرآیندهای اکسایش پیشرفته

توضیح	فرآیند
فتو لیز بوسیله اشعه فرا بنفش خلاء	VUV ^۲
فرآیند فتوفتون	UV/H ₂ O ₂ /Fe ^{۳+} (Fe ^{۳+}) UV/H ₂ O ₂ /Fe ^{۳+} -Oxalate
فرآیند اکسایش فتو کاتالیزوری	UV- Semiconductors VIS - Semiconductors
	UV/O ₃
	UV/H ₂ O ₂
	Ultrasound/H ₂ O ₂
	Ultrasound/ Semiconductors

۱-۲ الترا سوند و سونو شیمی

از ارتعاش اجسام صوت ایجاد می شود. اگر فرکانس ارتعاش در محدوده ۱۸-۱۶ kHz باشد صوت نامیده می شود و توسط حس شنوایی بشر قابل درک است. اصواتی را که فرکانس آنها بالاتر از حس شنوایی بشر باشد الترا سوند می گویند. امواج الترا سوند با توجه به کاربردشان به دو ناحیه تقسیم می شوند. ناحیه اول شامل امواج الترا سوندی می شوند که فرکانس آنها بین ۲۰ kHz تا ۱MHz باشد. امواج الترا سوند این ناحیه در فرآیند های شیمیایی کاربرد دارد. ناحیه دوم شامل امواج الترا سوندی می شوند که فرکانس آنها بیشتر از ۱MHz باشد. امواج الترا سوند این ناحیه در پزشکی و علوم مختلف کاربرد دارند (۹-۱۰).

امواج الترا سوند کاربردهای زیادی در زمینه های مختلف علوم داشته و کاربردهای اولیه امواج الترا سوند در شیمی (سونوشیمی) به اوایل قرن بیستم می رسد. اما به دلیل فقدان دستگاههای مولد امواج الترا سوند با فرکانس مشخص و تکرار پذیری خوب، کاربرد امواج الترا سوند در شیمی برای مدتی به فراموشی سپرده شد. با پیشرفت علوم و تکنولوژی ساخت چنین دستگاه هایی، یک تجدید حیات در سونوشیمی ایجاد شد. در سال ۱۹۶۰ میلادی اولین حمام الترا سونیک ساخته شد که در متالوژی، لابراتوار شیمی پا به عرصه ورود گذاشت. حمام الترا سوند ظروف شیشه ای را جلا می داد و آن برای شیمیدانها شگفت انگیز بود، به همین خاطر به بررسی و کاربرد الترا سوند پرداختند. امواج الترا سوند، سرعت واکنش پذیری شیمیایی را افزایش می دهد. در حقیقت امواج الترا سوند انرژی لازم برای تغییر و تبدیل واکنش پذیری شیمیایی را فراهم می آورد. در دهه های اخیر کاربرد امواج الترا سوند با توان بالا در شیمی افزایش یافته است، بخصوص این افزایش در سنتز ترکیبات آلی و آلی فلزی محسوستر است (۱۱).

امواج الترا سوند 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 الترا سوند امکان پذیر نبوده است (۱۲).

کاربرد امواج التراسوند در زمینه علوم مختلف به طور وسیعی گسترش یافته است. مهمترین اثر شناخته شده امواج التراسوند بر مواد (مولکولها، ذرات سازنده مواد) تخریب ملکولها توسط این امواج است (۱۲).

۱-۳ علل وقوع فرآیند تخریب التراسونیک

هیچ نوع مدرکی دال بر اینکه برهم کنشی بین امواج التراسوند و مولکولهای مواد وجود داشته باشد وجود ندارد (۱۳). زیرا طول موج التراسوند مورد استفاده در حدود ۱ cm است که قابل قیاس با ابعاد ریز ملکولها نیست. بنابر این فرآیند تخریب در نتیجه اثر امواج التراسوندی بر روی حلال است. بیشتر اثرات فیزیکی و شیمیایی که توسط امواج التراسوند در محلول ایجاد می شود مربوط به فرآیند حفره سازی^۱ است (۱۳). تابش التراسونیک در تشکیل وانهدام حبابها در اندازه های میکرو و نانو موثر است. فرآیند حفره سازی را میتوان بصورت زیر توضیح داد: وقتی یک موج صوتی بطور طولی از میان یک مایع عبور می کند، فشار صوتی ایجاد می شود. P_A (فشار صوتی) در داخل مایع بصورت زیر بیان می شود (۱۴).

