



دانشکده شیمی  
گروه شیمی فیزیک

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی فیزیک

عنوان:

**تخریب سونولیتیک و سونوفتوکاتالیتیک کاراگینان در حضور نانوذرات  $\text{TiO}_2$**

استاد راهنما :

آقای دکتر محمدتقی تقی زاده

استاد مشاور:

آقای دکتر حبیب اشعثی

پژوهشگر :

انیسه آخوندی

بهمن ۱۳۸۹

نام خانوادگی : آخوندی	نام : انیسه
عنوان پایان نامه : تخریب سونولیتیک و سونوفتوکاتالیتیک کاراگینان در حضور نانوذرات $TiO_2$	
استاد راهنما : آقای دکتر محمدتقی تقی زاده	
استاد مشاور : آقای دکتر حبیب اشعئی	
مقطع تحصیلی : کارشناسی ارشد	رشته : شیمی
گرایش : شیمی فیزیک	دانشگاه : تبریز
تاریخ فارغ التحصیلی : ۱۳۸۹/۱۱/۱۰	تعداد صفحه : ۱۱۴
کلید واژه ها : تخریب سونولیتیک، سونوکاتالیتیک، سونوفتوکاتالیتیک، کاراگینان، ویسکوزیته، جرم مولکولی، نانوذرات $TiO_2$	
<p>چکیده :</p> <p>در سال های اخیر استفاده همزمان از امواج التراسوند و فتوکاتالیزور بسیار رواج یافته است که تحت عنوان فرایند سونوفتوکاتالیتیک شناخته می شود. مقالاتی که در زمینه روش سونوفتوکاتالیتیک چاپ شده همگی از برخی مزیت های سینتیکی این روش بحث به میان آورده اند که بواسطه حضور یک اثر همزمان میان دو فرایند سونولیز و فتوکاتالیز می باشد.</p> <p>در این پایان نامه سینتیک تخریب التراسونیک محلول های کاراگینان و تاثیر غلظت محلول پلیمر، توان التراسوند، دما، pH، حجم محلول واکنش بر مقدار و سرعت واکنش تخریب بررسی شده است. همچنین ترکیبی از روش تخریب التراسونیک و تخریب با نور ماوراء بنفش در حضور کاتالیزور نانو-<math>TiO_2</math> به کار گرفته شده، تا تاثیر تابش UV و نانوذرات <math>TiO_2</math> بر روی سینتیک تخریب بررسی شود. برای این منظور از یک مدل سینتیکی که بر اساس داده های ویسکومتری است برخی پارامترهای سینتیکی از قبیل درجه واکنش و ثابت سرعت واکنش محاسبه شده است و جهت اثبات تخریب پلیمر در اثر فرایندهای تخریبی اعمال شده، علاوه بر داده های ویسکومتری، از طیف سنجی FT-IR ، XRD ، GPC و تصاویر SEM نیز استفاده شده است.</p>	

عنوان	شماره صفحه
فصل اول: بررسی منابع	
۱-۱- مقدمه	۱
۲-۱- روش های آنالیز تخریب	۲
۱-۲-۱- بررسی بر روی باقیمانده تخریب پلیمر	۲
۲-۲-۱- بررسی بر روی اجزای جدا شده از پلیمر	۳
۱-۱- التراسوند و سونوشیمی	۴
۲-۱- تخریب با تشعشع	۶
۳-۱- تاثیر تابش بر ویژگی های پلیمرها	۷
۴-۱- پایداری پلیمرها در مقابل تخریب نوری	۷

