

فهرست مطالب

| صفحه | عنوان |
|---------|---|
| | فصل اول: بررسی منابع |
| ۱-۱-۱ | مقدمه..... ۱ |
| ۲-۱-۱ | تخریب پلیمرها بوسیله امواج التراسوند..... ۱ |
| ۳-۱-۱ | ترکیبات پلی ساکارید..... ۳ |
| ۴-۱-۱ | چیتوسان..... ۵ |
| ۵-۱-۱ | ساختار چیتوسان و ویژگی های آن..... ۶ |
| ۶-۱-۱ | مشتقات چیتوسان..... ۷ |
| ۷-۱-۱ | کاربردهای چیتوسان..... ۷ |
| ۸-۱-۱ | تخریب التراسونیک چیتوسان..... ۸ |
| ۹-۱-۱ | پیشینه تحقیق در زمینه تخریب التراسونیک چیتوسان..... ۱۰ |
| ۱-۹-۱-۱ | اثر تغییر غلظت محلول های چیتوسان..... ۱۰ |
| ۲-۹-۱-۱ | اثر دما بر عملکرد تخریب صوتی چیتوسان..... ۱۱ |
| ۳-۹-۱-۱ | اثر قدرت امواج صوتی بر عملکرد تخریب صوتی..... ۱۲ |
| ۴-۹-۱-۱ | اثر حلال بر عملکرد تخریب صوتی..... ۱۳ |
| ۵-۹-۱-۱ | اثر اشباع محیط با گازهای مختلف بر تخریب چیتوسان..... ۱۴ |

- ۱۰-۱- تخریب با تشعشع..... ۱۵
- ۱۱-۱- فرآیند فتوکاتالیستی UV/TiO_2 ۱۶
- ۱-۱۱-۱- مکانیسم فرآیند UV/TiO_2 ۱۷
- ۱-۱۱-۲- بررسی نقش موثر رادیکال هیدروکسیل در مکانیسم فرآیند UV/TiO_2 ۲۱
- ۱۲-۱- مکانیسم تخریب تابشی چیتوسان..... ۲۲
- ۱-۱۲-۱- اثر غلظت بر تخریب تابشی چیتوسان..... ۲۳
- ۲-۱۲-۱- اثر زمان تابش بر تخریب تابشی چیتوسان..... ۲۴
- ۳-۱۲-۱- اثر تابش بر ویسکوزیته و حلالیت چیتوسان..... ۲۵
- ۱۳-۱- مقایسه تخریب چیتوسان با امواج تابشی گاما و ماوراء بنفش..... ۲۶
- ۱-۱۴-۱- راه‌های افزایش بازده تخریب تابشی چیتوسان..... ۲۶
- ۱-۱۴-۱- بررسی تاثیر حضور پرکسید با چیتوسان در تخریب تابشی..... ۲۷
- ۱۵-۱- ترکیب روش التراسونیک و فتوکاتالیتیک..... ۲۸
- ۱-۱۶-۱- اهداف بررسی و مطالعه..... ۳۰

فصل دوم: مواد و روش‌ها

- ۱-۲- مواد مورد استفاده..... ۳۱
- ۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده..... ۳۱

- ۳۲-۳-۲ روش تهیه و آماده سازی محلول‌های پلیمری ۳۲
- ۳۲-۳-۲-۱ واکنش التراسونیک در غیاب کاتالیزور ۳۲
- ۳۳-۳-۲-۲ واکنش التراسونیک در حضور کاتالیزور $\text{Fe(III)} + \text{H}_2\text{O}_2$ ۳۳
- ۳۳-۳-۲-۳ واکنش التراسونیک در حضور کاتالیزور نانوذرات TiO_2 ۳۳
- ۳۳-۳-۲-۴ واکنش‌های فتوکاتالیز شده بوسیله لامپ UV ۳۳

فصل سوم: نتایج و بحث

- ۳۴-۳-۱ تعیین جرم مولکولی ویسکوزیته چیتوسان ۳۴
- ۳۶-۳-۲ مدل سینتیکی ۳۶
- ۳۹-۳-۳ تخریب سونولیتیک چیتوسان در غلظت‌های متفاوت ۳۹
- ۴۳-۳-۴ بررسی اثر تغییر حجم محلول واکنش در سرعت واکنش تخریب ۴۳
- ۵۱-۳-۵ بررسی اثر توان‌های مختلف التراسوند در سرعت واکنش تخریب ۵۱
- ۵۴-۳-۶ نتایج تخریب سونوکاتالیتیک در حضور کاتالیزور $\text{Fe(III)} + \text{H}_2\text{O}_2$ ۵۴
- ۶۰-۳-۷ نتایج تخریب سونوفتوکاتالیتیک در حضور کاتالیزور $\text{Fe(III)} + \text{H}_2\text{O}_2$ ۶۰
- ۶۵-۳-۸ نتایج تخریب فتوکاتالیتیک در حضور کاتالیزور $\text{Fe(III)} + \text{H}_2\text{O}_2$ ۶۵
- ۶۹-۳-۹ نتایج تخریب سونوکاتالیتیک در حضور کاتالیزور TiO_2 ۶۹
- ۷۴-۳-۱۰ نتایج تخریب سونوفتوکاتالیتیک در حضور کاتالیزور TiO_2 ۷۴
- ۷۸-۳-۱۱ نتایج تخریب فتوکاتالیتیک در حضور کاتالیزور TiO_2 ۷۸