$$P_A = P_m \sin(\gamma \pi \nu t) \quad (1-1)$$

در رابطه بالا ν فرکانس صوت، P_m ماکزیمم فشار ایجاد شده یا دامنه موج است. زمانی که P_m بزرگتر از نیروی بین مولکولی حلال باشد، این موج بر نیروی بین مولکولی غلبه کرده و مولکولهای حلال از هم فاصله می گیرند. بنابراین یک حفره در داخل حلال ایجاد می شود و سپس بخارات حلال و یا هر گاز حل شده دیگر در حلال وارد حفره شده و در حقیقت حفره به یک حباب تبدیل می شود. این حباب در سیکل تراکم صوتی فشرده می شود، اما بعلت وارد شدن بخارات حلال به داخل حفره، از بین نمی رود. با چرخه های متوالی انبساط و تراکم در اثر فشار صوتی امواج التراسوند، این حباب شروع به رشد می کند و بعد از چند چرخه تراکم و انبساط، وقتی که شعاع این حباب به یک مقدار مشخص و بحرانی (اندازه حباب بستگی به خواص حلال و شرایط محیط

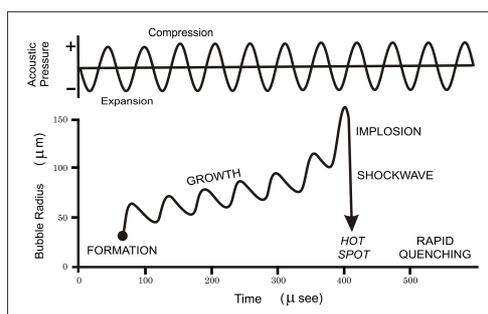
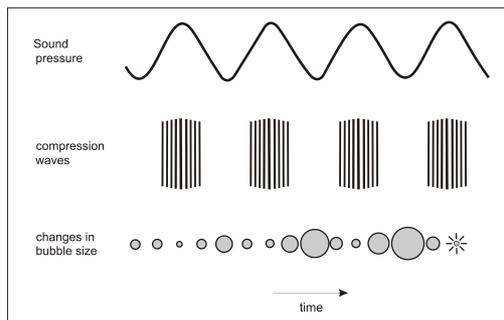
دارد) رسید، آنگاه حباب ناپایدار شده و در یک فاصله زمانی در حدود چند میکرو ثانیه منهدم می شود (۱۵). در شکل (۱-۱) نحوه تشکیل، رشد و انهدام این حبابها نشان داده شده است (۱۶). اگر فرآیند انهدام حبابها را بصورت یک فرآیند آدیاباتیک در نظر بگیریم، دما و فشار ایجاد شده هنگام انهدام حباب توسط روابط زیر داده می شود (۱۴).

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

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

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 حلال یکسان در نظر گرفته می شود. γ نسبت پلی تروپیک بخار حلال باهرگاز دیگر وارد شده به داخل حباب است (γ نسبت ظرفیت گرمایی در فشار ثابت به ظرفیت گرمایی در حجم ثابت است).

معادلات (۲-۱) و (۳-۱) پیش بینی می کنند که هنگام انهدام حباب، دمایی در حدود چند هزار درجه کلوین و فشاری در حدود چند صد اتمسفر ایجاد شود (۱۴). بعنوان مثال وقتی آب در معرض امواج التراسوند با فرکانس ۲۰ kHz قرار می گیرد حبابهایی به شعاع ۱۵۰ میکرو متر تشکیل شده و در عرض ۳ میکرو ثانیه منهدم می شود و فشاری در حدود ۵۰۰ اتمسفر و دمایی در حدود ۵۸۰۰ درجه کلوین ایجاد می شود، اما دمای متوسط مایع اطراف حباب در حدود ۲۷۰۰ درجه کلوین است. این شرایط دما و فشار فراهم شده، باعث ایجاد ضربه های موجی می شوند (۱۵). هر سه عامل دما و فشار بالا و ضربه های موجی، واکنشهای شیمیایی را تحت تأثیر قرار می دهند. در محلول های رقیق، نقش دما و فشار در تخریب مولکولها کمتر است، زیرا این دما و فشار در یک نقطه کوچک ایجاد شده و در عرض یک میکرو ثانیه از بین می رود. بنابر این مولکولهای مواد فرصت لازم نفوذ به آن منطقه را پیدا نمی کنند (۱۵).



شکل (۱-۱) نحوه تشکیل، رشد و انهدام حباب در داخل محلول

مناسب ترین مشاهدات برای این فرآیند ها تئوری مشهوری به نام Hot-SPOT می باشد این تئوری، تصور عمومی از حبابهای حفره ها را که به شدت و سرعت تشکیل می شوند و درجه حرارت بالاتری از هزار کلوین و فشاری بالاتر از هزار اتمسفر تولید می کند را فراهم می کند (۱۷).

