

دانشکده فنی

گروه مهندسی شیمی

# استفاده از سیستم دوفازی آبی برای استخراج کاتیون های مختلف روی، کادمیوم و جیوه

از

سید امید محمدیان

استاد راهنما

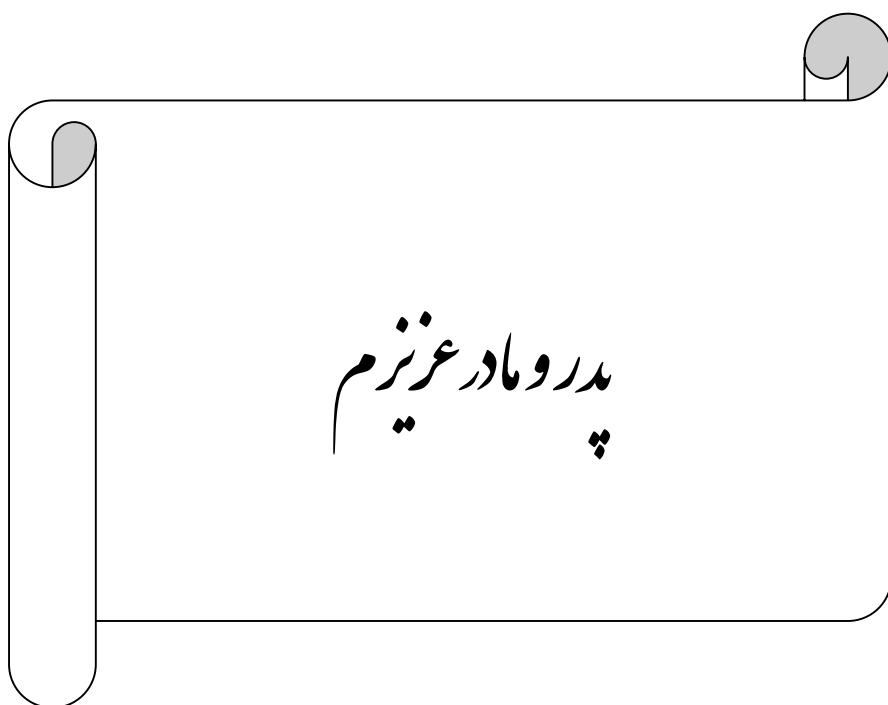
دکتر غلام خیاطی

استاد مشاور

دکتر جواد صیاد امین

شهریور ماه ۱۳۹۳

تقدیم



## تقدیر و تشکر:

سپاس خداوند بزرگ و منان که این توانایی را در من قرار داد تا بتوانم با حداکثر تلاش و کوشش به نحوی شایسته این پایان نامه را به اتمام برسانم. از جناب آقای دکتر غلام خیاطی، استاد راهنمای عزیز و بزرگوارم، که در طول این یک سال از بیچگونه کلی مرادینغ نکردند و همواره راهنمایی های بی مانندشان یاری دهنده می من در تدوین این رساله بودند، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

بجانب تشکر ویژه از خواهر و برادر عزیز و مهربانم، سیده مهشید محمدیان و سید وحید محمدیان، که همواره پشتیبان و یاور من در انجام این پروژه بودند. و در پایان بر خود فرض می دانم از خانم ماهر نوش کاظم خواه و زحرا صفری کیوانی، آقای سعید قلی تبار عمرانی و دیگر دوستان دلسوزم، که مرا از محبت و لطف بی نهایتان سرشار نمودند، تشکر کنم.

