





دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد
گرایش شیمی فیزیک

بررسی سینتیک حذف پارانیتروفنل از محیط آبی توسط
جاذب ترکیبی رزین با نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به
کمک امواج فراصوت

اساتید راهنما:

دکتر محمد حسن انتظاری

دکتر الهه گوهر شادی

نگارنده:

تکتم ابراهیمی

زمستان ۱۳۹۰

چکیده

در این تحقیق از جاذب ترکیبی رزین با نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 برای حذف پارانیتروفنل از محیط آبی در حضور و غیاب امواج فراصوت استفاده شد. ویژگی‌های جاذب با استفاده از روش‌های طیفسنجی مادون قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شد. نتایج نشان داد که نانو ذرات حاصل با ابعاد حدود ۱۰ nm بر روی سطح رزین پلیمری به طور یکنواخت پوشش داده شده است. حضور نانو ذرات مغناطیسی در روی سطح رزین پلیمری باعث شد که جاذب، خاصیت مغناطیسی پیدا کرده و به راحتی توسط میدان مغناطیسی خارجی می‌توان ذرات جاذب را از محیط آبی پس از حذف آلاینده جدا نمود.

پارامترهای مختلفی از قبیل pH، مقدار جاذب، زمان تماس، شدت امواج، دما و غلظت اولیه در حضور و غیاب امواج فراصوت مورد بررسی قرار گرفت. غلظت پارانیتروفنل در نمونه‌های مختلف تحت شرایط گوناگون با استفاده از طیفسنجی ماوراء بنفش اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که حذف پارانیتروفنل در حضور امواج فراصوت با نمونه سنتز شده جاذب ترکیبی نسبت به هر کدام از اجزاء تشکیل دهنده آن (رزین و مگنتایت به تنهایی) موثرتر بود. بررسی سینتیکی حذف پارانیتروفنل نشان داد که فرایند جذب از سینتیک مرتبه دوم تبعیت می‌کند و همخوانی مناسبی با ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ دارد.

کلید واژه: امواج فراصوت، پارانیتروفنل، جاذب نانومغناطیسی.

فهرست

فصل اول: امواج فراصوت و کاربردها

- ۱-۱ تاریخچه..... ۲
- ۲-۱ مقدمه..... ۲
- ۳-۱ معرفی امواج فراصوت..... ۲
- ۴-۱ حفره‌زایی..... ۳
- ۱-۴-۱ حفره‌زایی پایدار..... ۴
- ۲-۴-۱ حفره‌سازی ناپایدار..... ۴
- ۵-۱ انواع حفره‌زایی..... ۴
- ۱-۵-۱ حفره‌زایی هیدرودینامیکی..... ۵
- ۲-۵-۱ حفره‌زایی اکوستیک..... ۵
- ۶-۱ پارامترهای مؤثر بر حفره‌زایی اکوستیک..... ۵
- ۱-۶-۱ فرکانس..... ۵
- ۲-۶-۱ ویسکوزیته، کشش سطحی و فشار بخار حلال..... ۶
- ۳-۶-۱ شدت امواج فراصوت..... ۶
- ۷-۱ تاثیر امواج فراصوت بر سیستم‌های شیمیایی..... ۶
- ۱-۷-۱ سیستم‌های همگن..... ۷
- ۲-۷-۱ سیستم‌های ناهمگن..... ۸
- ۱-۲-۷-۱ سیستم مایع-مایع..... ۸
- ۲-۲-۷-۱ سیستم جامد-مایع..... ۹
- ۸-۱ نظریه‌های سونوشیمی..... ۹
- ۱-۸-۱ نظریه نقطه داغ..... ۹
- ۲-۸-۱ نظریه الکتریکی..... ۹
- ۹-۱ مبدل‌های فراصوت..... ۱۰
- ۱-۹-۱ مبدل‌های گازی..... ۱۰

۱۰	۲-۹-۱ مبدل‌های مایع
۱۰	۳-۹-۱ مبدل‌های الکترومکانیکی
۱۱	۱۰-۱ دستگاه‌های تولید کننده امواج فراصوت
۱۱	۱-۱۰-۱ دستگاه‌های فراصوت با شدت بالا
۱۱	۱-۱-۱۰-۱ مزایای استفاده از یک سیستم پراب برای سونوشیمی
۱۱	۲-۱-۱۰-۱ معایب استفاده از سیستم پراب برای سونوشیمی
۱۲	۲-۱۰-۱ ساختار حمام فراصوتی:
۱۲	۱۱-۱ اثر امواج بر روی جاذب
۱۳	۱۲-۱ اثر امواج فراصوت بر روی جاذب
۱۳	۱۳-۱ اثر امواج فراصوت بر فرایند واجذبی
۱۳	۱۴-۱ امواج فراصوت و محیط زیست
۱۴	۱۵-۱ اثر امواج فراصوت بر روی تخریب ترکیبات آلی
۱۴	۱۶-۱ امواج فراصوت و آلاینده‌های فنلی
۱۵	۱۷-۱ امواج فراصوت و نانوذرات
۱۵	۱-۱۷-۱ تهیه نانوذرات
۱۷	۲-۱۷-۱ استفاده از امواج فراصوت به منظور جلوگیری از تجمع نانو ذرات