۱-۴ عوامل موثر بر تخریب التراسونیکی

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

۱-۴-۱ اثر نوع حلال بر تخریب التراسونیکی

حلال یک نقش مهم در فرآیند حباب سازی دارد . بنابر این نوع حلال ، سرعت تخریب مولکولهای ماده را تحت تأثیر قرار می دهد (۱۸). زیرا حفره ها در مایعات ویسکوز و مایعاتی که دارای کشش سطحی بالایی هستند به سختی تشکیل می شوند. پس امواج التراسوندی برای تشکیل این حبابها موثر می باشند. فشار بخار حلال نیز در حفره سازی موثر است. فشار بخار به طور مستقیم در حفره سازی و تشکیل حباب در ارتباط است. اما اثر ویسکوزیته به مراتب کمتر از اثر فشار بخار حلال است (۱۹).

پارامترهای 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 ملایم تر حبابها می شود. بنابراین فرآیند تخریب در حلالی که آنتالپی تبخیر بیشتر دارد سریعتر و بیشتر است (۱۳).

۱-۴-۲ اثر دما بر تخریب التراسونیکی

در اکثر فرآیند های شیمیایی با افزایش دما، سرعت فرآیند افزایش می یابد، اما اثر معکوس در فرآیند های مکانیکی مشاهده می شود. یعنی در فرآیند های مکانیکی با افزایش دما سرعت فرآیند کاهش می یابد. این وابستگی عکس با دما می تواند گواه بر منشأ مکانیکی فرآیند های یک محلول باشد. واکنش های سونو شیمی اغلب در دما های پایین، سریعتر هستند و یا حد اقل مرحله اول واکنش های سونو شیمی در دماهای پایین سریعتر هستند. این مطلب در مورد فرآیند تخریب التراسونیکی نیز صدق می کند (۱۴). بحث در مورد اثر دما بر روی سرعت تخریب التراسونیکی مشکل است. زیرا مقادیر ثابت سرعت محاسبه شده توسط برخی مدل های سنتیکی ارتباط مشخصی با دما را نشان نمی دهند.

۱-۴-۳ اثر شدت امواج التراسوند بر تخریب

نتایج تجربی نشان می دهند که با افزایش شدت امواج التراسوند، سرعت تخریب افزایش می یابد. اثر شدت امواج التراسوند بر تخریب مولکول را می توان با در نظر گرفتن اثر شدت بر فرآیند حفره سازی توضیح داد. محققین نشان داده اند که شعاع حبابهای تشکیل شده متناسب با مجذور شدت امواج التراسوند است (۱۴-۲۰). بنابراین با افزایش شدت امواج، شعاع حبابهای تشکیل شده افزایش می یابد و افزایش شعاع حبابهای تشکیل شده باعث می شود که انهدام حبابها با شدت بیشتری رخ بدهد (۱۴).

افزایش شدت امواج التراسوند همچنین باعث افزایش تعداد حبابهای تشکیل شده می شود. بنابراین افزایش شدت، منجر به افزایش سرعت تخریب می شود. اما در بالا تر از یک حد معین،

افزایش حبابها از عبور امواج التراسوند از داخل محلول ممانعت می کنند و فرآیند حباب سازی افت می کند. بنابر این سرعت تخریب در بالاتر از یک شدت معین دوباره کاهش می یابد (۱۴).

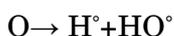
تحقیقات در مورد کاربرد التراسوند در محافظت محیطی بطور قابل توجهی مورد رسیدگی قرار گرفته است. مرکز توجه بیشتر، در مورد اثرات حفره ها، برای نابودی مواد آلوده کننده بیولوژیکی و شیمیایی در آب می باشد (۲۱).

۱-۴-۴ اثر گاز های حل شده در محلول

گاز های حل شده در محلول، آستانه حباب سازی را کاهش می دهند و به انهدام ملایم تر حباب منجر می شوند. بنابر این با حل شدن گاز در محلول، سرعت تخریب کم می شود (۱۴-۲۲). چنانچه از معادلات (۱-۲) و (۱-۳) مشخص است، میزان اثرات سونوشیمی به خواص گاز حل شده در محلول بستگی دارد. در این اثر دو پارامتر مهم است. اول آنکه نفوذ گاز به داخل حباب اثرات مشابه با نفوذ بخار حلال به داخل حباب را دارد، بنابر این نفوذ گاز به داخل حباب باعث می شود که انهدام حبابها ملایم تر صورت گیرد. دوم آنکه نسبت پلی تروپیک، γ ، گاز داخل حباب، شرایط نهایی در طی فرآیند حباب سازی را تعیین می کند و در نتیجه نسبت پلی تروپیک گاز، میزان نیروی ضربه های موجی اطراف حباب در حال انهدام را تعیین می کند (۱۴).