- ۱۲-۳- نتایج حاصل از کروماتوگرافی ژل تراوا (GPC)..... ۸۳
- ۱۳-۳- نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌ها با تکنیک XRD..... ۹۱
- ۱۴-۳- نتایج حاصل از طیف سنجی FT-IR..... ۹۶
- ۱-۱۴-۳- بررسی طیف FTIR نمونه خالص چیتوسان..... ۹۷
- ۲-۱۴-۳- بررسی طیف FTIR چیتوسان تخریب شده سونوکاتالیتیکی در حضور کاتالیزور فتون
..... ۹۹
- ۳-۴۱-۳- بررسی طیف FTIR چیتوسان تخریب شده سونوفتوکاتالیتیکی در حضور کاتالیزور فتون
..... ۱۰۱
- ۴-۱۴-۳- بررسی طیف FTIR چیتوسان تخریب شده سونوفتوکاتالیتیکی در حضور کاتالیزور TiO_2
..... ۱۰۲
- ۳-۴-۳- نتیجه گیری..... ۱۰۵
- ۴-۴-۳- پیشنهادات..... ۱۰۶
- ۵-۴-۳- منابع..... ۱۰۷

۱-۱- مقدمه

تخریب عبارت از گسستن پیوندهای شیمیایی در زنجیر اصلی پلیمر می‌باشد. تخریب پلیمرها از دیر زمان 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 [۱].

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. تخریب نوری پلیمرها در معرض تابش نور خورشید یا تشعشعات پر انرژی انجام می‌گیرد که در مورد تشعشعات پر انرژی زنجیره پلیمر مستقیماً گسسته می‌شود. تخریب التراسونیک پلیمرها نیز زمانی اتفاق می‌افتد که محلول پلیمر در معرض امواج صوتی با محدوده فرکانس معین قرار بگیرد. اخیراً محققین تلفیقی از دو روش مذکور را برای بهینه سازی فرایند تخریب به کار می‌گیرند که دامنه استفاده از این روش روز به روز در حال افزایش است.

۱-۲- تخریب پلیمرها بوسیله امواج التراسوند

مهمترین اثر شناخته شده امواج التراسوند روی پلیمرها، تخریب پلیمر توسط این امواج است [۲]. در سال ۱۹۳۳ تعدادی از محققین یک کاهش قابل توجه در ویسکوزیته را بعد از قرار دادن محلولهای پلیمری در معرض امواج التراسوند در مورد پلیمرهای طبیعی مانند نشاسته، ژلاتین و صمغ عربی گزارش کرده‌اند [۳]. مطالعات بیشتر در این زمینه در دهه ۱۹۵۰ صورت گرفت. اما بدلیل فقدان دستگاههای مولد امواج التراسوند دقیق و فقدان روش‌های مطمئن آنالیز پلیمر، نتایج متفاوتی بدست می‌آمد. در دو دهه

اخیر به دلیل ساخت دستگاههای مولد امواج التراسوند با توان بالا و همچنین بهبود روشهای آنالیز پلیمر این نوع مطالعات حیات دوباره یافته است [۴]. تخریب التراسونیک پلیمرها دارای دو ویژگی است که تقریباً آن را در میان دیگر فرایندهای تخریب منحصر بفرد می‌کند. ویژگی اصلی تخریب التراسونیک، شکستن زنجیر پلیمر ترجیحاً از وسط آن است، یا به عبارت دیگر طبیعت غیر تصادفی این نوع تخریب است [۴، ۵].

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 [۶]. حفره‌سازی را بدین صورت می‌توان توضیح داد، 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 حفره‌سازی شناخته شده است. برخی از این حفره‌ها فقط برای دوره کوتاهی ایجاد شده و به سرعت از بین می‌روند (حفره‌های ناپایدار)، اما برخی

دیگر برای مدت زیادی وجود دارند و با انبساط و تراکم متوالی در اثر فشار صوتی التراسوند رشد می‌کنند (حفره‌های پایدار) و بعد از چند چرخه تراکم-انبساط، در یک فاصله زمانی بسیار کوچک منهدم می‌شوند [۷].

هرگاه فرایند انهدام حباب‌ها آدیباتیک باشد، دما و فشار ایجاد شده هنگام انهدام توسط روابط زیر نمایش داده می‌شوند:

$$T_{\max} = T_{in} [P_a (\delta - 1) / P_{in}] \quad (۲-۱)$$

$$P_{\max} = P_{in} [P_a (\delta - 1) / P_{in}]^{\delta / (\delta - 1)} \quad (۳-۱)$$

که T_{in} و P_{in} به ترتیب دما و فشار ابتدایی حباب‌ها هستند و P_a فشار صوتی در شروع فروپاشی و $\delta = \frac{C_p}{C_v}$ می‌باشند که C_p و C_v به ترتیب ظرفیت حرارتی در فشار و حجم ثابت می‌باشند. معادلات (۲-۱) و (۳-۱) پیش‌بینی می‌کنند که هنگام انهدام حباب‌ها دما در حدود چند هزار کلوین و فشار در حدود چند صد اتمسفر ایجاد می‌شود، که دما تا ۵۰۰۰K و فشار تا ۱۲۰۰bar در درون حباب‌های حفره‌ای به لحاظ تئوری برآورد شده است [۷].