۱-۶-۱- محدودیت در کاربرد جاذب‌های UV

۸

۱-۶-۲- واکنش‌های تخریب نوری

۸

۱-۷- فرایندهای فتوکاتالیستی

۱۰

۱-۸- ترکیبات پلی ساکارید

۱۱

۱-۹- منابع کاراگینان‌ها

۱۲

۱-۱۰- ساختار کاراگینان‌ها

۱۳

۱-۱۱- محلولیت کاراگینان‌ها

۱۵

۱-۱۲- ویژگی‌های رئولوژیکی کاراگینان‌ها

۱۵

۱-۱۳- ویسکوزیته کاراگینان‌ها

۱۶

۱-۱۴- فعالیت‌های بیولوژیکی کاراگینان‌ها

۱۷

۱۵-۱- اصلاحات شیمیایی کاراگینان‌ها

۱۹

۱-۱۵-۱- اصلاحات قلیایی

۱۹

۱۵-۱-۲- کوپلیمریزاسیون کاراگینان‌ها

۲۰

۱-۱۶- مشتقات کاراگینان

۲۰

۱-۱۷-۱- کاربردهای کاراگینان

۲۱

۱-۱۷-۱- صنایع غذایی

۲۱

۱-۱۷-۲- صنعت تولید مواد آرایشی و بهداشتی

۲۱

۱-۱۷-۳- صنعت آبجوسازی

۲۲

۱-۱۷-۴- صنعت چاپ و منسوجات

۲۲

۱-۱۷-۵- تثبیت سلول	۲۳
۱-۱۷-۶- سیستم رهایش دارو	۲۳
۱-۱۸- تخریب التراسونیکی آگاروز و کاراگینان‌ها	۲۴
۱-۱۹- تخریب کاراگینان با تشعشع	۲۵
۱-۲۰- هیدرولیز اسیدی K-کاراگینان	۲۷
۱-۲۱- تخریب آنزیمی λ-کاراگینان	۲۸
۱-۲۲- تخریب حرارتی K-کاراگینان	۲۹
۱-۲۳- تخریب λ-کاراگینان به وسیله امواج ریز	۲۹
۱-۲۴- ترکیب روش التراسونیک و فتوکاتالیتیک	۳۰
۱-۲۵- اهداف بررسی و مطالعه	۳۱

فصل دوم: مواد و روش‌ها

۳۲	۱-۲- مواد مورد استفاده
۳۲	۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده
۳۳	۳-۲- روش آماده کردن محلول‌های پلیمری
۳۴	۴-۲- روش انجام تخریب محلول‌های کاراگینان
۳۵	۵-۲- واکنش التراسونیک در حضور کاتالیزور نانوذرات $TiO_2$
۳۵	۶-۲- واکنش‌های فتوکاتالیز شده بوسیله لامپ UV
فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری	
۳۶	۱-۳- تعیین جرم مولکولی ویسکوزیته کاراگینان
۳۸	۲-۳- مدل سینتیکی
۴۱	۳-۳- تخریب التراسونیک کاراگینان در غلظت‌های متفاوت
۴۱	۱-۳-۳- تعیین درجه واکنش
۴۳	۲-۳-۳- اثر غلظت بر روی تخریب التراسونیک کاراگینان
۴۹	۴-۳- اثر دما در تخریب التراسونیک کاراگینان

۵۱	۵-۳- تعیین مقدار انرژی فعالسازی واکنش
۵۴	۶-۳- اثر pH در تخریب التراسونیکی کاراگینان
۵۹	۷-۳- بررسی اثر توان‌های مختلف التراسوند در سرعت واکنش تخریب
۶۳	۸-۳- اثر تغییر حجم محلول در سرعت واکنش تخریب
۷۷	۹-۳- نتایج تخریب سونوکاتالیتیک در حضور کاتالیزور $TiO_2$
۸۲	۱۰-۳- نتایج تخریب سونوفتوکاتالیتیک در حضور کاتالیزور $TiO_2$
۸۹	۱۱-۳- آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)
۹۵	۱۲-۳- نتایج حاصل از کروماتوگرافی ژل تراوا (GPC)
۱۰۱	۱۳-۳- نتایج حاصل از طیف سنجی FT-IR
۱۰۵	۱۴-۳- تصاویر SEM
۱۰۸	۱۵-۳- نتیجه‌گیری
۱۰۹	۱۶-۳- پیشنهادات
۱۱۰	۱۷-۳- منابع