۱-۵ سونوشیمی آب

اگر حلال یک محلول با اکسیژن اشباع شود، واکنش صوتی رخ می دهد و شکل گیری هیدروژن پراکسید را موجب می شود. در این رخداد، رادیکالهای هیدروکسیل (OH°) و هیدروپروکسیل (OOH°) ترکیب نشده، بیرون حباب های حفره ها به وجود می آید. این رادیکالها بصورت همولتیک از O_2 و H_2O در شکاف درونی حباب ها تشکیل و با چرخش به بیرون از حفره ها رانده می شوند. وقتی صوت در سطح محلول منتشر می شود، H_2O_2 تشکیل شده و همراه آن یونهای دیگری نیز تشکیل می شود و این ویژگی سبب می شود که اکسیداسیون ملکول ها با (OH°) و (O°) درون حبابها صورت پذیرد (۲۳).



(۴-۱)



۶-۱ فرآیند اکسایش فتوکاتالیزوری

یکی از فرآیندهای اکسایش پیشرفته که در سالهای اخیر، به عنوان حذف انواع آلاینده ها از آبهای آلوده، مطالعه و پیشنهاد شده است، روشهای اکسایش فتوکاتالیزوری هستند. بطوری که کاربرد این روش در حذف مواد آلاینده از آبهای آلوده، زمینه تحقیقاتی بسیاری از محققین و متخصصان محیط زیست، شیمی و مهندسی شیمی می باشد. به منظور حذف آلاینده های محیط زیست به روش فتوکاتالیزوری، تعدادی از اکسید ها و سولفید های فلزی را می توان به عنوان کاتالیزور در این فرآیند به کار برد (۲۴).

طی فرآیند های اکسایش فتوکاتالیزوری مواد آلاینده موجود در آب در اثر تابش (UV) و در حضور کاتالیزور های نیمه رسانا مانند ZnO , TiO_2 بطور کامل به H_2O , CO_2 و یا سایر مواد بی ضرر تجزیه می شوند^(۲۴).

۷-۱ فرآیندهای اکسایش شیمیایی

روش اکسایش شیمیایی به دلیل سادگی عمل، عمومی ترین روش شیمیایی حذف رنگ می باشد و به مفهوم اکسید کردن رنگ آلی به سایر ترکیبات مانند دی اکسید کربن، آب و دیگر ترکیبات عنصری می باشد. این عمل می تواند با اکسیدکننده های مختلفی مانند معرف فنتون (آب اکسیژنه فعال شده با نمکهای آهن (II))، ازون یا کلرین انجام گیرد، که برای انواع رنگها کاربرد دارد. کلرین از قدرت اکسید کنندگی بالایی برخوردار است، اما می تواند به دلیل تولید محصولات جانبی هالوژنه

سمی، مضر باشد. ازون به علت ناپایداریش، یک عامل اکسید کننده بسیار قوی می باشد. اگرچه هدف اصلی اکسایش با ازون، ضد عفونی آبهای آشامیدنی است، می تواند برای حذف مواد شیمیایی بسیار سمی مانند فنولها، هیدرو کربنهای آروماتیکی و غیره به کار رود (۲۵-۲۶).

در اکثر مواد عامل اکسید کننده، آب اکسیژنه می باشد که بعلت پایداری آن در شکل خالص نیاز به فعال شدن دارد. مواد مختلفی مانند نمکهای آهن (II)، ازون و اشعه UV نیز می توانند به این منظور به کار روند. معرف فنتون (آب اکسیژنه فعال شده با نمکهای آهن (II)) برای اکسایش پسابهایی که تصفیه بیولوژیکی آنها مشکل است، بسیار مناسب می باشد. علاوه بر این در کاهش مسمومیت رنگ، دارای مزیتهایی می باشد، هم به دلیل تولید گونه اکسید کننده رادیکال هیدروکسیل و هم تولید یونهای (Fe^{3+}) که عامل منعقد کننده می باشد (۲۷-۲۸).

مطالعات اخیر نشان می دهد که روش فنتون روش موثری در حذف ترکیبات آلی رنگی می باشد. در نتیجه واکنش با H_2O_2 یونهای فرو و فریک، (Fe^{3+}, Fe^{2+}) گونه های فعال (رادیکال هیدروکسیل و سوپر اکسید) بصورت زیر تولید می شوند.



هیدروکسیل رادیکالهای تولید شده قادرند تقریباً تمام ترکیبات آلی را بواسطه پتانسیل اکسیداسیون بالایی که دارند تجزیه کنند (۲۹).

اگرچه هر دو سیستم Fe^{2+}/H_2O_2 , Fe^{3+}/H_2O_2 (در تاریکی) قادر به تجزیه آلاینده های آلی هستند ولی هیچ کدام توانایی معدنی کردن (تبدیل به ترکیبات معدنی CO_2 و H_2O) کامل آنها را ندارند. قسمتی از مواد اولیه طی فرآیند حذف، تولید محصولات حد واسطی می کنند که در طول واکنش اکسیداسیون بدون تغییر باقی می ماند. این امر شاید به این دلیل است که محصولات حد واسط حاصل با یونهای فریک تولید کمپلکس می کنند و همچنین شاید به دلیل واکنش های رقابتی است که با رادیکالهای هیدروکسیل صورت می گیرد (۳۰-۳۱-۳۲).