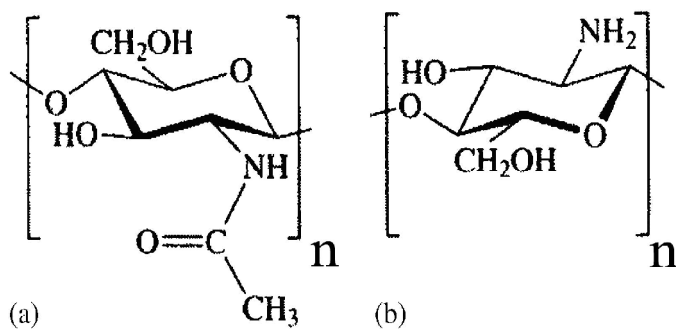
۳-۱- ترکیبات پلی‌ساکارید

پلی‌ساکاریدها، کربوهیدرات‌های پیچیده‌ای هستند. این پلیمرها از منوساکاریدهایی که بوسیله پیوندهای گلیکوساید بهم متصل هستند، تشکیل می‌شوند. بنابراین ساختار پلی‌ساکاریدها بسیار بزرگ و

اغلب شاخه‌دار می‌باشند. از جمله این پلی‌ساکاریدها می‌توان به کتین و چیتوسان اشاره کرد. نام کتین از کلمه لاتین chiton به معنی پوشش و زره گرفته شده است و ظاهراً اولین بار توسط Bradconnot در سال ۱۸۱۱ بکار برده شده است [۸].

کتین، $\text{Poly}(\beta - (1 \rightarrow 4) - N - \text{acetyl} - D - \text{glucosamine})$ ، یک پلی‌ساکارید طبیعی می‌باشد که اولین بار در سال ۱۸۸۴ شناخته شد (شکل (۱-۱)). این بیوپلیمر بوسیله اورگانوسم‌های زنده سنتز می‌شود. با در نظر گرفتن وجود منابع فراوان کتین در جهان، این ماده بعنوان مهمترین و قابل دسترس‌ترین پلیمر بعد از سلولز شناخته می‌شود.

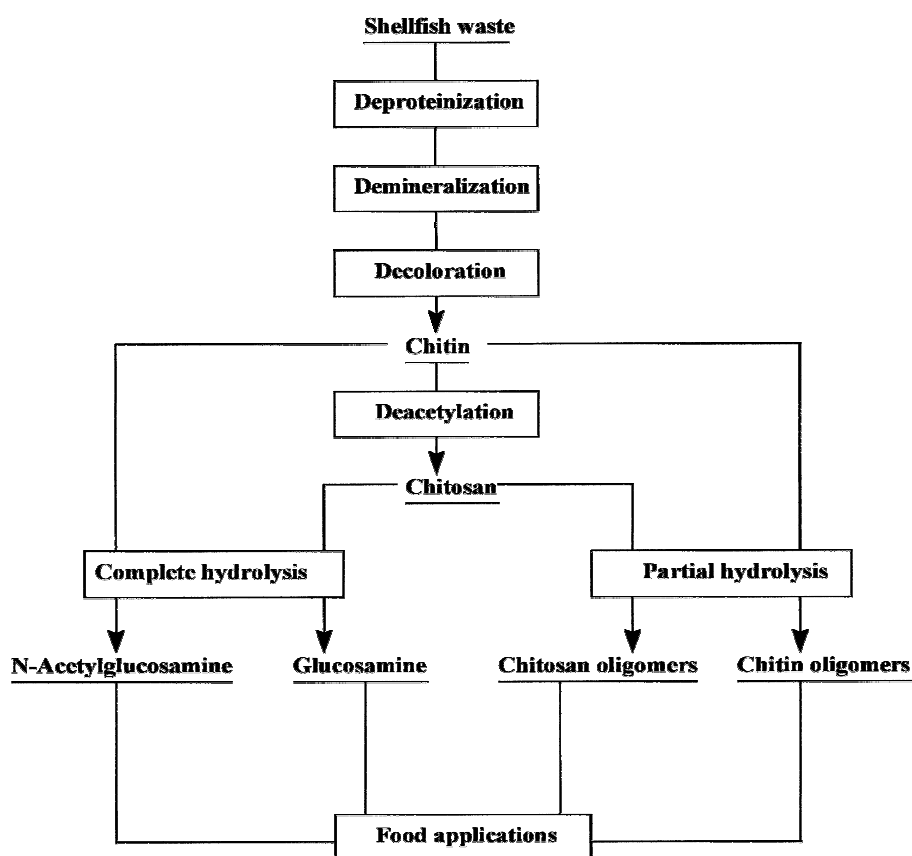
کتین بصورت میکروفیبرهای کریستالی در ترکیب استخوان‌بندی خارجی جانوران مفصل‌دار یا دیواره سلولی قارچ‌ها و مخمرها یافت می‌شود. علی‌رغم همه این منابع، برای مصارف اقتصادی، کتین از پوسته خرچنگ و میگو بدست می‌آید [۹].