صفحه	فهرست مطالب	عنوان
س		چکیده فارسی
ش		چکیده انگلیسی
۱		فصل اول: کلیات
۲		۱-۱-۱- مقدمه
۴		۱-۱-۱- مزایای سیستم های دوفازی آبی
۴		۱-۱-۲- تاریخچه ی سیستم های دوفازی آبی
۶		۲-۱- سیستم های دوفازی آبی (ATPSs)
۷		۱-۲-۱- انواع سیستم های دوفازی آبی
۷		۱-۱-۲-۱- سیستم های دوفازی آبی پلیمر-پلیمر
۸		۲-۱-۲-۱- سیستم های دوفازی آبی پلیمر-نمک
۹		۳-۱-۲-۱- سیستم های دوفازی آبی بر پایه مواد فعال سطحی
۱۰		۴-۱-۲-۱- سیستم های دوفازی آبی بر پایه مایع یونی
۱۰		۲-۲-۱- مزایای سیستم های دوفازی پلیمر-نمک نسبت به پلیمر-پلیمر
۱۰		۳-۲-۱- نحوه ی تشکیل سیستم دوفازی آبی
۱۱		۴-۲-۱- منحنی های دوفازی
۱۲		۵-۲-۱- هیدراسیون یون ها
۱۳		۶-۲-۱- ارتباط میان هیدراسیون یون ها و انرژی آزاد گیبس هیدراسیون آن ها ( $\Delta G_{hyd}$ )
۱۳		۱-۶-۲-۱- یون های چاوتروپیک
۱۳		۲-۶-۲-۱- یون های کاسموتروپیک
۱۴		۷-۲-۱- پدیده ی Salting-Out
۱۴		۱-۷-۲-۱- توانایی Salting-Out کاتیون ها

۱۵	۲-۷-۲-۱- توانایی Salting-Out آنیون ها
۱۷	۸-۲-۱- عوامل پوشاننده
۱۸	۹-۲-۱- انتخاب نمک جهت تشکیل فاز پایین(سنگین) سیستم های دوفازی آبی
۲۰	۱۰-۲-۱- استخراج یون های فلزی توسط سیستم های دوفازی آبی پلیمر-نمک
۲۲	۱۱-۲-۱- دسته بندی سیستم های دوفازی آبی جهت استخراج یون های فلزی
۲۲	۱-۱۱-۲-۱- جداسازی یون های فلزی به فاز PEG بدون استفاده از استخراج کننده
۲۶	۲-۱۱-۲-۱- استخراج آنیون های کمپلکس فلزی غیر آلی
۲۸	۳-۱۱-۲-۱- استخراج با استفاده از کمپلکس کننده های آلی محلول در آب
۲۹	۱۲-۲-۱- تفاوت های مکانیزم استخراج در سیستم های دوفازی و استخراج با حلال
۲۹	۱-۱۲-۲-۱- پدیده ی جفت یون
۲۹	۲-۱۲-۲-۱- نقش دی هیدراسیون در استخراج یون های فلزی
۳۲	۱۳-۲-۱- مزیت PEG نسبت به سایر پلیمر ها جهت استفاده در سیستم های دوفازی
۳۶	فصل دوم: مروری بر مطالعات و تحقیقات انجام شده
۳۷	۱-۲- مطالعات و تحقیقات انجام شده
۵۳	۲-۲- چشم انداز
۵۵	فصل سوم: مواد و روش های انجام آزمایش
۵۶	۱-۳- مواد
۵۶	۱-۱-۳- مواد تشکیل دهنده ی سیستم های دوفازی آبی
۵۶	۱-۱-۳-۱- نمک های تشکیل دهنده ی فاز سنگین(پایین)
۵۷	۱-۱-۳-۲- پلیمر تشکیل دهنده ی فاز سبک(بالا)
۵۷	۲-۱-۳- مواد(عوامل) استخراج گر
۵۷	۳-۱-۳- یون های فلزی استخراج شونده
۵۸	۴-۱-۳- محلول های مورد استفاده در آنالیز تیتراسیون
۵۸	EDTA -۱-۴-۱-۳
۵۸	۲-۴-۱-۳- محلول بافر آمونیوم کلراید با (pH=10)
۵۸	۳-۴-۱-۳- شناساگر اریو کروم بلاک تی(ECBT)