فصل دوم: آلاینده های فنلی

۱۹	۱-۲ مقدمه
۱۹	۲-۲ آلودگی آب
۲۰	۱-۲-۲ آلودگی ترکیبات فنلی در محیط آبی
۲۱	۲-۲-۲ روش‌های مختلف حذف ترکیبات فنلی از محیط آبی
۲۱	۱-۲-۲-۲ روش بیولوژیکی
۲۲	۲-۲-۲-۲ روش شیمیایی
۲۲	۱-۲-۲-۲-۲ واکنش فنتون
۲۳	۲-۲-۲-۲-۲ سونولیز
۲۴	۳-۲-۲-۲-۲ روش Us/Fenton
۲۴	۳-۲-۲-۲ روش فیزیکی
۲۸	۵-۳-۲-۲-۲ جاذب‌ها و حذف آلاینده‌های فنلی
۳۰	۵-۲-۲-۲ حذف ترکیبات فنلی و نانو مواد

فصل سوم: دستگاه‌ها

۳۳	۱-۳ دستگاه فراصوت ۲۰ kHz
۳۳	۱-۱-۳ ژنراتور
۳۳	۲-۱-۳ مبدل
۳۳	۳-۱-۳ هورن
۳۳	۴-۱-۳ تیپ
۳۳	۲-۳ سیرکولاتور
۳۳	۳-۳ سل دو جداره رزت
۳۴	۴-۳ سل دو جداره کلاسیک
۳۴	۵-۳ همزن مغناطیسی
۳۴	۶-۳ pH متر
۳۴	۷-۳ دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV-Vis)
۳۴	۸-۳ سانتریفوژ

فصل چهارم: بخش تجربی

۳۶	۱-۴ مقدمه
۳۶	۲-۴ مواد شیمیایی
۳۹	۲-۲-۴ مکانیزم واکنش
۴۱	۳-۲-۴ پراش اشعه ایکس (XRD)
۴۳	۴-۲-۴ میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) نمونه سنتز شده
۴۳	۵-۲-۴ میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) نمونه سنتز شده
۴۴	۳-۴ بررسی حذف پارانیتروفنول
۴۶	۱-۳-۴ منحنی استاندارد و تعیین معادله خط
۴۸	۲-۳-۴ مقایسه نتایج جذب مگنتایت ، رزین و رزین-مگنتایت
۴۹	۳-۳-۴ بهینه سازی مقدار جاذب
۵۱	۴-۳-۴ بررسی اثر pH بر روی میزان حذف ترکیب پارانیتروفنول
۵۲	۵-۳-۴ بررسی اثر دما
۵۴	۶-۳-۴ بررسی اثر غلظت اولیه آلاینده
۵۷	۹-۳-۴ بررسی اثر شدت امواج

۵۸	۴-۴. بررسی مکانیسم فرایند.....
۵۸	۴-۴-۱. بررسی واجذبی.....
۵۸	۴-۴-۲. بررسی طیف های FT-IR رزین ، مگنتایت و رزین- مگنتایت.....
۶۱	۴-۵ ایزوترم های جذبی:.....
۶۱	۴-۵-۱ ایزوترم لانگمویر.....
۶۲	۴-۵-۲. بررسی ایزوترم لانگمویر.....
۶۴	۴-۵-۲. ایزوترم فرندلیچ.....
۶۶	۴-۶ پارامترهای ترمودینامیکی.....
۶۷	روش.....
۶۷	۴-۷ بررسی سینتیکی.....

فصل پنجم: نتیجه گیری کلی

۷۱	۵-۱ نتیجه گیری.....
۷۲	۵-۳ پیشنهادات.....
۷۴	منابع.....

فهرست جدول‌ها

جدول ۴-۱: مشخصات عمومی رزین	۳۷
جدول ۴-۲: خواص فیزیکی و شیمیایی رزین	۳۷
جدول ۴-۳: نتایج مربوط به منحنی استاندارد	۴۷
جدول ۴-۴: نتایج مربوط به ایزوترم لانگمویر	۶۳
جدول ۴-۵: پارامترهای حاصل از ایزوترم فرنلیدج	۶۶
جدول ۴-۶: مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی	۶۷
جدول ۴-۷: ثابت‌های سرعت به دو روش امواج و کلاسیک	۶۹