تخریب عبارت است از هر گونه تغییر ناخواسته در خواص پلیمر اعم از خواص مکانیکی و شیمیایی و فیزیکی، که معمولاً پس از قرار گرفتن در شرایط کاربری رخ می‌دهد. تخریب پلیمرها از دیرزمان شناخته شده است. خراب شدن سلولز در چوب، خراب شدن لاستیک در تایر ماشین‌ها و ترک خوردن و زرد شدن فیلم‌های نقاشی، از جمله مثال‌هایی هستند که می‌توان برای تخریب پلیمر نام برد. تخریب پلیمر باعث تغییر در خواص فیزیکی و شیمیایی پلیمر می‌شود. در مقایسه با مواد آلی که شامل مولکولهای کوچک هستند اکثر مواد پلیمری بایستی در دماهای متوسط و یا کمی بالاتر از دمای ذوب خود پایدار باشند. لیکن به وضوح دیده شده که این چنین نیست. تغییراتی که در یک پلیمر هنگام تخریب شدن رخ می‌دهند بسته به نوع فرایند تخریبی درگیر، به راههای متعددی آشکار می‌شوند. تغییرات خواص را می‌توان به انواع فیزیکی و شیمیایی تقسیم‌بندی نمود. از جمله خواص فیزیکی که در اثر تخریب پلیمر تغییر می‌یابد میتوان به کاهش وزن مولکولی، کاهش مقاومت در برابر کشش و ضربه، افت شدید و سائیدگی سطح پلیمر اشاره کرد. خواص پلیمر را وزن مولکولی پلیمر تعیین می‌کند، بنابراین هر عاملی که باعث تغییر وزن مولکولی پلیمرها شود، می‌تواند خواص آنها را به‌طور قابل ملاحظه‌ای تغییر دهد. مقادیر بسیار اندک از ناخالصی‌ها و آلاینده‌ها و انواع بی‌نظمی‌های ساختمانی اغلب در تخریب و یا تشدید تخریب یک زنجیر پلیمری مسئول هستند [۱].

## ۲-۱- روش‌های آنالیز تخریب

برای تعیین میزان تخریب، یا باقیمانده پلیمر تخریب شده را آنالیز می‌کنند یا اینکه اجزای جدا شده از پلیمر را در حین تخریب بررسی می‌کنند، بدین منظور ما می‌توانیم به دو گونه عمل کنیم:

### ۱-۲-۱- بررسی بر روی باقیمانده تخریب پلیمر

- روش ویسکومتری: در این روش تفاوت در ویسکوزیته پلیمر محلول قبل از تخریب و بعد از تخریب معیاری از میزان تخریب می‌باشد [۲].

- روش طیف‌سنجی: به کمک طیف UV می‌توانیم وجود تخریب را از طریق تعیین وجود بندهای دوگانه به دست آوریم [۳]. به کمک طیف FT-IR می‌توان وجود تخریب را از طریق مقایسه با نمونه تخریب نشده به دست آورد [۴].

- اسپکتروسکوپی رزونانس مغناطیسی هسته<sup>۱</sup> (NMR)، برای مطالعه تخریب اکسیداسیون نوری (ناپدید شدن و تشکیل گروه‌های جدیدی که شامل ایزوتوپ‌های پروتون  $^1\text{H}$  و دوتریم  $^2\text{H}$  و کربن  $^{13}\text{C}$  و فلور  $^{19}\text{F}$  هستند) به کار برده می‌شود [۵].

- اسپکتروسکوپی اسپین الکترون<sup>۲</sup> (ESR)، یکی از مفیدترین روش‌ها برای مطالعه تخریب اکسیداسیون نوری پلیمرها محسوب می‌شود [۶].

- روش ترموگراویمتری<sup>۳</sup>: به کمک این روش می‌توان تفاوت وزن نمونه قبل و بعد از تخریب را (با در نظر گرفتن زمان و دمای تخریب) محاسبه و میزان تخریب را اندازه‌گیری کرد [۷].