۵۸	۲-۳- تجهیزات آزمایشگاهی
۵۹	۱-۲-۳- دستگاه pH متر
۵۹	۲-۲-۳- ترازوی دیجیتالی
۵۹	۳-۲-۳- انکوباتور
۶۰	۴-۲-۳- دستگاه جذب اتمی
۶۰	۳-۳- روش های انجام آزمایش
۶۰	۱-۳-۳- فرآیند جداسازی یون فلزی از محلول آبی
۶۰	۱-۱-۳-۳- تهیه محلول آبی یون های فلزی
۶۰	۲-۱-۳-۳- آماده سازی سیستم های دوفازی آبی
۶۱	۳-۱-۳-۳- استخراج یون فلزی توسط سیستم های دوفازی آبی
۶۱	۲-۳-۳- آزمایشات مربوط به بررسی اثر نوع نمک تشکیل دهنده ی سیستم دوفازی آبی بر استخراج یون فلزی
۶۱	۳-۳-۳- آزمایشات مربوط به بررسی اثر وزن مولکولی پلیمر PEG بر استخراج یون فلزی
۶۲	۴-۳-۳- آزمایشات مربوط به بررسی اثر نسبت جرمی بین دو فاز بر استخراج یون فلزی
۶۲	۵-۳-۳- آزمایشات مربوط به بررسی اثر عامل استخراج گر بر استخراج یون فلزی
۶۲	۶-۳-۳- آزمایشات مربوط به بررسی اثر دما بر استخراج یون فلزی
۶۳	۴-۳- روش آنالیز تیتراسیون کمپلکسومتری
۶۴	۵-۳- روش آنالیز جذب اتمی (AAS)
۶۴	۶-۳- ارزیابی داده ها
۶۵	۱-۶-۳- محاسبه ی غلظت روی
۶۵	۲-۶-۳- محاسبه ی غلظت کادمیوم و جیوه
۶۶	۳-۶-۳- محاسبه ی پارامترهای ترمودینامیکی
۶۷	فصل چهارم: نتایج و بحث
۶۸	۱-۴- نمودار استاندارد تیتراسیون کمپلکسومتری
۶۹	۲-۴- آزمایشات مقدماتی
۶۹	۳-۴- اثر نوع نمک تشکیل دهنده سیستم دوفازی آبی بر استخراج یون فلزی
۷۳	۴-۴- اثر وزن مولکولی PEG بر استخراج یون فلزی

---

۷۴	۴-۵- اثر نسبت جرمی بین دو فاز بر استخراج یون فلزی
۷۷	۴-۶- اثر عامل استخراج گر بر استخراج یون فلزی
۷۹	۴-۷- اثر دما بر استخراج یون فلزی
۸۳	فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات
۸۴	۵-۱- نتیجه گیری
۸۵	۵-۲- پیشنهادات
۸۶	منابع



## فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱- منحنی فازي اجزای تشکیل دهنده ی P و Q ۱۲
- شکل ۲-۱- منحنی های فازي مربوط به ترکیبی از کاتیون های مختلف و PEG ۱۵
- شکل ۳-۱- منحنی های فازي مربوط به ترکیبی از آنیون های مختلف و PEG ۱۶
- شکل ۴-۱- تصویری شماتیک از تعادل موجود در سیستم استخراج یون های فلزی توسط استخراج کننده های غیر آلی، سیستم دوفازی نمک-PEG ۲۱
- شکل ۵-۱- تاثیر مولاریته نمک  $M_2SO_4$  بر ضریب توزیع پرتکننتات ۲۳
- شکل ۶-۱- ضرایب توزیع پرتکننتات بر حسب انرژی آزاد گیبس هیدراسیون کاتیون موجود در نمک  $M_2SO_4$  ۲۴
- شکل ۷-۱- ضرایب توزیع پرتکننتات بر حسب انرژی آزاد گیبس هیدراسیون آنیون موجود در نمک  $M_2SO_4$  ۲۴
- شکل ۸-۱- ضرایب توزیع پرتکننتات بر حسب انرژی آزاد گیبس هیدراسیون حاصل از غلظت های مختلف از نمک  $(NH_4)_2SO_4$  ۲۵
- شکل ۹-۱- ضرایب توزیع مربوط به ۳ آنیون چاوتروپیک موجود در ۳ سیستم با غلظت های متفاوت از نمک  $(NH_4)_2SO_4$  ۲۶
- شکل ۱۰-۱- ضرایب توزیع یون فلزی بر حسب مولاریته ی نمک  $NH_4X$  در فاز سنگین ۲۷
- شکل ۱۱-۱- ضرایب توزیع یون فلزی بر حسب لگاریتم ثابت پایداری تشکیل گونه های  $MX_4^{2-}$  ۲۸
- شکل ۱۲-۱- ساختار پلیمر های به کار رفته در آزمایشات روبین در. راجرز و جیانهو ژانگ ۳۳
- شکل ۱۳-۱- منحنی های فازي مربوط به ۵ سیستم فازي آزمایشات روبین در. راجرز و جیانهو ژانگ ۳۳
- شکل ۱۴-۱- ضرایب توزیع پرتکننتات بر حسب مولاریته ی سولفات آمونیوم ۳۴
- شکل ۱۵-۱- ضرایب توزیع پرتکننتات در سیستم دوفازی تهیه شده از محلول ۱۵٪ وزنی Pluronic-L64 و نمک با غلظت وزنی مشخص ۳۵
- شکل ۱-۲- استخراج  $Cu(II)$  توسط محلول های ۵۰٪ وزنی: (۱) PEG-2000، (۲) تری بوتیل فسفات و (۳) دی ایزو پروپیل اتر ۳۷
- شکل ۲-۲- استخراج یون های فلزی توسط سیستم دو فازي آبی حاوی ۳ گرم محلول ۵۰٪ وزنی PEG-4000، ۶ گرم محلول ۲۰٪ وزنی  $Na_2SO_4$ ، ۰/۱ گرم محلول ۱٪  $H_2SO_4$  و ۱ میلی لیتر محلول حاوی تیوسیانات پتاسیم ۴۰
- شکل ۳-۲- استخراج یون های فلزی توسط سیستم دوفازی آبی  $PEG-Na_2SO_4$  و استخراج گر دیدید ۴۱
- شکل ۴-۲- اثر غلظت PEG بر ضریب توزیع  $Au(CN)_2^-$  ۴۲
- شکل ۵-۲- اثر غلظت  $Na_2SO_4$  بر ضریب توزیع  $Au(CN)_2^-$  ۴۲