به کارگیری فلز آهن برای رفع آلودگی آبهای زیرزمینی مدت زیادی است که استفاده می شود. در اینجا آهن به عنوان یک الکترون دهنده عمل نموده و باعث کاهش آلودگی های محیطی (آلی و معدنی) می شود. برای مثال تری کلرواتیلن می تواند توسط آهن به اتان تبدیل شود (۳۳).



این واکنش را می توان با استفاده از ترکیب آهن با یک فلز جدید بهبود بخشید. بخش عمده ای از تحقیقات در این زمینه که امروزه در حال انجام است، مربوط به آهن بصورت گرانول در اندازه های میکرو متری (۵۰ میکرون) می باشد. کاهش اندازه این ذرات تا اندازه های نانومتری موجب می شود، این ذرات واکنش پذیری بیشتری داشته باشند. بعلاوه می توان با افزودن ذرات نانومتری Fe/Pd به راکتورهای مخلوط جامد و مایع، خاک و رسوبات را پاکسازی کرد. زیرا این ذرات قادرند تا از میان حفره های بین ملکولی که در خاک و رسوبات قرار دارند، نیز عبور کنند. در حالی که این کار برای بسیاری از میکروارگانیزمها غیر ممکن است. از ذرات نانومتری آهن همچنین جهت پاکسازی و از بین بردن آلودگی آبهای زیر زمینی استفاده می شود (۳۳).

۸-۱ بررسی کارهای تجربی انجام شده در زمینه های فرآیند اکسایش پیشرفته

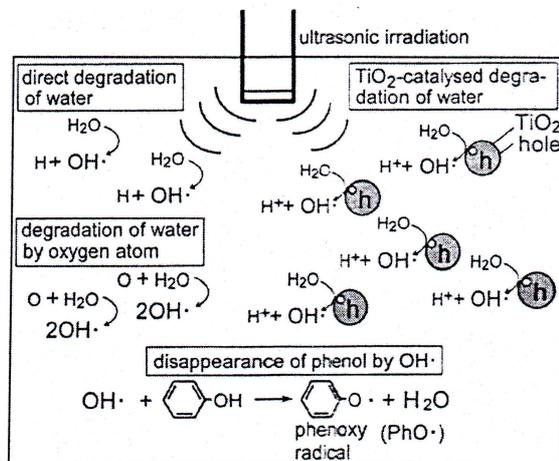
کارهای تجربی وسیعی در زمینه های مختلف فرآیند های اکسایش شیمیایی، فتو کاتالیزوری و التراسونیک انجام شده است. در دهه های اخیر مطالعات و آزمایشات بسیاری در زمینه های مختلف صورت گرفته است بعضی از کارهای تجربی که تاکنون انجام شده و ارائه شده است در زیر آورده می شود.

در سالهای اخیر امواج التراسوندی تقریباً در همه واکنش های تخریب، نقش اساسی دارد و بعنوان عاملی در تخریب موثر است (۸).

ستتیک تخریب التراسونیک فتل در حضور نانو ذرات TiO_2 بررسی شده است. حضور TiO_2

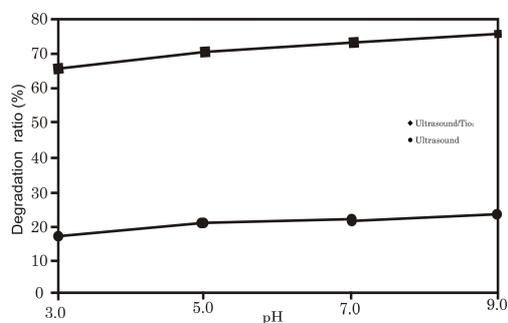
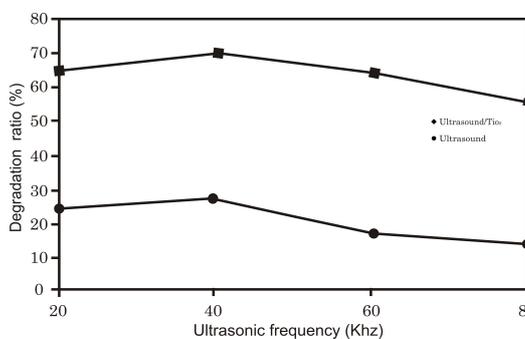
و گاز اکسیژن در محلول فتل سرعت تخریب را دو چندان افزایش می دهد. دلیل افزایش سرعت را

می توان در تشکیل رادیکال (OH^\bullet) جستجو کرد. در شکل (۱-۲) مکانیسم التراسونیک واکنش تخریب فنل در حضور نانو ذره TiO_2 نشان داده شده است (۳۴).