فهرست شکل‌ها

شکل ۱-۱: فرایند حفره زایی	۳
شکل ۱-۲: رشد و انهدام حباب	۴
شکل ۱-۳: نواحی مختلف واکنش‌های سونوشیمی	۸
شکل ۲-۱: ۲-۴: نیتروفنل	۲۰
شکل ۴-۱: ساختار رزین: کوپلیمر استایرن-دی وینیل بنزن	۳۸
شکل ۴-۲: طیف پراش اشعه ایکس Fe_3O_4	۴۲
شکل ۴-۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی از نانوذرات اکسید آهن پوشش داده شده بر روی سطح رزین (۱۰ nm)	۴۳
شکل ۴-۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوذرات اکسید آهن پوشش داده شده بر روی سطح رزین	۴۳
شکل ۴-۵: طیف FT-IR پارانیتروفنل	۴۵
شکل ۴-۶: ساختار پارانیتروفنل	۴۵
شکل ۴-۷: طیف uv-vis پارانیتروفنل در $pH = 7/5 \pm 0/3$	۴۶
شکل ۴-۸: طیف uv-vis پارانیتروفنل در pHهای مختلف	۴۸
شکل ۴-۹: پارانیتروفنل در دو حالت اسیدی و بازی	۵۱
شکل ۴-۱۰: رزونانس بار منفی	۵۸
شکل ۴-۱۱: ساختار رزین قبل و بعد از انجام واکنش	۵۹
شکل ۴-۱۲: ساختار Fe_3O_4 قبل و بعد از انجام واکنش	۵۹
شکل ۴-۱۳: ساختار رزین در حالت پوشش دهی قبل و بعد از انجام واکنش	۶۰

فهرست نمودارها

- نمودار ۴-۱: منحنی استاندارد پارانیتروفنل $pH=3/5$ ۴۷
- نمودار ۴-۲: منحنی استاندارد پارانیتروفنل $pH=5/5$ ۵۸
- نمودار ۴-۳: مقایسه نتایج جذب مگنتایت، رزین و رزین-مگنتایت ۴۹
- نمودار ۴-۴: منحنی استاندارد پارانیتروفنل ۶۰
- نمودار ۴-۵: مقایسه نتایج جذب مگنتایت، رزین و رزین-مگنتایت ۴۹
- نمودار ۴-۶: نمودار بهینه‌سازی مقدار جاذب در دمای $20^{\circ}C$ و غلظت $50 ppm$ ۵۰
- نمودار ۴-۷: بررسی اثر pH بر روی محلول پارانیتروفنل در دمای $20^{\circ}C$ و غلظت $50 ppm$ ۵۲
- نمودار ۴-۸: بررسی اثر دما روی حذف محلول پارانیتروفنل ۵۳
- نمودار ۴-۹: بررسی اثر غلظت اولیه آلاینده روی محلول پارانیتروفنل با مقدار $0/05$ گرم جاذب در دمای $20^{\circ}C$ ۵۵
- نمودار ۴-۱۰: بررسی اثر غلظت اولیه آلاینده روی محلول پارانیتروفنل با مقدار $0/1$ گرم جاذب در دمای $20^{\circ}C$ ۵۵
- نمودار ۴-۱۱: بررسی اثر غلظت اولیه آلاینده روی محلول پارانیتروفنل با مقدار $0/2$ گرم جاذب در دمای $20^{\circ}C$ ۵۶
- نمودار ۴-۱۲: بررسی اثر غلظت اولیه آلاینده روی محلول پارانیتروفنل با مقدار $0/3$ گرم جاذب در دمای $20^{\circ}C$ ۵۶
- نمودار ۴-۱۳: اثر شدت امواج برای محلول پارانیتروفنل در دمای $35^{\circ}C$ و غلظت $50 ppm$ ۵۷
- نمودار ۴-۱۴: ایزوترم لانگمویر برای محلول پارانیتروفنل ۶۳
- نمودار ۴-۱۵: ایزوترم فرنلیچ برای محلول پارانیتروفنل ۶۵
- نمودار ۴-۱۶: مقایسه سینتیک جذب برای دو روش امواج و کلاسیک ۶۹

فصل اول

امواج فراصوت و کاربردها

۱-۱ تاریخچه

در سال ۱۸۸۳ فرانسیس گالتون در پی تعیین آستانه شنوایی انسان توانست امواج فراصوت را تولید کند. اولین کاربرد تجاری فراصوت در سال ۱۹۱۷ به منظور تعیین عمق آب توسط پل لانگوین صورت گرفت [۱].

پس از فاجعه تایتانیک در سال ۱۹۱۲، پژوهشگران از فراصوت برای آشکارسازی کوه‌های یخی استفاده کردند. همچنین برای آشکار کردن زیردریایی‌ها در جنگ جهانی اول از فراصوت استفاده شد. اساس عمل دستگاه‌های مولد امواج، برپایه پیزوالکتریک است که این مولدها انرژی الکتریکی را به انرژی ارتعاشی مکانیکی تبدیل می‌کنند، این اثر توسط کوری‌ها در سال ۱۸۸۰ کشف شده است [۲].