<sup>۱</sup> - Nuclear Magnetic Resonance

<sup>۲</sup> - Electron Spin Resonance

- کروماتوگرافی ژل تراوایی<sup>۴</sup> (GPC): این روش توزیع وزن مولکولی پلیمر (MWD) و تغییرات وزن مولکولی پلیمر و وزن مولکولی متوسط را می‌دهد [۸ و ۹].

- گرماسنجی پویشی تفاضلی<sup>۵</sup> (DSC) و میکروسکوپ الکترونی<sup>۶</sup> (SEM) تکنیک‌هایی هستند که برای بررسی تغییرات خواص مورفولوژی و کریستالی پلیمرها مانند  $T_g$  و  $T_m$  در ضمن تخریب اکسیداسیونی بکار برده می‌شوند [۱۰].

### ۱-۲-۲- بررسی بر روی اجزای جدا شده از پلیمر

- روش تعیین اسیدهای تولیدی: تیتراسیون اسید و باز که طی آن اسید تولیدی را در مقدار معینی آب جمع‌آوری کرده و سپس توسط یک باز استاندارد تیتراژ می‌کنند.

- روش هدایت سنجی: بر طبق این روش افزایش هدایت الکتریکی آب به واسطه حضور اسید در آن، برای ما ملاکی از میزان تخریب خواهد بود.

- روش اندازه‌گیری گازهای خروجی: این روش مشخصاً زمانی مورد استفاده قرار می‌گیرد که تخریب در دماهای بالا صورت گیرد و تخریب همراه با تولید دود باشد که در این صورت از DSC یا TGA استفاده می‌شود یا اینکه محصولات خروجی را بوسیله GC/MS بررسی می‌کنند [۱۱].

### ۱-۳- التراسوند و سونوشیمی

3- TG

4 - Gel permeation chromatography

5 - Differential scanning calorimetry

6 - Scanning electron microscopy

امواج مکانیکی که فرکانس نوسانشان بیش از محدوده شنوایی انسان باشد امواج التراسوند گفته می‌شود. بسیاری از شیمیدانها سونوشیمی را به‌عنوان یک شاخه از شیمی در نظر می‌گیرند. اگرچه کاربردهای التراسونیک در تاریخ علم پلیمر به دهه ۱۹۳۰ بر می‌گردد که در آن موقع صوت-دهی بعضی پلیمرهای طبیعی موجب کاهش ویسکوزیته آنها گردید اسمیت<sup>۷</sup> و رومل<sup>۸</sup> در ابتدا یک کاهش پایداری در ویسکوزیته محلول پلیمری را به شکستن پیوندهای کووالانسی در زنجیره پلیمری نسبت داده بودند. آنها همچنین دریافتند که سرعت اولیه دپلیمراسیون کاهش یافته و هنگامی که یک جرم مولکولی مینیمم حاصل می‌شود، تخریب کاملاً قطع می‌گردد [۱۲].

در دهه‌های اخیر کاربرد امواج التراسوند با توان بالا در شیمی افزایش یافته است، بخصوص این افزایش در سنتز ترکیبات آلی و آلی‌فلزی محسوستر است [۱۳]. کاربرد امواج التراسوند در زمینه علوم پلیمر نیز به طور وسیعی گسترش یافته است. با استفاده از این امواج پلیمرها و کوپلیمرهای جدیدی را سنتز کرده‌اند، در حالی که تهیه چنین کوپلیمرها با استفاده از روش‌های معمولی امکان‌پذیر نیست. همچنین با استفاده از امواج التراسوند می‌توان کوپلیمرهای پیوندی را سنتز کرد [۱۴]. علاوه بر این می‌توان خواص پلیمرها را با استفاده از این امواج اصلاح کرد [۱۵].