شکل (۱-۱): a- ساختار شیمیایی کتین، b- ساختار شیمیایی چیتوسان

در فرایندهای صنعتی، کتین از پوسته سخت پوستان استخراج می‌شود. بدین ترتیب که ابتدا برای حل کربنات کلسیم، محیط حاوی پوسته سخت پوستان را اسیدی می‌کنند و بعد با استخراج قلیایی، پروتئین بدست می‌آید. البته یک مرحله رنگ زدایی نیز برای حذف بقایای رنگی نیز انجام می‌شود.

در نهایت، کیتین بدست آمده بصورت محصولاتی با درصد خلوص متفاوت عرضه می‌شوند. مهمترین مشتق کیتین، چیتوسان است (شکل (۲-۱)). چیتوسان از طریق استیل زدایی جزئی کیتین در حالت جامد و در محیط قلیایی (NaOH غلیظ) بدست می‌آید [۸].



شکل (۲-۱): مراحل استخراج کیتین و تهیه چیتوسان

۱-۴- چیتوسان

هنگامی که استیل زدایی کیتین حدود ۵۰٪ باشد، یک محصول قابل حل در محیط‌های آبی-اسیدی بنام چیتوسان تولید می‌شود. نحوه استخراج کیتین و تبدیل آن به چیتوسان در شکل (۲-۱) آورده شده

است. انحلال پذیری چیتوسان از طریق پروتونه شدن گروه‌های -NH_2 در موقعیت C-2 واحدهای تکراری D-glucosamin به‌وقوع می‌پیوندد و در محیط‌های اسیدی به یک پلی‌الکترولیت تبدیل می‌شود [۹].

۱-۵- ساختار چیتوسان و ویژگی‌های آن

در حالت جامد چیتوسان یک پلیمر نیمه متبلور است. ویژگی‌های چیتوسان به درجه استیل‌زدایی (DA) و همچنین به توزیع گروه‌های استیل در زنجیر اصلی و وزن مولکولی آن وابسته است. چیتوسان به فرم هیدروژل، فیلم، فیبر و اسفنج استفاده می‌شود. چیتوسان از لحاظ کاربردی بهتر از کیتین است، اما پایداری مواد چیتوسان‌دار در کل کمتر است و این به خاطر ویژگی آب دوستی و حساس بودن به pH است. در تعیین وزن مولکولی چیتوسان که معمولاً از ویسکوزیته ذاتی استفاده می‌شود، نوع حلال بسیار مهم است چرا که مقادیر a و K در معادله مارک-هووینک ($[\eta] = KM^a$) در حلال‌های مختلف متفاوت می‌باشند. این مقادیر در جدول (۱-۱) گزارش شده‌اند [۹].

جدول (۱-۱): مقادیر a و K برای چیتوسان در حلال‌های مختلف

| Solvent | K (mL/g) | a | T (°C) |
|---|-----------------------|-------|----------|
| 0.1 M AcOH/0.2 M NaCl | 1.81×10^{-3} | 0.93 | 25 |
| 0.1 M AcOH/0.02 M NaCl | 3.04×10^{-3} | 1.26 | 25 |
| 0.2 M AcOH/0.1 M AcONa/4M urea | 8.93×10^{-2} | 0.71 | 25 |
| 0.3 M AcOH/0.2 M AcONa (DA = 0.02) | 8.2×10^{-2} | 0.76 | 25 |
| 0.3 M AcOH/0.2 M AcONa ($0 < \text{DA} < 0.03$) | 7.9×10^{-2} | 0.796 | 25 |
| 0.02 M acetate buffer/0.1 M NaCl | 8.43×10^{-2} | 0.92 | 25 |

۶-۱- مشتقات چیتوسان

چیتوسان به دلیل دارا بودن گروه‌های NH_2 - روی کربن شماره دو و گروه‌های OH - در موقعیت کربن‌های ۳ و ۶ بسیار فعال است و به همین دلیل مشتقات زیادی از آن بدست می‌آید. از جمله مشتقات چیتوسان می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱- N و O - کربوکسی متیل چیتوسان: این ماده مهمترین مشتق چیتوسان است و یک پلیمر خنثی می‌باشد که حلالیتش به pH وابسته است. این مشتق در یک ناحیه وسیعی از pH در آب حل می‌شود.

۲- سولفیت $O-6$ - چیتوسان: این مشتق یک داروی ضد انعقاد خون می‌باشد.

۳- N - متیلن فسفونیک چیتوسان: این مشتق آنیونی دارای رفتار خنثی است و توانایی کمپلکس شدن با برخی از کاتیون‌ها مانند مس II ، روی II و کادمیم II را دارد.

۴- تری متیل چیتوسان آمونیوم: این مشتق کاتیونی در تمامی نواحی pH قابل حل در آب است و در صنعت کاغذسازی کاربرد دارد.