- شکل ۲-۶- اثر وزن مولکولی متوسط PEG بر ضریب توزیع  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  ۴۳
- شکل ۲-۷- اثر pH فاز سنگین بر ضریب توزیع  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  ۴۳
- شکل ۲-۸- اثر pH فاز سنگین بر درصد استخراج روی ۴۶
- شکل ۲-۹- اثر غلظت نمک NaX اضافه شده به سیستم بر ضریب توزیع روی ۴۷
- شکل ۲-۱۰- تغییرات درصد استخراج روی بر حسب مولاریته ی محلول استخراج گر ۵۰
- شکل ۲-۱۱- تغییرات ضریب توزیع روی بر حسب غلظت استخراج گر کلرید در سیستم دوفازی آبی  $\text{PEG}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ۵۰
- شکل ۲-۱۲- اثر مقدار KSCN اضافه شده بر درصد استخراج کاتیون های فلزی مختلف ۵۱
- شکل ۲-۱۳- تاثیرات pH بر درصد استخراج  $\text{Co}(\text{II})$ ،  $\text{Fe}(\text{III})$  و  $\text{Ni}(\text{II})$  در سیستم دوفازی آبی  $\text{PEG}-2000/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ۵۲
- شکل ۴-۱- نمودار استاندارد تیتراسیون کمپلکسومتری ۶۸
- شکل ۴-۲- اثر نوع نمک بر استخراج یون روی (II) در سیستم دوفازی آبی  $\text{PEG}-2000/\text{Salt}$ ،  $\text{pH}=6$  و  $T=24^\circ\text{C}$  ۷۰
- شکل ۴-۳- اثر نوع نمک بر استخراج یون روی (II) در سیستم دوفازی آبی  $\text{PEG}-4000/\text{Salt}$ ،  $\text{pH}=6$  و  $T=24^\circ\text{C}$  ۷۱
- شکل ۴-۴- اثر نوع نمک بر استخراج یون روی (II) در سیستم دوفازی آبی  $\text{PEG}-8000/\text{Salt}$ ،  $\text{pH}=6$  و  $T=24^\circ\text{C}$  ۷۲
- شکل ۴-۵- اثر وزن مولکولی پلیمر بر استخراج یون روی (II) در سیستم دوفازی آبی  $\text{PEG}/\text{Sodium Citrate}$ ،  $\text{pH}=6$  و  $T=24^\circ\text{C}$  ۷۳
- شکل ۴-۶- اثر وزن مولکولی PEG بر نسبت حجمی بین دو فاز در سیستم دوفازی آبی  $\text{PEG}-2000/\text{Sodium Citrate}$ ،  $\text{pH}=6$  و  $T=24^\circ\text{C}$  ۷۴
- شکل ۴-۷- اثر نسبت جرمی فازها بر استخراج یون روی (II) در سیستم دوفازی آبی  $\text{PEG}-2000/\text{Sodium Sulfate}$ ،  $\text{pH}=6$  و  $T=24^\circ\text{C}$  ۷۵
- شکل ۴-۸- اثر نسبت جرمی فازها بر استخراج یون روی (II) در سیستم دوفازی آبی  $\text{PEG}-2000/\text{Ammonium Sulfate}$ ،  $\text{pH}=6$  و  $T=24^\circ\text{C}$  ۷۵
- شکل ۴-۹- اثر نسبت جرمی فازها بر استخراج یون روی (II) در سیستم دوفازی آبی  $\text{PEG}-2000/\text{Potassium Citrate}$ ،  $\text{pH}=6$  و  $T=24^\circ\text{C}$  ۷۶
- شکل ۴-۱۰- اثر نسبت جرمی فازها بر استخراج یون روی (II) در سیستم دوفازی آبی  $\text{PEG}-2000/\text{Sodium Citrate}$ ،  $\text{pH}=6$  و  $T=24^\circ\text{C}$  ۷۶