امواج التراسوند علاوه بر اینکه سرعت و بازده واکنش‌ها را افزایش می‌دهند بلکه مکانیسم واکنش‌ها را هم تحت تاثیر قرار می‌دهند و واکنش شیمیایی را در مسیری پیش می‌برند که در فقدان امواج التراسوند امکان‌پذیر نبوده است. مهمترین اثر شناخته شده امواج التراسوند بر پلیمرها، تخریب پلیمر توسط این امواج است. برای اینکه یک پلیمر تحت امواج التراسوند تخریب شود دو شرط لازم است. اول اینکه پلیمر در یک حلال حل شده باشد. یعنی محلول پلیمر تحت تخریب التراسونیک قرار می‌گیرد. دوم اینکه جرم مولکولی پلیمر از یک جرم مولکولی حدی بیشتر باشد.

<sup>7</sup>-Schmidt

<sup>8</sup>-Rommel

یعنی جرم مولکولی‌های کمتر از این جرم مولکولی حدی تخریب نمی‌شوند. میزان جرم مولکولی حدی بستگی به پلیمر و حلال و شرایط آزمایش دارد [۱۶،۱۷].

تخریب التراسونیک پلیمرها دارای ویژگیهایی است که تقریباً آن را در میان دیگر فرآیندهای تخریب منحصربه‌فرد می‌کند. ویژگی اصلی تخریب التراسونیک، شکستن زنجیر پلیمر ترجیحاً از وسط آن است، یا به عبارت دیگر طبیعت غیرتصادفی این نوع تخریب است. بنابراین تخریب التراسونیک یک روش سودمند برای دپلمریزاسیون ماکرومولکولها به شمار می‌رود. زیرا جرم مولکولی آنها به وسیله پیوندهای شیمیایی که به آسانی از هم جدا می‌شوند کاهش می‌یابد و همچنین هیچ تغییری در طبیعت شیمیایی پلیمر صورت نمی‌گیرد. همچنین فرایند تخریب تا زمانی ادامه می‌یابد که جرم مولکولی پلیمر به یک جرم مولکولی حدی برسد. بعد از آن فرایند تخریب متوقف می‌شود [۱۸،۱۹].

مکانیسم دقیق التراسونیک هنوز به طور کامل مشخص نشده است ولی پذیرفته شده است که حباب‌های حفره بطور اساسی مسئول تخریب هستند و میدان‌های برشی قوی که با فروپاشی حباب‌های حفره‌ای ایجاد می‌شوند حرکت نسبی بین قسمت‌های مختلف ماکرومولکولها ایجاد می‌کنند و موجب گسیختگی پیوند در ماکرومولکولها می‌شوند [۲۰].

در برابر خورشید و یا تشعشعات پرنرژی، خود پلیمر و یا ناخالصیهای یک پلیمر اشعه جذب کرده و موجب واکنش‌هایی می‌شوند که منجر به ایجاد خواص تازه‌ای در آنها می‌شوند. استفاده از تابش یک تکنیک مفید برای تخریب انواع پلیمرها به‌شمار می‌رود. علاوه بر آن، تابش اغلب به عنوان آخرین مرحله در صنایع بسته‌بندی برای کنترل ارگانسیم‌های بیماری‌زا بکار می‌رود [۲۱].

برای هر واکنش شیمیایی که با نور آغاز شود چندین شرط وجود دارد. نخست اینکه نور بایستی توسط مولکول واکنش‌دهنده و یا ناخالصی‌ها جذب شود. دوم اینکه فوتون جذب‌شده باید انرژی کافی برای شکستن پیوندهای مناسب را داشته باشد و سوم اینکه مولکول برانگیخته باید قبل از اینکه انرژی‌اش را از طریق دیگر از دست بدهد، واکنش نوری انجام بدهد.