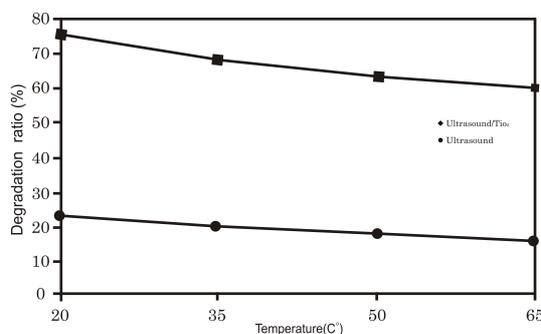
شکل (۱-۲) شماتیک واکنش تخریب التراسونیک فنل در حضور TiO_2

همچنین تخریب التراسونیک پاراتیون در حضور TiO_2 بررسی شده است. و در آن اثر تغییرات pH، زمان انجام واکنش، دما و شدت امواج التراسوندی بررسی شده است که نتایج حاصل از اثر این پارامترها به ترتیب در شکل های (۱-۳)الی (۱-۵) آورده شده است (۳۵).



شکل (۱-۴) اثر شدت امواج التراسوندی بر فرایند تخریب parathion

شکل (۱-۳) اثر pH بر فرایند تخریب parathion



شکل (۱-۵) اثر دما بر فرایند تخریب parathion

متیل اورانژ تر کیب آلی است که تخریب آن تحت تأثیر پارامترهای گوناگونی بررسی شده است. از جمله پارامترهای موثر بر تخریب متیل اورانژ، نانو ذره TiO_2 تحت تأثیر امواج اولتراسوند می باشد. از عوامل دیگر بر تخریب متیل اورانژ، آلومینیم اکسید فعال شده به روش جذب سطحی و التراسونیک می باشد. نتایج نشان می دهد که متیل اورانژ می تواند تحت امواج التراسوندی در محیط اسیدی و یا بازی بدون جذب سطحی تخریب شود. اما در محلول آبی، امواج التراسوندی همراه با آلومینیم اکسید فعال شده به روش جذب سطحی، می تواند سبب تخریب متیل اورانژ شود (۳۶).

واکنش رنگزدایی رنگهای محلول در آب به روشهای التراسوند، التراسوند / آب اکسیژنه بررسی شده است. مطالعات نشان می دهد که محلول های آبی، می توانند تحت تأثیر هر یک از عوامل فوق تخریب شوند. نتایج حاصل، نشان می دهد که رنگزدایی تحت امواج التراسوندی در حضور آب اکسیژنه دارای سرعت تخریب بیشتری است (۳۷).

تخریب ۴- هیدروکسی بنزوئیک اسید نیز تحت تأثیر همزمان امواج التراسوندی و آب اکسیژنه در حضور کاتالیزور دو تایی (Al-Fe) بررسی شده است. نتایج نشان می دهد که فرآیند تخریب اگر تحت تأثیر همزمان امواج التراسوندی، آب اکسیژنه و فتوفتون باشد، با ایجاد و تشکیل رادیکال (OH°) و یونهای $(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})$ و جذب سطحی، سرعت تخریب به میزان چندین برابر افزایش می یابد (۳۸).

تخریب سدیم دودسیل بنزن سولفونات در آب بوسیله امواج التراسوندی و فتوفتون نیز مورد بررسی قرار گرفته و در این بررسی اثر غلظت محلول، دما، شدت امواج التراسوندی بررسی شده است (۳۹).

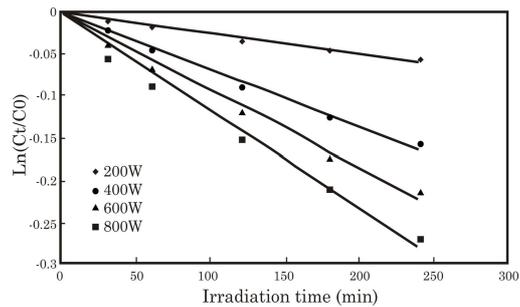
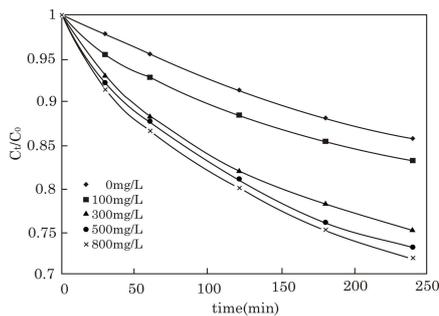
تخریب کلروبنزن در محلول آبی در حضور $\text{Pd}(\text{O})$, PdCl_2 , PdSO_4 تحت امواج التراسوندی با فرکانس ۲۰۰ kHz در مدت زمان ۱۰ دقیقه بررسی شده است. بررسیها نشان داده است که امواج التراسوندی به تنهایی نمی توانند تخریب کلروبنزن را سبب شوند. زیرا تخریب به آهستگی صورت می گیرد. ولی در حضور کاتالیزورهای Pd تخریب سریع روی می دهد (۴۰).