۲-۱ مقدمه

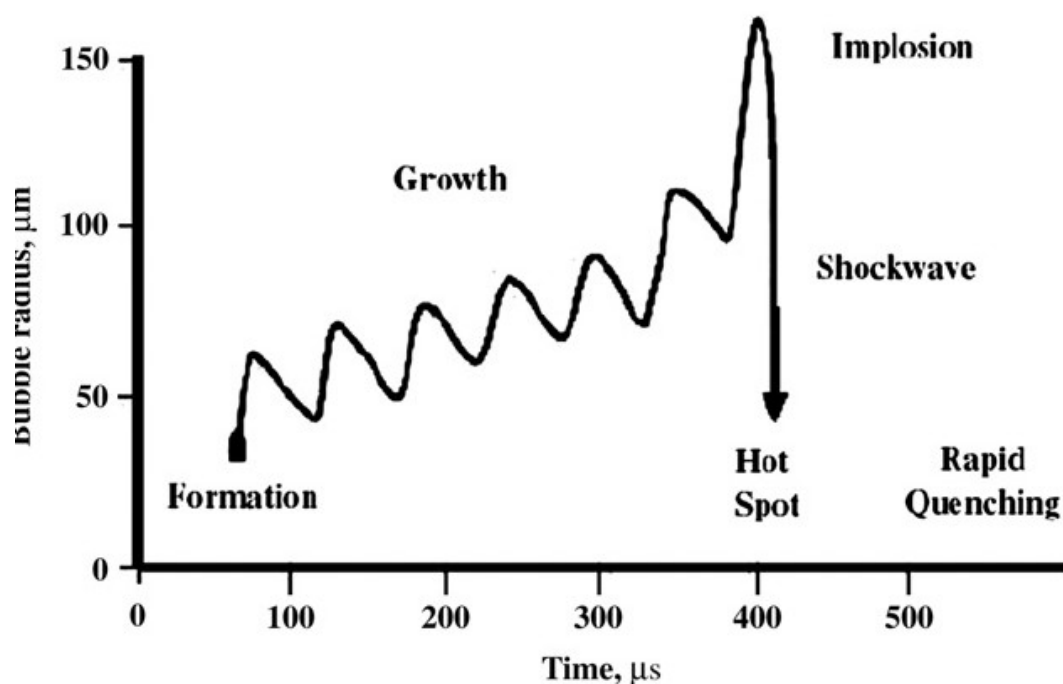
کاربرد امواج فراصوت در واکنش‌های شیمیایی را سونوشیمی می‌نامند [۳] از جمله کاربردهای فراصوت در شیمی را می‌توان به سنتز مواد، حفاظت محیط‌زیست، شیوه‌های جدید فناوری پلیمرها، الکتروشیمی و بیوفناوری اشاره کرد [۴].

۳-۱ معرفی امواج فراصوت

امواج فراصوت، امواج مکانیکی هستند که شامل چرخه‌های انقباض و انبساط بوده و در هنگام عبور از محیط‌های مادی نظیر جامدات، مایعات و گازها به طور متناوب در محیط تکرار می‌شوند. امواج فراصوت گستره فرکانسی ۲۰ کیلوهرتز تا ۵۰۰ مگاهرتز را در بر می‌گیرند [۵]. در واقع با ورود امواج فراصوت به مایع، مولکولها و ذرات درموضع خود نوسان کرده و در طی چرخه انقباض تحت فشار قرار گرفته و در چرخه انبساط از هم دور می‌شوند. در صورتی که اعمال فشار برای شکستن اندر کنش مولکولی به اندازه کافی بزرگ باشد حفره آکوستیکی ایجاد می‌شود گرچه استحکام کششی آب بسیار بالاست (که نیاز به

یک فشار منفی در حدود ۱۵۰۰ اتمسفر دارد) اما وجود ناخالصی‌ها و ذرات حل شده در مایع این فرایند را تسهیل می‌کند.

هنگامی که حفره شکل گرفت شروع به افزایش اندازه در حین انتشار می‌کند، زمانی که آخرین دوره انقباض طی شود به علت انهدام حفره آکوستیکی انرژی عظیمی که دمای بیش از چند هزار کلوین و فشار بیش از چند صد اتمسفر دارد ایجاد می‌شود (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱: فرایند حفره زایی

۴-۱ حفره‌زایی

اثرات شیمیایی فراصوت نتیجه پدیده حفره‌زایی می‌باشد، حفره زایی ایجاد حفرات ریز در مایع است که در اثر اعمال فشار منفی زیاد بر آن به وجود می‌آید. حفره‌زایی موجب شکل‌گیری حباب در محلول، رشد در چرخه‌های پی‌درپی و رسیدن به حد ناپایدار و فرو ریختن ناگهانی آن است [۶]. حفره‌زایی اثرات مهمی از جمله آزادسازی رادیکال‌های آزاد و ایجاد نقاط داغ را در پی دارد [۷].