۷-۱- کاربردهای چیتوسان

چیتوسان تنها پلیمر کاتیونی کاذب می‌باشد و کاربردهای زیادی در بخش صنعتی و علمی دارد. از جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

به دلیل خواص ویژه، مانند بیوسازگاری، زیست تخریب‌پذیری، غیرسمی بودن، اثرات تخریبی روی باکتری‌ها و ویروس‌ها در حوزه دارویی و پزشکی کاربردهای زیادی دارد از جمله در کاشت دندان، بازسازی استخوان، پوست مصنوعی و مواد لخته کننده خون و ... به کار می‌رود.

همچنین از واکنش چیتوسان با اسید لاکتیک و یا اسید گلیکولیک هیدروژل‌هایی بدست می‌آیند که کاربردهای زیادی در بخش زیست محیطی مانند سیستم‌های رهاسازی دارو دارند [۱۰].

در حوزه کشاورزی به دلیل افزایش مکانیسم دفاعی و تحریک رشد گیاهان بعنوان ماده‌ای که توانایی گیاهان برای دفاع در مقابل عفونت‌های قارچی را افزایش می‌دهد، کاربرد دارد.

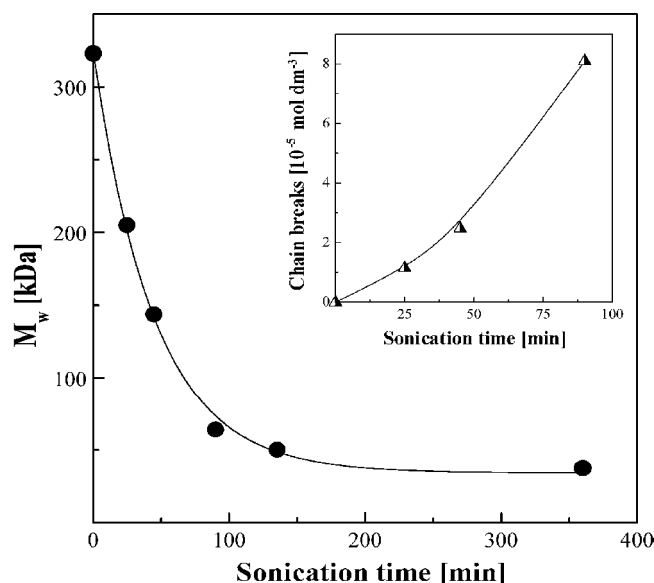
در صنعت آب و فاضلاب در زمینه تصفیه آب و برداشتن یون‌های فلزی و کم کردن بوهای ناخوشایند از آب موثر است. نحوه تاثیر آن در فرایند تصفیه به این صورت است که چیتوسان باعث رسوب ذرات از طریق چسباندن آنها بهم می‌شود. سپس این ذرات در طول تصفیه ماسه‌ای برداشته می‌شوند. چیتوسان همچنین در حذف عناصری مانند فسفر، کاتیون‌های سنگین و روغن‌ها از آب دارای کارایی بالایی است. معلوم شده است که فرایند تصفیه ماسه‌ای به تنهایی حدود ۵۰٪ از آلودگی‌ها را از بین می‌برد، این در حالی است که همراه با چیتوسان، حدود ۹۹٪ آلودگی را از بین می‌برد.

چیتوسان در صنایع غذایی در نقش مواد نگهدارنده و پایدارکننده بکار می‌رود. در وسایل آرایشی و بهداشتی مانند کرم‌های مرطوب کننده، نرم کننده مو و خمیردندان نیز استفاده می‌شود [۱۱].

۸-۱- تخریب التراسونیک چیتوسان

شرط لازم برای تخریب پلیمر تحت امواج التراسونیک این است که پلیمر در یک حلال مناسب حل شده باشد. برای انجام دادن تخریب، نمونه تهیه شده در ظرف مخصوص دستگاه التراسوند قرار داده می‌شود و به منظور تنظیم دما به یک ترموستات وصل می‌شود. با تنظیم قدرت امواج صوتی، مدت زمان تخریب و دمای مورد نظر، همراه با وارد شدن ضربه مکانیکی امواج التراسونیک به سطح نمونه، فرایند تخریب آغاز می‌شود.

با اعمال امواج التراسونیک بر محلول چیتوسان وزن مولکولی آن کاهش می یابد. تغییرات در وزن مولکولی متوسط وزنی چیتوسان در مقابل زمان سونولیز در شکل (۱-۳) آورده شده است [۱۲].



شکل (۱-۳): تغییرات وزن مولکولی متوسط وزنی برحسب زمان صوت دهی (نمودار داخلی تغییرات میزان گسسته شدن زنجیره بر حسب زمان صوت دهی را نشان می دهد).