تأثیر امواج التراسوندی بر فاضلابهای شامل EDTA بررسی شده است. فرآیندهای اکسیداسیون ازوناسیون، آب اکسیژنه، امواج التراسوندی، تابش UV و فتو فتون به تنهایی و یا به صورت ترکیبی، از روشهای امکان پذیر تخریب EDTA می باشند (۴۱).

تخریب التراسونیک رنگهای آزویی در حضور کاتالیزورهای مختلف از جمله MnO_2 بررسی شده است و در این بررسی اثر pH، آنیونهای (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) و گازهای حل شده در محلول (آرگون - اکسیژن) و ساختمان شیمیایی مولکول مورد مطالعه و آزمایش قرار گرفته است (۴۲-۴۳). در تخریب رنگهای آزویی روشهای اکسیداسیون شیمیایی ازوناسیون، جذب سطحی نیز بررسی شده است. ازوناسیون و یا جذب سطحی هر دو می توانند تحت تأثیر امواج التراسوندی تخریب رنگهای آزویی را سبب شوند (۷).

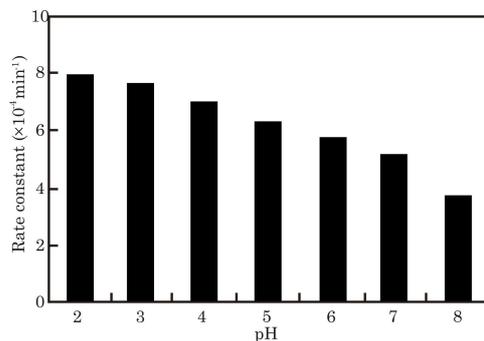
متیلن آبی ترکیب آلی است که توسط روشهای شیمیایی، بیولوژیکی، ازوناسیون و ... نمی تواند تخریب شود. بنابراین تخریب متیلن آبی تحت تأثیر امواج التراسوندی در شرایط MBSL^۱ مورد بررسی قرار گرفته است. البته تخریب متیلن آبی تحت شرایط فتو کاتالیزوری نیز بررسی شده است. اما نتایج نشان می دهد که سرعت واکنش تخریب التراسوندی تحت شرایط MBSL^۱ به مراتب از سرعت واکنش فتو کاتالیزوری افزون تر است. طوری که تحت شرایط MBSL^۱ ۰,۱mM محلول متیلن آبی در مدت ۳۰ دقیقه بطور کامل تخریب می شود (۴۴).

تأثیر پارامترهای شدت امواج التراسوندی، pH محلول، غلظت آب اکسیژنه، فتو فتون در تخریب ۲-۴ دی نیتروفلن تحت امواج التراسوندی بررسی شده است. افزایش غلظت H_2O_2 کاهش pH محلول، افزایش شدت امواج التراسوندی به همراه پدیده فتو فتون که موجب تولید یونهای (Fe^{3+}, Fe^{2+}) می شود، تخریب ۲-۴ دی نیتروفلن را کامل می کند. شکلهای (۱-۶) الی (۱-۸) تأثیر پارامترهای ذکر شده بر تخریب ۲-۴ دی نیتروفلن را نشان می دهد (۴۵).



شکل (۷-۱) نمودار اثر غلظت آب اکسیژنه بر تخریب DNP

شکل (۶-۱) نمودار تأثیر شدت امواج التراسونیک بر تخریب DNP



شکل (۸-۱) نمودار اثر pH بر سرعت تخریب DNP

آهن (II) در تخریب التراسونیک به همراه آب اکسیژنه نقش موثری دارد و آن به علت ایجاد یونهای (Fe^{2+}, Fe^{3+}) است. مکانیسم زیر چگونگی تشکیل آهن(III) از آهن(II) و احیای دوباره کاتالیزور آهن(II) را نشان می دهد (۲۹).



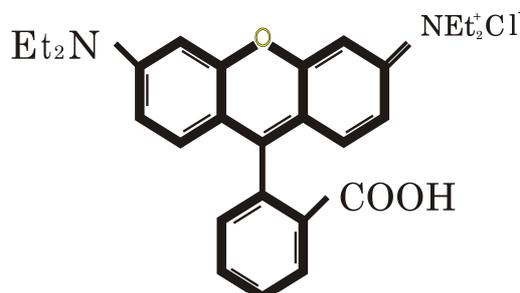
۹-۱ رودامینها

رودامین ها از ذوب فتالیک انیدرید با ۳-الکیل آمینو فنول ساخته می شوند. این گروه از رنگها جزء رنگینه های گزارنتین^۱ است. رنگینه های گزارنتین به طور کلی سبب پیدایش رنگینه های درخشان فلوئورسان با فام قرمز تا زرد متمایل به سبز می شوند. ثبات عمومی بویژه ثبات نوری آنها ضعیف است (۵-۶).