- ۷۸ شکل ۴-۱۱- اثر افزودن عامل استخراج گر بر استخراج یون روی (II) در سیستم دوفازی آبی PEG-2000/Sodium Citrate. pH=6 و T=24°C
- ۷۸ شکل ۴-۱۲- اثر افزودن عامل استخراج گر بر استخراج یون کادمیوم (II) در سیستم دوفازی آبی PEG-2000/Sodium Citrate. pH=6 و T=24°C
- ۷۹ شکل ۴-۱۳- اثر افزودن عامل استخراج گر بر استخراج یون جیوه (II) در سیستم دوفازی آبی PEG-2000/Sodium Citrate. pH=6 و T=24°C
- ۸۰ شکل ۴-۱۴- اثر دما بر استخراج یون روی (II) در سیستم دوفازی آبی PEG-2000/Sodium Citrate. pH=6
- ۸۰ شکل ۴-۱۵- اثر دما بر استخراج یون کادمیوم (II) در سیستم دوفازی آبی PEG-2000/Sodium Citrate. pH=6
- ۸۱ شکل ۴-۱۶- اثر دما بر استخراج یون جیوه (II) در سیستم دوفازی آبی PEG-2000/Sodium Citrate. pH=6

## فهرست جداول

۱۴	جدول ۱-۱- انرژی آزاد گیبس هیدراسیون آنیون و کاتیون های مختلف
۱۷	جدول ۲-۱- عدد Lyotropic برخی از آنیون ها
۱۸	جدول ۳-۱- پوشاننده های مختلف عناصر جدول تناوبی
۱۹	جدول ۴-۱- نمک های مختلف تشکیل دهنده ی سیستم دوفازی با PEG
۲۰	جدول ۵-۱- سیستم های دوفازی متشکل از پلیمرهای پر کاربرد
۴۱	جدول ۱-۲- تاثیر افزودن بافر آمونیوم بر ضرایب توزیع یون های فلزی در سیستم دوفازی آبی PEG-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -KI
۴۹	جدول ۲-۲- مقادیر ضرایب توزیع یون های فلزی در غیاب استخراج کننده های غیر آلی
۴۹	جدول ۳-۲- درصد استخراج به دست آمده برای جیوه و بیسموت در سیستم PEG-1550/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
۶۹	جدول ۱-۴- آزمایشات مقدماتی امکان سنجی تشکیل سیستم های دوفازی متشکل از نمک های مختلف به همراه محلول ۴۰ درصد وزنی PEG-8000
۸۲	جدول ۲-۴- پارامترهای ترمودینامیکی استخراج یون روی (II) در سیستم های دوفازی آبی در دماهای مختلف