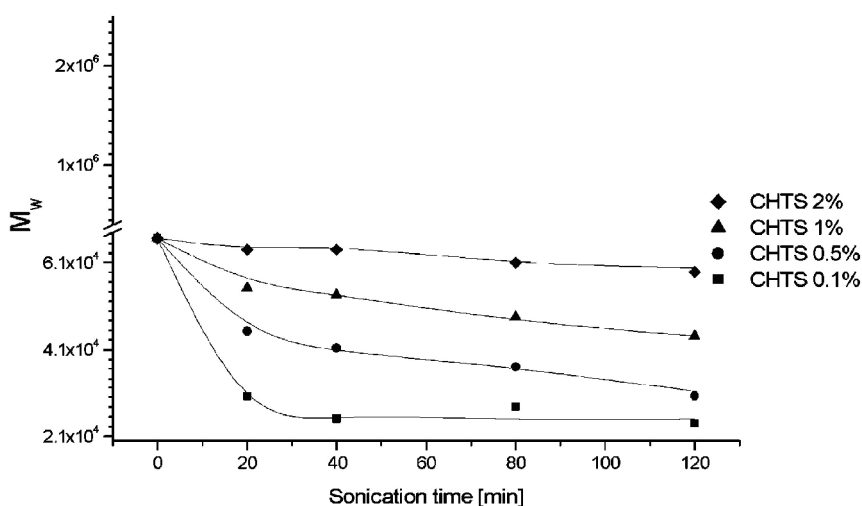
تخریب التراسونیک پلیمرها در حالت محلول به فرکانس امواج صوتی وابسته است. در فرکانس های چند صد کیلوهرتز، فرو ریختن آدیاباتیک حباب های ناشی از حفره سازی، منجر به تشکیل رادیکال های OH و اتم های H می شود که ممکن است با پلیمر وارد واکنش شوند. حمله رادیکال های OH به مولکول چیتوسان بطور تصادفی انجام می شود و در طول زنجیر، رادیکال های ناپایدار بوجود می آورند. برخی از آنها بویژه آنهایی که در موقعیت های C_1 ، C_4 و C_5 هستند تحت تغییر شکل، منجر به شکستن پیوندهای گلیکوساید ۱-۴ می شوند. بعلاوه نوسانات حباب های حفره سازی نیز منجر به تخریب ماکرومولکول ها می شوند [۱۳].

با استفاده از دستگاه X-ray مشخص شده است که عمل تخریب التراسونیک ساختار فیزیکی چیتوسان مورد نظر را تغییر می‌دهد، بطوریکه خاصیت بلورینگی چیتوسان مورد نظر بطور مشخصی بیشتر از چیتوسان اولیه می‌باشد و این بخاطر کاهش وزن مولکولی آن در حین عمل التراسونیکی می‌باشد [۱۴].

۹-۱- پیشینه تحقیق در زمینه تخریب التراسونیک چیتوسان

۹-۱-۱- اثر تغییر غلظت محلول‌های چیتوسان

اثر غلظت محلول چیتوسان روی تخریب التراسونیکی با غلظت‌های مختلفی از چیتوسان بررسی شده است. نتایج تخریب صوتی در شکل (۱-۴) آورده شده است. همچنان که از این شکل بر می‌آید، با افزایش غلظت چیتوسان کاهشی در سرعت تخریب این پلیمر دیده می‌شود. نتیجه دیگری که از این بررسی‌ها بدست آمده، این است که محلول‌هایی با غلظت کمتر، ثابت‌های سرعت بزرگتری برای واکنش تخریب دارا هستند [۱۵].

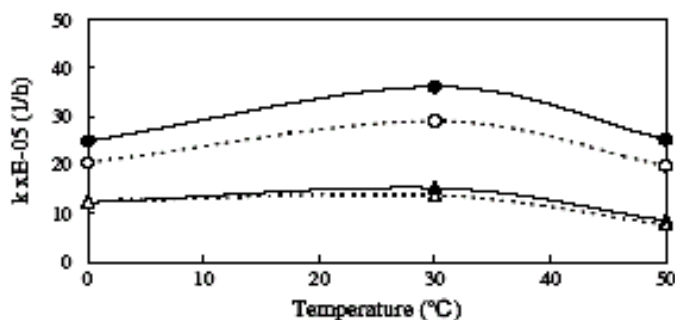


شکل (۱-۴): تخریب التراسونیک محلول چیتوسان/ اسید استیک در غلظت‌های مختلف

این مطلب چنین توضیح داده می‌شود که در محلول‌های غلیظ مولکول‌ها تحرک کمتری دارند و لذا تشکیل حباب‌های حفره‌سازی مشکل می‌شود. سیستم التراسونیک قدرت الکتریکی را به انرژی ارتعاشی-مکانیکی تبدیل می‌کند. انرژی مکانیکی به محیط تحت امواج صوتی وارد می‌شود. این انرژی به چندین بخش تقسیم می‌شود، بخشی از این انرژی تبدیل به گرما می‌شود، یک بخش از انرژی منعکس می‌شود و بخشی از آن بصورت صوت مصرف می‌شود و بالاخره بخشی از انرژی برای فرایندهای تخریب بکار می‌رود. اما زمانی که محلول پلیمری غلیظ باشد بخشی از این انرژی برای جداکردن زنجیرهای پلیمری از هم و عدم تراکم بکار می‌رود، به عبارت دیگر قدرت تحویل داده شده به محلول پلیمری برای فرایند تخریب به غلظت پلیمر وابسته است [۱۶].