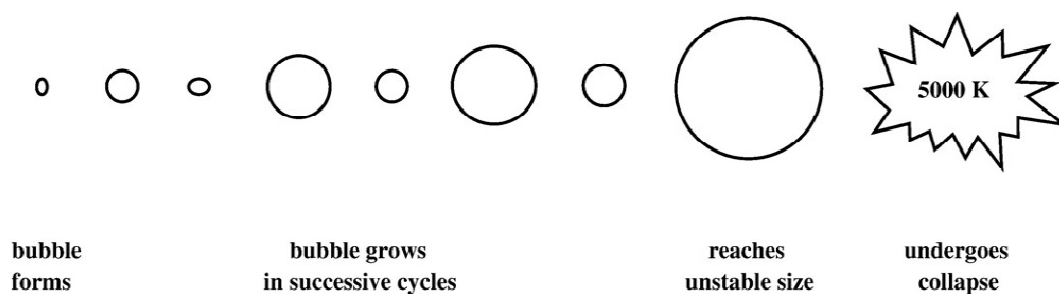
حفره‌زایی به دو دسته پایدار و ناپایدار تقسیم‌بندی می‌شود که در ادامه به شرح آن پرداخته می‌شود.

۱-۴-۱ حفره‌زایی پایدار

این نوع حفره‌زایی در شدت‌های پایین امواج فراصوت ایجاد می‌شود. حفرات پایدار حول اندازه تعادلی خود با عمر دهها سیکل به طور غیرخطی نوسان می‌کنند و به دلیل طولانی بودن سیکل رشد این حفره‌ها، گاز وارد شده به درون حبابها زیاد بوده و از شدت انفجار آنها کاسته می‌شود [۷].

۲-۴-۱ حفره‌سازی ناپایدار

این نوع حفره‌زایی در شدت‌های بالای فراصوت ایجاد می‌شود که در طی یک چرخه صوتی، حفره‌ها تا سه برابر اندازه اولیه‌شان رشد می‌کنند و چون نمی‌توانند انرژی بیشتری را از امواج صوتی جذب کنند در حین جنب‌وجوش‌های سریع به شدت از هم می‌پاشند. عمدتاً اثرات سونوشیمیایی را به حفره‌زایی ناپایدار نسبت می‌دهند [۸] (شکل ۱-۲).



شکل ۱-۲: رشد و انهدام حباب

۱-۵ انواع حفره‌زایی

براساس روش‌های مختلف، ایجاد حفره‌زایی به سه دسته: اکوسیستیک، هیدرودینامیک و اپتیک تقسیم‌بندی می‌شود [۹]. حفره‌زایی اکوستیک و هیدرودینامیک از مهمترین انواع حفره‌زایی، می‌باشند.

۱-۵-۱ حفره‌زایی هیدرودینامیکی

در این نوع فرایند در اثر عبور مایع از میان ناحیه‌ای تحت فشار مثل روزنه یا دریچه حفره ایجاد می‌شود، این نوع حفره‌زایی توسط دو نوع مبدل به نامهای مبدل‌های جریان گاز و یا مبدل‌های جریان مایع می‌تواند ایجاد شود. امواج فراصوت در نوع اول با استفاده از سرعت بالای جریان گاز و در نوع دوم توسط عبور جریان مایع از داخل یک روزنه تولید می‌شوند. از نتایج مفید این نوع حفره‌زایی می‌توان تسهیل شرایط واکنش و بازدهی بالا برای تولید حفره‌زایی را نام برد [۱۰ و ۱۱].

۱-۵-۲ حفره‌زایی اکوستیک

در فرکانس‌های بالای امواج صوتی زمانی که فشار منفی بر محیط اعمال می‌شود حفره‌زایی اکوستیک به وجود می‌آید، این پدیده تولید انرژی زیادی در محل می‌کند [۱۲ و ۱۳].

۱-۶-۱ پارامترهای مؤثر بر حفره‌زایی اکوستیک

با توجه به این که حفره‌زایی اساس واکنش‌های سونوشیمی است و پارامترهای خارجی اثر زیادی بر روی حفره‌زایی دارند، مطالعه فاکتورهای مؤثر در حفره‌زایی مهم بوده و با بهینه‌سازی این پارامترها حداکثر اثرات سونوشیمی حاصل می‌شود.

۱-۶-۱-۱ فرکانس

در فرکانس‌های بالا، چرخه انقباض و انبساط تا حد زیادی کوتاه می‌شود در نتیجه شدت و اثرات حفره‌زایی کاهش می‌یابد. چون در فرکانس‌های بالا زمان مورد نیاز برای چرخه انبساط کوتاه تر از زمان لازم برای حفره‌زایی و چرخه انقباض سریعتر از زمان لازم برای فروپاشی حباب است، در نتیجه حفره‌زایی شدت کمتری دارد و زمان عمر حباب کوتاه‌تر است. در فرایندهایی که تخریب حباب و اثرات حاصل از آن مؤثر است مانند فرایندهای مربوط به جذب سطحی و انتقال جرم فرکانس‌های پایین‌تر که حباب دارای اندازه بحرانی بزرگتری است و فروپاشی حباب شدیدتر است جواب بهتری می‌دهد [۱۴ و ۱۵].