## فهرست علائم اختصاری

PEG	پلی اتیلن گلیکول
ATPS	سیستم دوفازی آبی
$\Delta G_{hyd}$	انرژی آزاد گیبس هیدراسیون (KJ/mol)
COC	اکسیژن واحد اتر پلیمر
K	ضریب توزیع
$E_M$	بازده استخراج
$v_r$	نسبت حجمی فاز بالا به فاز پایین
$C_t$	غلظت یون فلزی در فاز بالا
$C_b$	غلظت یون فلزی در فاز پایین
$V_t$	حجم فاز بالا
$V_b$	حجم فاز پایین
$\Delta G^{\circ}_t$	انرژی استاندارد آزاد گیبس هیدراسیون
$\Delta H^{\circ}_t$	تغییرات استاندارد آنتالپی مولی
$\Delta S^{\circ}_t$	تغییرات استاندارد آنتروپی مولی
T	دما
R	ثابت گازها

## استفاده از سیستم دوفازی آبی برای استخراج کاتیون های مختلف روی، کادمیوم و

### جیوه

سید امید محمدیان

یکی از چالش های عمده در صنایع مختلف همچون صنایع تصفیه آب و تولید مواد غذایی، استخراج و جداسازی یون های فلزی سنگین از پساب این گونه صنایع و رساندن غلظت آن ها به محدوده ی غلظت ایمن می باشد. سیستم دوفازی آبی به عنوان یک تکنیک با ارزش و با بهره ی بالا جهت نیل به چنین اهدافی شناخته شده است. هدف از این تحقیق، مطالعه ی سیستم های دوفازی آبی به منظور جداسازی یون های فلزی روی (II)، کادمیوم (II) و جیوه (II) و بررسی اثر پارامترهای مختلف نظیر نوع نمک، وزن مولکولی پلیمر تشکیل دهنده سیستم، نسبت جرمی بین دو فاز، دما و افزودن عوامل استخراج گر، بود. لذا سیستم های دوفازی آبی متشکل از نمک های سدیم سولفات، آمونیوم سولفات، سدیم سیترات و پتاسیم سیترات به همراه پلیمر پلی اتیلن گلیکول با اوزان مولکولی ۲۰۰۰، ۴۰۰۰ و ۸۰۰۰ گرم بر مول، برای جداسازی کاتیون های  $Zn^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Hg^{2+}$  مورد آزمایش قرار گرفتند. پس از در نظر گرفتن پارامترها و شرایط عملیاتی گوناگون، سیستم شامل ۳۶/۳۳ درصد وزنی PEG با وزن مولکولی ۲۰۰۰ گرم بر مول و ۵/۴۵ درصد وزنی نمک سدیم سیترات به همراه عامل استخراج گر NaCl به عنوان سیستم با بالاترین بازدهی انتخاب شد. همچنین تاثیر دما بر استخراج کاتیون های  $Zn^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و  $Hg^{2+}$  نشان داد که بالاترین درصد استخراج این کاتیون ها در دمای ۲۵ درجه ی سانتیگراد برای روی (II) ۸۵/۰۳ درصد، کادمیوم (II) ۹۳/۳۷۶ درصد و جیوه (II) ۹۷/۴۰۸ درصد بدست آمد.

**واژگان کلیدی:** سیستم های دوفازی آبی، استخراج، کاتیون فلزی (روی-کادمیوم-جیوه)، پلی اتیلن گلیکول، نمک های سیترات و سولفات.