در روش تخریب تابشی پلیمرها، معمولاً مواد افزودنی در طول مراحل عمل که در سایر تکنیک‌های تخریبی بکار برده می‌شوند، استفاده نمی‌شوند، لذا استفاده از این روش بسیار آسان و سریع می‌باشد. تخریب تابشی بوسیله انواع تابش‌ها مانند امواج گاما، امواج ماوراءبنفش و امواج ریز انجام می‌شود. از مهم‌ترین عوامل تاثیرگذار می‌توان به اکسیژن موجود در جو و تشعشع (خصوصاً "به وسیله UV) اشاره نمود که باعث شکست زنجیر پلیمری شده و در نهایت روی خواص مکانیکی تاثیر می‌گذارد. تخریب تابشی می‌تواند در فرم‌های مایع، جامد و یا با تهیه فیلم انجام شود و نیز این تکنیک می‌تواند همراه با سایر تکنیک‌های تخریبی نیز بکار رود. در این نوع تخریب نمونه جامد یا محلول تهیه شده از ماده مورد نظر تحت تاثیر انواع تابش قرار می‌گیرند. مقدار منابع تابشی، زمان تابش و نوع امواج تابشی در این نوع تخریب متغیر است و توسط اپراتور تنظیم می‌شود. در این نوع تخریب بطور معمول از اتمسفر هوا استفاده می‌شود.

یکی از مشخصه‌های بسیار مهم پلیمرها وزن مولکولی است که تابش می‌تواند بر روی جرم مولکولی از دو طریق تاثیر بگذارد. تابش‌دهی بر پلیمرها می‌تواند با ایجاد اتصالات عرضی باعث افزایش وزن مولکولی پلیمرها شود و یا با القاء تخریب بر روی زنجیر اصلی جرم مولکولی را کاهش دهد. سومین فرایند ممکن عبارت است از برش در زنجیر اصلی که یکی از فراگمنت‌های اصلی به زنجیر اصلی در مولکول همسایه پیوسته و یک مولکول شاخه‌دار با وزن مولکولی بالاتر را می‌دهد. اگر تعداد شکست‌های زنجیر اصلی چهار برابر بیشتر از اتصالات عرضی باشد، پلیمر مثل یک حفره تخریب خواهد شد.

#### ۶-۱- پایدارسازی پلیمرها در مقابل تخریب نوری

بسیاری از پلیمرها مستعد فتواکسیداسیون و فتودگراکسیداسیون هستند. لذا اگر از نور فرابنفش محافظت نشوند، در برابر نور خورشید تخریب می‌شوند. تخریب پلاستیک‌ها با نور فرابنفش در گستره طول موج ۲۹۰ تا ۳۸۰ نانومتر انجام می‌گیرد. در این محدوده پیوندهای شیمیایی شکسته یا اکسید می‌شوند یا در اثر ایجاد پیوندهای عرضی تولید شبکه کرده و به موادی شکننده با استحکام کمتری تبدیل می‌شوند [۲۲].

پایدارکننده‌های نوری، یکی جذب‌کننده‌های UV هستند که ترجیحاً UV را جذب و انرژی حرارتی را به وسیله انتقال ارتعاشی پراکنده می‌کنند. دیگری scavengerها هستند که با رادیکال‌های به وجود آمده از فرایندهای فتوشیمیایی واکنش می‌دهند. دسته دیگر سردکننده‌ها (quenchers) هستند که با پلیمرهای برانگیخته نوری واکنش داده و آن‌ها را به حالت پایه برمی‌گردانند.

جذب‌کننده‌های UV که به عنوان لوسیون‌های صفحات نوری به کار می‌روند شامل کروموفورهایی هستند که در ناحیه ۳۰۰-۴۰۰ nm جذب دارند. به همین دلیل آن‌ها بایستی ترکیباتی پایدار باشند، یعنی نبایستی با پلیمر واکنش دهند و یا در اثر تابش نور تجزیه نشوند. موادی که در ناحیه مرئی شفاف هستند ولی ضریب جذبی بالایی در UV دارند، می‌توانند به عنوان فیلترهایی برای قسمتی از طیف خورشیدی که عهده‌دار تخریب پلیمرهاست، به کار روند.

### ۱-۶-۱- محدودیت در کاربرد جذب‌های UV

یک محدودیت جدی در کاربرد جذب‌های UV این است که آن‌ها باید از نظر فتوشیمیایی پایدار باشند، در غیر اینصورت تاثیر پایدارسازی با دوام نخواهد بود و ممکن است پس از مدتی پلیمرها دوباره نسبت به UV حساس شوند.