۱-۶-۲ ویسکوزیته، کشش سطحی و فشار بخار حلال

تشکیل و فروپاشی فضا‌های خالی یا بخاری که حبابها را پر کرده، در داخل مایع ایجاد نیروهای برشی می‌کند و چون ویسکوزیته معیاری از مقاومت سیال در برابر این نیروهاست، حفره‌زایی در یک مایع ویسکوز سخت‌تر است. ایجاد یک فصل مشترک گاز - مایع برای ایجاد حفره‌زایی ضروری است در نتیجه با به کار بردن حلالی با انرژی سطحی پایین به ازاء واحد سطح، آستانه حفره‌زایی کاهش یافته و یا با اضافه کردن یک ماده فعال سطحی سهولت حفره‌زایی را در پی دارد.

با توجه به اینکه اثرات سونوشیمی به انرژی آزاد شده ضمن فروپاشی حبابها استوار است، در یک حلال فرار، حفره‌زایی با انرژی صوتی کمتری اتفاق می‌افتد بنابراین در حلالهایی با فشار بخار زیاد، حفره‌زایی راحت‌تر صورت می‌گیرد ولیکن چون بخار حبابها را پر می‌کند به آسانی فرو می‌پاشد و انرژی کمتری آزاد می‌کند و به طور کلی اثرات سونوشیمیایی کاهش می‌یابد [۱۶].

۱-۶-۳- شدت امواج فراصوت

شدت تابش مستقیماً متناسب با مربع دامنه ارتعاش منبع فراصوت است در کل هر افزایش در شدت تابش همراه با افزایش اثرات سونوشیمیایی است با تغییر قدرت ورودی و یا سطح مقطع ایجاد کننده امواج صوتی می‌توان شدت را تغییر داد پارامترهای دیگری از جمله اندازه حباب حفره و دما و حضور گازها نیز بر روی حفره‌زایی و اثرات ناشی از آن مؤثر است [۱۷].

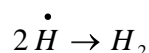
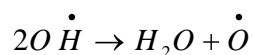
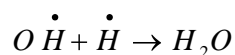
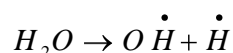
۱-۷- تاثیر امواج فراصوت بر سیستم‌های شیمیایی

با توجه به اینکه اثرات سونوشیمی چه به صورت فیزیکی و یا شیمیایی در محیط‌های مختلف ظاهر می‌شود، لذا انواع سیستم‌های شیمیایی که تحت تاثیر امواج فراصوت قرار می‌گیرند شامل سیستم‌های همگن و ناهمگن است.

۱-۷-۱ سیستم‌های همگن

در این سیستم‌های شیمیایی که تک فاز هستند، اثرات مکانیکی و شیمیایی فروپاشی حباب‌ها در سه ناحیه مشخص مورد بررسی قرار می‌گیرد.

ناحیه ۱: داخل حباب حفره است و ماده باید فرار و آگزیز باشد تا بتواند تحت شرایط حاد ایجاد شده داخل حباب تحت فروپاشی قرار گیرد [۱۸]، همچنین در این ناحیه به دلیل شرایط دمایی بالا، ماده داخل حباب تحت گرما کافت^۱ قرار می‌گیرد. سونولیز^۲ آب در این ناحیه رادیکال‌های H و OH را ایجاد می‌نماید [۱۹]:



ناحیه ۲: ناحیه فصل مشترک حباب- مایع در این ناحیه که فصل مشترک حباب- مایع می‌باشد رادیکال‌های هیدروکسیلی که از سونولیز آب داخل حفره ایجاد شده، به سمت فصل مشترک حرکت کرده و در این ناحیه با مواد غیر فرار حل شده در محلول واکنش می‌دهند [۱۸].