۱-۹-۲- اثر دما بر عملکرد تخریب صوتی چیتوسان

یکی دیگر از موارد مهم که بر تخریب صوتی چیتوسان اثر می‌گذارد، تغییرات دما در طول سونولیز می‌باشد. به منظور بررسی اثر دما روی تخریب صوتی، عمل التراسونیک در سه دمای (0°C و 30°C و 50°C) بررسی شد و بصورت عاملی از ثابت سرعت در شکل (۱-۵) نشان داده شده است. بطوری که از این شکل دیده می‌شود ثابت سرعت در دمای 30°C بیشتر از دو دمای دیگر است. این آزمایشات با غلظت‌های مختلفی از چیتوسان در دماهای یاد شده انجام شدند که نتایج آنها در جدول (۱-۲) نشان داده شده است [۱۶].



شکل (۱-۵): نمودار ارتباط ثابت سرعت تخریب با دما

جدول (۱-۲): ارتباط ثابت سرعت تخریب (10^{-5}) با دما در غلظت های مختلف چیتوسان

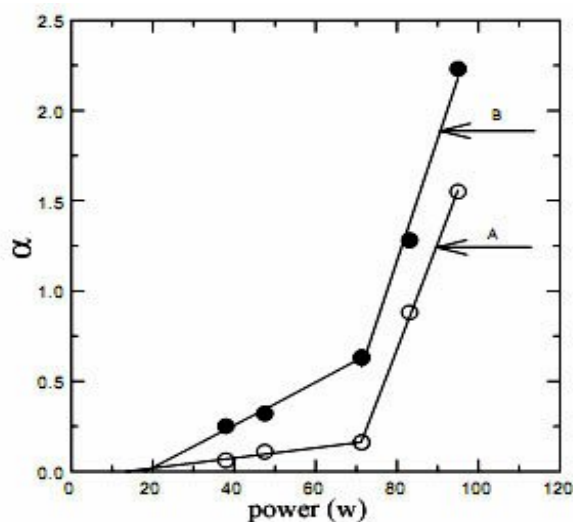
| | 0.2% | 0.8% | 1.4% | 2.0% |
|-------|------|------|------|------|
| 0 °C | 25.0 | 20.5 | 12.3 | 12.6 |
| 30 °C | 36.2 | 29.1 | 15.3 | 13.8 |
| 50 °C | 25.3 | 19.9 | 8.6 | 7.7 |

شدت حفره سازی که دلیل اصلی گسیختگی زنجیر پلیمر است، در دماهای کمتر بخاطر فشار بخار کمتر حلال و حلالیت بهتر گازها، بیشتر است. بنابراین سرعت تخریب در دمای 30°C بیشتر از دمای 50°C می باشد. اما از طرف دیگر در دماهای کمتر، ویسکوزیته محلول های آبی چیتوسان بیشتر از دماهای بالاتر است و محلول هایی با ویسکوزیته بالاتر از اثر انرژی حفره سازی جلوگیری می کنند. بنابراین سرعت واکنش در دمای 0°C کمتر از دمای 30°C می باشد. به عبارت دقیق تر، دما دو اثر متضاد روی تخریب دارد [۱۶].

۳-۹-۱- اثر قدرت امواج صوتی بر عملکرد تخریب صوتی

یکی دیگر از عوامل مهمی که بر تخریب صوتی چیتوسان تاثیر بسزایی دارد، قدرت امواج صوتی می باشد. برای بررسی اثر این عامل روی شدت تخریب، تخریب صوتی در قدرت های متفاوت $100-20\text{ W}$ انجام شده است. شکل (۶-۱) مقدار شکستن زنجیر چیتوسان در مقابل تغییرات قدرت امواج صوتی را نشان می دهد. دیده شده است که با افزایش قدرت امواج صوتی تخریب چیتوسان افزایش می یابد و همچنین در قدرت های پایین 30 W تخریبی مشاهده نمی شود.

این مشاهدات را می توان به این واقعیت ارتباط داد که تخریب به شدت امواج صوتی وابسته است و به منظور حفره سازی و تخریب، قدرت امواج صوتی بایستی به یک مقدار لازم (حد آستانه) برسد، که در مورد چیتوسان این مقدار حدود 30 W می باشد.



شکل (۶-۱): تاثیر قدرت امواج صوتی بر میزان شکست زنجیر چیتوسان در دو زمان ۱۵-○ دقیقه و ۳۰-● دقیقه. (α) نشاندهنده تعداد متوسط شکست در زنجیر چیتوسان می باشد)

گفته شد که با افزایش قدرت امواج صوتی، میزان تخریب بیشتر می‌شود چرا که با افزایش قدرت امواج صوتی، فشار وارد شده بر محلول پلیمری زیادتر شده و موجب تخریب سریعتر و بیشتر چیتوسان می‌شود [۱۷-۱۹].