فصل اول

# کلیات

## ۱-۱- مقدمه

به تدریج با گسترش صنایع مختلف، با افزایش و تنوع آلودگی پساب های صنایع مختلف مواجه هستیم. میتوان گفت، مشکل حادی که در سال های اخیر متوجه آلودگی محیط زیست و سلامتی انسان شده است، در ارتباط با آلودگی های ناشی از یون های فلزی<sup>۱</sup> سنگین نظیر آهن، روی، کادمیوم، جیوه، مس و غیره، میباشد. این گونه یون های فلزی به دلایلی نظیر سمی بودن<sup>۲</sup>، پایداری<sup>۳</sup> و ثبات بالا و غیر قابل تجزیه بودن<sup>۴</sup> اثرات مخرب زیادی روی سلامت انسان و محیط زیست دارند[۱،۲]. لذا، به کارگیری روش های مناسب جهت جداسازی این فلزات از خروجی صنایع، امری اجتناب ناپذیر است. علاوه بر این، این گونه عملیات از جهات اقتصادی نیز حائز اهمیت بوده و صرفه جویی قابل توجهی در هزینه های مصرفی صنایع دارند[۳،۴]. با توجه به کاربرد فراوان و همچنین اهمیت صنعتی، بازیافت<sup>۵</sup> و جداسازی<sup>۶</sup> فلزات روی، کادمیوم، جیوه و ترکیبات آنها از گونه های مختلف پساب، به طور وسیع در مطالعات متعدد مورد توجه قرار گرفته است. روش های گوناگونی، نظیر ترسیب شیمیایی<sup>۷</sup>، تبادل یونی<sup>۸</sup>، فرآیندهای غشایی<sup>۹</sup>، جذب<sup>۱۰</sup> و استخراج با حلال<sup>۱۱</sup> تا کنون با هدف جداسازی این فلزات مورد آزمایش قرار گرفته شده اند[۵،۶]. به هر حال اکثر این

---

<sup>1</sup> Metal ions

<sup>2</sup> Toxic

<sup>3</sup> Stability

<sup>4</sup> Persistency

<sup>5</sup> Recovery

<sup>6</sup> Separation

<sup>7</sup> Chemical Precipitation

<sup>8</sup> Ion Exchange

<sup>9</sup> Membrane Processes

<sup>10</sup> Adsorption

<sup>11</sup> Solvent Extraction



روش‌ها مستلزم سرمایه‌گذاری هزینه‌های بالا و همچنین دارای معایبی همچون عدم جداسازی کامل کاتیون‌ها، انتخاب پذیری<sup>۱</sup> پایین، رسوب دهی و هدر رفت انرژی بالا، می‌باشند [۷،۸]. از این رو، سیستم‌های استخراج با حلال، می‌توانند تکنولوژی مفیدی جهت حذف و بازیابی انتخابی یون‌ها از محلول‌های آبی باشند [۹]. حلال‌های گوناگون و عوامل استخراج‌کننده مختلف، از جمله مواردی هستند که روش استخراج با حلال را روشی قدرتمند برای جدایش یون‌های فلزی ساخته است [۱۰]. این روش دارای ویژگی‌های خاصی همچون:

(۱) سینتیک سریع استخراج،

(۲) قابلیت تطبیق روش با مواد حل‌شونده و شرایط آزمایشگاهی گوناگون (غلظت ماده حل‌شونده، pH، دما و غیره)،

(۳) امکان بازیابی رقیق‌کننده و حلال‌های آلی مورد استفاده و غیره می‌باشد [۹،۱۱،۱۲].

در کنار این ویژگی‌ها، استخراج با حلال، دارای معایبی نیز می‌باشد:

(۱) اکثر حلال‌های آلی سمی، قابل اشتعال<sup>۲</sup> و فرار<sup>۳</sup> بوده و برای محیط زیست مضر می‌باشند.

(۲) اکثر مقادیر زیادی از استخراج‌کننده‌ها و حلال‌های آلی مورد نیاز است.

(۳) هزینه‌ی فرآیند بالاست [۹،۱۱،۱۲].

به همین دلایل، تلاش‌های زیادی به منظور جایگزین کردن روش‌های جدید، در کاربردهای صنعتی صورت گرفته است. در سال‌های اخیر، سیستم‌های دوفازی آبی<sup>۴</sup> (ATPSs) بدین منظور توصیه شده‌اند. این سیستم‌ها از جهات گوناگون توانمند بوده و جایگزین مناسبی در زمینه‌ی جدایش و تخلیص پروتئین‌ها، بیو-نانو ذرات<sup>۵</sup>، اسیدهای نوکلئیک و یون‌های فلزی، برای روش‌های استخراج کلاسیک محسوب می‌شوند [۱۳].