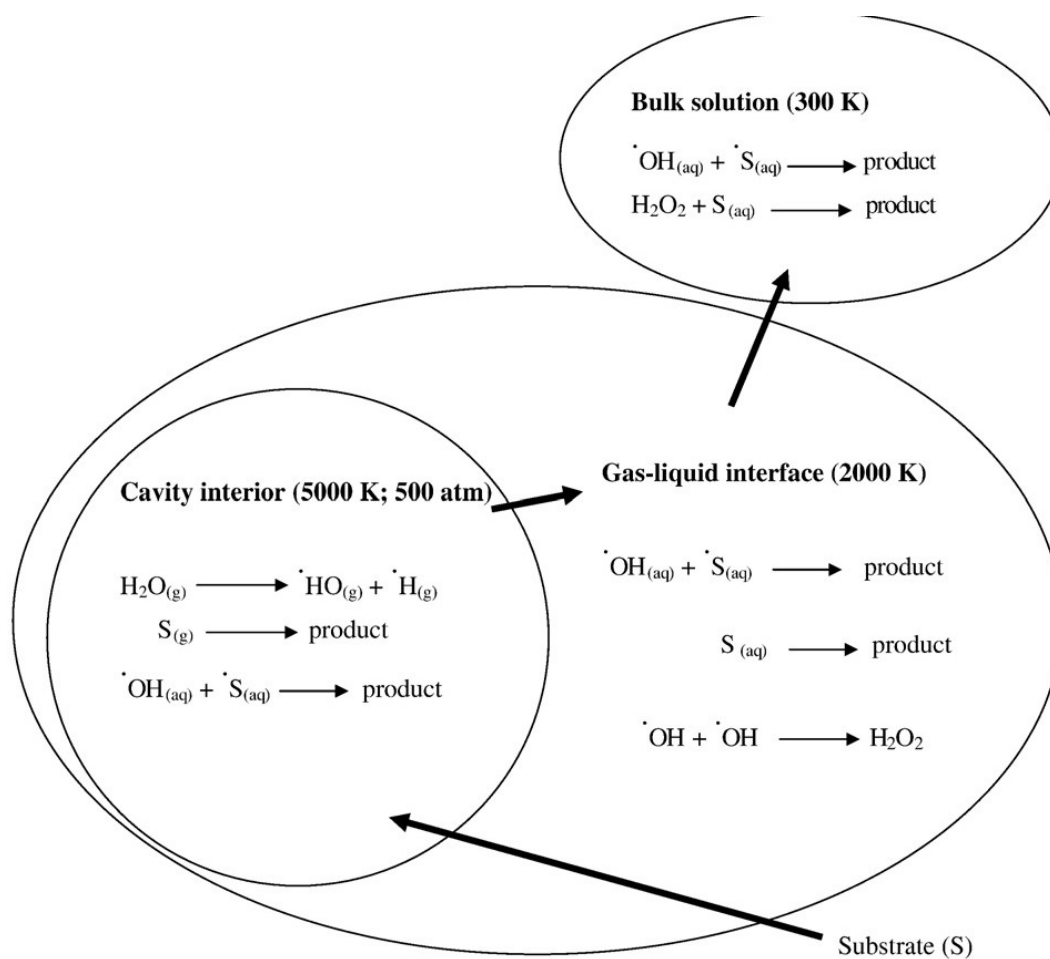
ناحیه ۳: ناحیه داخل مایع است که رادیکال‌های خارج شده از فصل مشترک حباب مایع به درون مایع

سبب انجام واکنش‌های سونوشیمیایی ثانویه می‌شود [۲۰].

شکل (۱-۳) نواحی مختلف واکنش سونوشیمیایی را نشان می‌دهد.

۱.

۲.



شکل ۱-۳: نواحی مختلف واکنش‌های سونوشیمی

۱-۷-۲ سیستم‌های ناهمگن

۱-۷-۲-۱ سیستم مایع-مایع

برای سنتز مواد در مایعات امتزاج‌ناپذیر، واکنش دهنده‌ها در فازهای متفاوتی قرار دارند، لذا از کاتالیزور انتقال فاز استفاده می‌شود تا هر دو واکنش دهنده را به درون یکی از فازها ببرند. عمدتاً در حضور امواج، بدون استفاده از این نوع کاتالیزور می‌تواند با بهره مناسب واکنش را پیش ببرد [۲۱].

۱-۲-۲ سیستم جامد- مایع

امواج فراصوت در سیستم‌های جامد- مایع انرژی زیادی از طریق حفره‌زایی تولید می‌کنند که اثرات مکانیکی از جمله افزایش انتقال جرم و برخوردهای بین ذره‌ای را در پی دارد، همچنین امواج ضربه‌ای حاصل از انفجار نامتقارن حباب‌های حفره‌زایی در سطح جامد سرعت‌های معادل 500 m/s دارند [۱۱].

۱-۸ نظریه‌های سونوشیمی

اثرات سونوشیمیایی امواج فراصوت حاصل از حباب حفره‌زایی است که در طی سیکل انبساط امواج صوتی ایجاد می‌شود، به طوریکه ناخالصی‌های گاز درون مایع بصورت هسته عمل کرده و تولید حباب می‌کند سه نظریه مختلف برای تولید سونوشیمیایی وجود دارد:

۱- نظریه نقطه داغ

۲- نظریه الکتریکی

۳- نظریه پلاسما

۱-۸-۱ نظریه نقطه داغ

نظریه نقطه داغ توسط نوتلینگ و نپیراس در سال ۱۹۵۰ با بررسی مطالعات دینامیکی حباب حفره‌زایی بیان شد. دمای داخل حباب در زمان فروپاشی تا ۵۰۰۰ درجه کلوین افزایش می‌یابد و با فرض آدیاباتیک بودن فرایند حفره‌زایی اندازه حباب‌ها در زمان فروپاشی دما و فشار حباب‌ها در میدان اکوستیک قابل محاسبه است. با وجود دمای بسیار بالا به دلیل کوچک بودن اندازه حباب‌ها و انتقال سریع گرما به محیط، تغییر دمایی زیاد در محیط ایجاد نمی‌شود [۲۴ و ۲۲].