۱-۹-۱ رودامین B

رودامین B با فرمول عمومی $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ (C.I. ۴۵۱۷۰) می باشد. ترکیب درصد عناصر در آن به ترتیب ۹۳/۵٪، ۷/۴٪، ۶/۵۲٪ و ۷۰/۲۱٪ برای عناصر H، Cl، N و C می باشد. و فرمول ساختمان رودامین B مطابق شکل (۹-۱) می باشد.

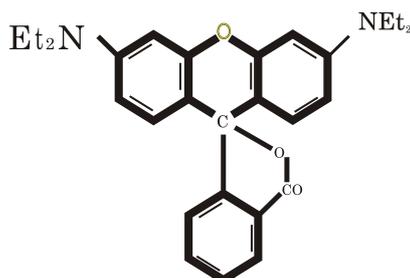
این رنگ از ذوب فتالیک انیدرید و ۳- دی اتیل آمینو فنول در محیط اسیدی جزئی هیدروکلریک اسید تهیه می شود. رودامین B یک ترکیب بازی فلئورسنتی می باشد که بصورت کریستال سبز رنگ یا پودر بنفش قرمز یافت می شود. رودامین B از حلالیت بالایی در آب و الکل برخوردار بوده و تولید محلول فلئورسان ارغوانی رنگ می کند. رودامین B به میزان جزئی در اسیدها و بازها نیز محلول است. درجه سمیت آن $۸۹/۵ \text{ mg/kg}$ می باشد. قابل ذکر است که ماکزیمم جذب رودامین B ۵۵۵ nm می باشد (۴۶-۵).



از موارد استفاده رودامین B می توان به موارد زیر اشاره کرد :

رودامین B یک رنگ پایه فلئورسنت می باشد. به همین دلیل، عمده استفاده آن در تهیه لاکها، رنگرزی چرم و کاغذ می باشد. همچنین از آن به عنوان یک رنگینه حلال استفاده می شود. یعنی پس از حل کردن آن، از باز کربینول مربوطه به آن یک لاکتون در استتاریک اسید مشتق می شود (۴۶-۵).

شکل (۱۰-۱) ساختمان رنگینه حلال بدست آمده از رودامین B را نشان می دهد.



شکل (۱۰-۱) ساختمان رنگینه حلال به دست آمده از رودامین B

از رودامین B در رنگریزی پشم و ابریشم نیز در مواردیکه ثبات نوری مهم نبوده و هدف به دست آوردن رنگ فلئورسان درخشان باشد، استفاده می شود (۵-۴۶).

این رنگ به عنوان معرف تجزیه ای برای آنالیز بعضی فلزات سنگین مثل آنتیموان، بیسموت، کبالت، طلا، منگنز، جیوه، مولیبدن و تنگستن به کار می رود (۵-۴۶).

به علت مشکوک بودن رودامین B به ایجاد سرطان چند سال است که مصرف آن به عنوان رنگ خوراکی منسوخ شده است (۴).

رودامین B که بعنوان یک ترکیب رنگی در صنایع مختلف ذکر شده کاربرد دارد. ورود آن به منابع آب یک خطر جدی برای سلامت بشری می باشد. اگر رودامین B توسط انسان یا جانور بلعیده شود سبب سوزش و حساسیت پوستی، چشمها و تارهای تنفسی می شود. از طریق آزمایش و تحقیق، خطر رودامین B بر بافتهای مغزی، کرونیک، رشدی و اندام تناسلی به اثبات رسیده است (۴).

کاربرد رودامین B به عنوان ماده رنگین در صنایع مختلف، موجب رنگین شدن فاضلاب خروجی شیمیایی صنعتی کارخانه ها می شود که به عنوان آلاینده اصلی محیطی، آب و فاضلابها به شمار می رود. مکانیسم تخریب آن به طور کامل مورد مطالعه واقع شده است (۴).

۱-۹-۲ تخریب شیمیایی رودامین B

برای تخریب رودامین B می توان از روشهای فیزیکی و شیمیایی متنوعی مانند اکسیداسیون شیمیایی، جذب سطحی، انباشتگی^۱ و کف شناور استفاده کرد. اخیراً روشهایی مانند الکتروشیمیایی، فتوشیمیایی و کروماتوگرافی نیز به کار برده می شود. در لابراتوارها بطور مستقیم از روشهای جذب سطحی و الکتروشیمیایی برای برداشت مقداری از قسمت‌های سمی و رنگین غذایی استفاده می شود (۴).

در جذب سطحی از یک کاتالیزور بهره می گیرند. طوری که با انحلال کاتالیزور در محلول شامل ماده رنگین رودامین B، سطح تماس رودامین B با کاتالیزور افزایش می یابد و جذب سطحی