۱-۹-۴- اثر حلال بر عملکرد تخریب صوتی

نوع حلالی که برای تهیه محلول چیتوسان بکار می‌رود نیز بر میزان تخریب این پلیمر تاثیر دارد. در واقع تخریب به کیفیت ترمودینامیکی حلال بستگی دارد. Chen و همکارانش [۱۶] از بافر (HAc/NaAc) بعنوان حلال استفاده کردند در حالی که Kasasi و همکارانش [۱۷] از حلال HAc برای تهیه محلول چیتوسان استفاده کردند. اما نتایج حاصل از تخریب صوتی در این دو آزمایش متفاوت بوده است. مولکول‌های چیتوسان در محلول اسید استیک بیشتر از بافر آن گسترده می‌شوند و همچنین حضور نمک در بافر باعث می‌شود که فشار بخار آب کمتری ایجاد شود. تمامی این عوامل باعث ایجاد نتایج متناقضی می‌شوند.

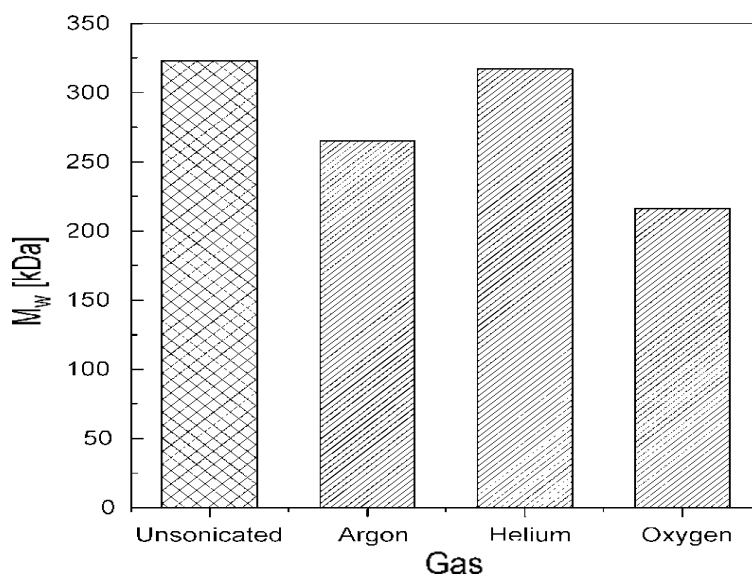
۱-۹-۵- اثر اشباع محیط با گازهای مختلف بر تخریب چیتوسان

بررسی‌ها نشان داده است که ایجاد حباب‌های حفره سازی به نوع گازی که در محیط محلول حل شده است، نیز بستگی دارد. بنابراین ویژگی‌های فیزیکی گازها بسیار مهم هستند. در یک فرایند آدیاباتیک، هنگامی که حباب‌های گاز از حجم V_o به حجم V_{min} فشرده می‌شوند، دما به صورت معادله (۸-۱) بیان می‌شود:

$$T_{\max} = T_o \times \left(\frac{V_o}{V_{\min}}\right)^{(C_p/C_v)-1} \quad (8-1)$$

که در این معادله C_p و C_v به ترتیب ظرفیت گرمایی در فشار و حجم ثابت می‌باشند. بنابراین ظرفیت گرمایی بسیار مهم است. اگر اتلاف انرژی در طول فشرده‌گی فاز خیلی سریع باشد، گرما به محیط انتقال می‌یابد و دمای زیادی که برای واکنش‌های شیمیایی داخل حباب‌ها لازم است، فراهم نمی‌شود. این دلیل اصلی انتخاب گازها با هدایت گرمایی پایین است. برای اثبات این تئوری آزمایشات تخریبی در حضور گازهای متفاوت که محیط را اشباع کردند، انجام شدند. شکل (۷-۱) کاهش وزن مولکولی چیتوسان در مقابل انواع گازها را نشان می‌دهد.

بررسی‌ها نشان داد که در سیستم‌های پلیمری که تخریب از طریق مکانیسم رادیکالی صورت می‌گیرد، حضور اکسیژن ممکن است بازده تخریب را کم کند ولی این مورد در تخریب پلی‌ساکاریدها (چیتوسان) مشاهده نمی‌شود [۱۹].



شکل (۷-۱): اثر گاز روی کاهش وزن مولکولی چیتوسان

۱-۱۰- تخریب با تشعشع

در برابر خورشید و یا تشعشعات پر انرژی، 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 بشمار می‌رود. علاوه بر آن، تابش اغلب به عنوان آخرین مرحله در صنایع بسته بندی برای کنترل ارگانسیم‌های بیماری‌زا بکار می‌رود [۲۰].

از این رو فرآیندهای فتوکاتالیستی توجه زیادی در زمینه تخریب پلیمرها به خود جلب کرده اند. در میان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته^۱ (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. به علاوه فتوکاتالیست TiO_2 به وفور در دسترس می‌باشد. ارزان، غیرسمی بوده و مقاومت شیمیایی بالایی را داراست [۲۴-۲۱].

اخیرا تحقیقات وسیعی به منظور بررسی اثرات تابشی روی کربوهیدرات‌هایی مانند چیتوسان، سلولز، پکتین و غیره انجام شده است، هدف عمده این تحقیقات افزایش استفاده این کربوهیدرات‌ها به عنوان مواد قابل برگشت به چرخه زیستی و کم کردن آلودگی‌های محیطی بوده است [۲۵].

در روش تخریب تابشی پلیمرها، معمولا 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 ماوراء بنفش و امواج میکرو انجام می‌شود. 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.

^۱ - Advanced Oxidation Processes