۱-۸-۲ نظریه الکتریکی

نظریه الکتریکی توسط مارگو لیس در سال ۱۹۸۵ مطرح شد. او با بررسی بارهای موضعی بر روی حباب‌ها این نظریه را پیشنهاد کرد.

در اثر میدان آکوستیک لایه دوگانه الکتریکی بر روی سطح حباب تشکیل می‌شود و مرز بین دو فاز مایع و گاز به طور مداوم، در طی حرکت حباب‌های حفره در حال تجدید شدن است. [۲۵ و ۲۶]

۹-۱ مبدل‌های فراصوت

مبدل به دستگاهی گفته می‌شود که انرژی را از شکلی به شکل دیگر تبدیل می‌کند. مبدل فراصوت انرژی مکانیکی یا الکتریکی را به صوت تبدیل می‌کند.

سه نوع اصلی از مبدل فراصوت وجود دارد: گازی، مایع و الکترومکانیکی

۹-۱-۱ مبدل‌های گازی

چنانچه جسم جامدی در راستای جتی از گاز با فشار زیاد به سرعت به جلو و عقب حرکت کند، در اثر تداخل با جریان گاز صدایی با همان فرکانسی که جریان آشفته شده تولید می‌کند. آژیر شکل دیگری از فراصوت ایجاد شده توسط گاز است. از آنجایی که انرژی صوتی به طور قابل ملاحظه‌ای از یک گاز به یک مایع منتقل نمی‌شود این نوع از مبدل‌ها کاربرد شیمیایی کمتری دارند [۲۷].

۹-۱-۲ مبدل‌های مایع

این مبدل‌ها عامل حفره‌زایی را به جای گاز به وسیله مایع توسط یک سوتک مایع انجام می‌دهند. کاربرد اصلی این شیوه در صنایع غذایی و برای یکنواخت سازی مایعات امتزاج ناپذیر است.

۹-۱-۳ مبدل‌های الکترومکانیکی

دو نوع عمده از این نوع مبدل‌ها بر اساس اثر پیزوالکتریک و الاستیسیته مغناطیسی کار می‌کنند که رایج‌ترین مبدل برای سیستم‌های فراصوت و پروب^۲ عموماً مبدل‌های پیزوالکتریک‌اند [۲۸].

^۱. Transducer

^۲. Prob

۱-۱۰-۱ دستگاه‌های تولید کننده امواج فراصوت

۱-۱۰-۱-۱ دستگاه‌های فراصوت با شدت بالا

در این دستگاه‌ها انرژی صوتی به طور مستقیم وارد سیستم می‌شود تا میزان توان صوتی افزایش یابد. بدین منظور مبدل ارتعاشی فراصوت با محیط واکنش ارتباط مستقیم دارد و توسط یک میله فلزی به نام هورن^۱ که به مبدل متصل است انجام می‌شود که در نتیجه دامنه ارتعاشی توسط هورن تقویت می‌شود و انرژی صوتی را افزایش می‌دهد و همچنین خود مبدل را از قرار گرفتن در معرض واکنش محفوظ می‌نماید [۲۸]. مبدل و هورن تشکیل یک پروب فراصوت را می‌دهند.

۱-۱۰-۱-۱-۱ مزایای استفاده از یک سیستم پراب برای سونوشیمی

۱- توان فراصوتی که توسط هورن آزاد می‌شود به میزان ارتعاش نوک آن بستگی دارد که می‌توان آن را به آسانی با توان وارد شده به مبدل کنترل نمود و در این مورد به راحتی می‌توان به میدان‌های ماکزیمی در حد چند صد Wcm^{-2} دست یافت.

۲- جریان فراصوتی نوک پراب که در توان معمولی عمل می‌کند اغلب برای مخلوط‌سازی توده مایع کفایت می‌کند.

۱-۱۰-۱-۱-۲ معایب استفاده از سیستم پراب برای سونوشیمی

۱- حفره‌زایی در عین حال که عامل فعال‌سازی شیمیایی است، منشاء یک مشکل عمومی در سیستم‌های پروب خوردگی سر (تیپ) نیز می‌باشد، با وجود اینکه اکثر پروب‌ها از آلیاژ تیتانیوم ساخته می‌شوند با دو اثر جانبی ناخواسته در ارتباط با خوردگی مواجهه می‌شوند.

الف) ذرات فلزی خورده شده در نوک، مخلوط واکنش را آلوده می‌سازند.

ب) کاهش فیزیکی طول هورن، یک اثر افت بازدهی را بدنبال دارد.

^۱ . Horn