### ۱-۶-۲- واکنش‌های تخریب نوری

تخریب نوری پلیمرها فرایندی است که از یک جریان زنجیری رادیکالی ناشی می‌شود و شکافتی است که در نتیجه برخورد یک فوتون UV با مولکول پلیمری و یا با ناخالصی‌های موجود در آن مثل کاتالیست‌های پلیمریزاسیونی ایجاد می‌شود. فوتون‌های نور مرئی و فوتون‌های UV با طول موج‌های کمتر، معمولاً برای تشکیل رادیکال‌ها در پلیمرها از نظر انرژی، انرژی کافی را ندارند.

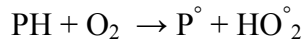
اتم‌سفر زمین همه فوتون‌های کمتر از ۲۹۰ nm را جذب یا پراکنده می‌کند ولی فوتون‌هایی با طول موج در محدوده ۲۹۰-۳۴۰ nm کاملاً در شکل‌گیری رادیکال‌ها در بسیاری از پلیمرها تاثیرگذار هستند. فوتون‌های با طول موج‌های کوتاه‌تر (انرژی بیشتر) ممکن است باعث واکنش-های افزایشی هم شوند که در اینجا در نظر گرفته نشده است.



واکنش زنجیری چهار مرحله اساسی دارد:

۱- آغاز

در این مرحله زنجیر دراز مولکول پلیمری (PH) به یک رادیکال تبدیل می‌شود.



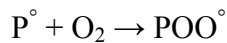
(1)

این احتمال وجود دارد که رادیکال‌ها در جاهایی از طول زنجیر سریعتر از سایت‌های انتهایی

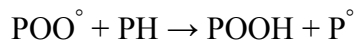
جایگزین شوند.

۲- انتشار

که شامل واکنش با اکسیژن است.



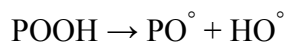
(2)



(3)

۳- منشعب شدن زنجیر

شامل شکل‌گیری هیدروپراکسیدها در واکنش است [۲۳].

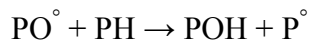


(4)

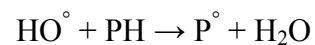


(5)

رادیکال‌های تشکیل شده در واکنش ۴ و ۵ دوباره وارد مرحله انتشار می‌شوند:



(6)



(7)

۴- اختتام که شامل واکنش دو رادیکال است.

واکنش‌ها ممکن است با مقادیر ناچیزی ناخالصی‌های فلزی کاتالیز شوند مانند ته‌مانده-  
های کاتالیستی پلیمریزاسیونی یا آلاینده‌های ناشی از فرایندهای دستگاهی. این واکنش‌ها با  
تفاوت در روش آغاز و سرعت‌های نسبی‌شان، مشابه اکسیداسیون حرارتی هستند. در  
پلیمرهای جامد واکنش‌های انتشار و اختتام توسط مرحله انتشار کنترل می‌شوند.

### ۷-۱- فرایندهای فتوکاتالیستی

فرآیندهای فتوکاتالیستی توجه زیادی در زمینه تخریب پلیمرها به خود جلب کرده‌اند [۲۷-  
۲۴]. فرآیندهای اکسایش فتوکاتالیستی که ترکیبی از یک فتوکاتالیزور و اشعه UV هستند از نوع  
واکنش‌های ناهمگن هستند چرا که در این واکنش‌ها عمدتاً دو فاز جامد و مایع وجود دارد.  
فرآیندهای فتوکاتالیستی ناهمگن مانند سایر واکنش‌های کلاسیک کاتالیستی ناهمگن دارای مراحل  
زیر می‌باشد:

۱- انتقال واکنش‌دهنده‌ها از فاز مایع به سطح کاتالیزور

۲- جذب سطحی حداقل یکی از واکنش‌دهنده‌ها در سطح کاتالیزور

۳- واکنش در سطح کاتالیزور

۴- جدا شدن محصولات از سطح کاتالیزور

۵- حذف محصولات از ناحیه فصل مشترک دو فاز

تنها اختلاف واکنش‌های فتوکاتالیستی ناهمگن با واکنش‌های کاتالیستی ناهمگن فقط در مرحله  
فعال‌سازی کاتالیزور است که بجای فعال‌سازی بوسیله حرارت، عمل فعال‌سازی توسط نور انجام  
می‌گیرد [۲۸].

در میان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته<sup>۹</sup> (AOPs) فتوکاتالیز هتروژن با استفاده از  $TiO_2$  به عنوان پیشرفته‌ترین تکنولوژی تخریبی به کار برده شده است. در این فرآیند اکسیژن اتمسفر به عنوان اکسیدان استفاده می‌شود و موجب معدنی شدن کربن‌های آلی به  $CO_2$  می‌شود.

### ۸-۱- ترکیبات پلی ساکارید

پلی ساکاریدها، کربوهیدرات‌های پیچیده‌ای هستند. این پلیمرها از منوساکاریدهایی که بوسیله پیوندهای گلیکوساید بهم وصل شده‌اند، تشکیل می‌شوند، لذا آنها بسیار بزرگ و اغلب شاخه‌دار می‌باشند.

طی سال‌های اخیر میکروارگانیسم‌های دریایی همچون باکتری‌ها، خزها و جلبک‌های دریایی به عنوان منبع بزرگی از مواد باارزش شناخته شده‌اند. تهنشین‌های بی‌نظیر گوناگونی که در ارگانیسم‌های دریایی وجود دارند، به اندازه‌ای جالب هستند که اهمیت به دست آوردن دانش را در این زمینه دو چندان می‌کنند [۲۹].

سه دسته مهم از پلیمرهای کربوهیدراتی تجاری که از ارگانیسم‌های دریایی حاصل می‌شوند، عبارتند از:

(۱) آلگینات‌ها: پلیمرهای حاوی مانوریک اسید و گلورونیک اسید که از جلبک‌های دریایی قهوه‌ای استخراج می‌شوند.

۲) آگار: پلیمرهای حاوی D - گالاکتوز و 3,6 - آنهیدرو L - گالاکتوز که از جلبک‌های

دریایی قرمز استخراج می‌شوند.

۳) کاراگینان‌ها

کاراگینان یک نام کلی برای خانواده پلی‌ساکاریدهایی است که توسط استخراج از برخی گونه-

های دریایی قرمز به دست می‌آیند. کلمه کاراگینان از اصطلاح ایرلندی carrageen به معنی صخره

کوچک گرفته شده و ظاهراً "اولین بار در ایرلند به کار برده شده است" [۳۰].

استخراج آبی جلبک‌های قرمز دریایی برای به دست آوردن این کلوئیدهای هیدروفیلی از سال

۱۸۱۰ در ایرلند انجام شده است. تمام جلبک‌هایی که کاراگینان را به عنوان ماده اصلی دیواره

سلولی‌شان تولید می‌کنند، متعلق به گروه Rhodophyta هستند ولی اطلاعات چندانی در مورد

بیوسنتز کاراگینان‌ها و ژنتیک دیواره سلولی این گیاهان در دسترس نیست.

## ۹-۱- منابع کاراگینان‌ها

کاراگینان‌ها از گونه‌های متنوع Rhodophyta به دست می‌آیند که نام برخی از آن‌ها عبارتند از:

Gigartina ، Chondrus crispus ، Eucheuma و Hypnea [۳۱].

این پلی‌ساکاریدها عموماً "به شش فرم اصلی تقسیم می‌شوند. یوتا (I)، کاپا (K)، لاندال (λ)، مو

(μ)، نو (ν) و تتا (θ). این نامگذاری هم به طبقه‌بندی شیمیایی مربوط می‌شود و هم به محصولات

تجاری. K-کاراگینان به طور برجسته با استخراج از Kappaphycus alvarezii به دست می‌آید که

در تجارت با عنوان Eucheuma cottonii شناخته شده است. Eucheuma denticulatum گونه