<sup>1</sup> Selectivity

<sup>1</sup> Flammable

<sup>3</sup> Volatile

<sup>4</sup> Aqueous Two-Phase Systems

<sup>5</sup> Bio-Nano Particles

### ۱-۱-۱- مزایای سیستم های دو فازی آبی

سیستم های دو فازی آبی علاوه بر دارا بودن تمامی مزایای سیستم های استخراج مایع-مایع مرسوم، ویژگی های انحصاری دیگری نیز دارند، که در زیر می آیند:

- ۱- سیستم های دو فازی آبی نسبت به سیستم های استخراج با حلال، سیستم های پاک تر و اقتصادی تری می باشند [۱۴،۱۵].
- ۲- اختلاف دانسیته ی میان دو فاز کم بوده و کشش سطحی دو فاز در فصل مشترک آنها اندک می باشد [۱۶].
- ۳- استفاده از این سیستم ها نسبت به استخراج با حلال ساده تر است [۱۷،۱۸].
- ۴- جدایش میان فازها سریعتر انجام می پذیرد و فصل مشترک میان دو فاز واضح تر به نظر می رسد [۱۸].
- ۵- بازده زیاد سیستم، که در صورت استفاده از روش تفکیک تمایلی می توان بازده را افزایش داد و به محصولات خالص تری دست یافت [۳۰].
- ۶- امکان استفاده مجدد از مواد در سیستم دوفازی آبی وجود دارد [۳۰].
- ۷- در سیستم های دو فازی آبی مبتنی بر پلیمر پلی اتیلن گلایکول (PEG)، نیازی به استفاده از رقیق کننده های آلی، که معمولاً سمی، فرار و قابل اشتعال هستند، وجود ندارد [۱۹].
- ۸- میتوان در این سیستم، همان تجهیزات مربوط به سیستم استخراج با حلال مرسوم را به کار برد [۲۰] و
- ۹- عملیات در محدوده ی وسیعی از غلظت، pH و دما قابل انجام است [۲۰].

### ۱-۲- تاریخچه ی سیستم های دوفازی آبی

برای اولین بار، سیستم های مبتنی بر پلیمر های محلول در آب، در بیوتکنولوژی<sup>۱</sup> کاربرد پیدا کرد، که از آن برای جدایش پروتئین ها، سلول ها و ویروس ها استفاده شد. سیستم های مبتنی بر پلیمر های محلول در آب برای جدایش مواد فعال بیولوژیک در مقیاس صنعتی به کار رفته اند [۲۱]. سیستم های دو فازی آبی بیش از ۴۰ سال است که به منظور جداسازی مواد بیولوژیک مانند سلول ها، آنزیم ها و پروتئین ها به کار برده می شوند.

<sup>۱</sup> Bio technology

آلبرتسون<sup>۱</sup> (۱۹۸۶)، که پیشرو در جدایش سلول های میکروبی و ویروس ها بود، کارهای اولیه را بر روی سیستم های دو فازي آبی انجام داد. در سال های اخیر رویکرد کاربرد این سیستم ها، در مقیاس تجاری برای جدایش پروتئین ها (والتر<sup>۲</sup> و همکاران، ۱۹۸۵)، جدایش یون های خیلی ریز (راجرز<sup>۳</sup> و همکاران، ۱۹۹۳)، ذرات خیلی ریز (آنانتاپادمانابهان<sup>۴</sup> و گودارد<sup>۵</sup>، ۱۹۸۷) و مواد آلی (چایکو<sup>۶</sup> و همکاران، ۱۹۸۹) گسترش داده شده است. همچنین چایکو و همکاران (۱۹۹۵-۱۹۹۳)، سیستم استخراج دو فازي آبی را برای حذف پسماند های رادیو اکتیو Pu (پلوتونیوم) از خاک، به کار بردند [۲۲].

همچنین، از این سیستم ها جهت استخراج مولکول های آلی و فلزات سنگین استفاده شده است [۲۳]. سیستم های دو فازي آبی پتانسیل بالایی برای جدایش یون ها از محلول های آبی دارند [۲۴]. برای اولین بار شکینو<sup>۷</sup> و همکاران [۱۷]، سیستم های دو فازي را به منظور جداسازی یون های فلزی به کار بردند. از آن پس، کارهای مطالعاتی جدیدی در این زمینه، جهت استخراج یون های فلزی گوناگون انجام شده است. امکان پذیری استفاده از سیستم های دو فازي آبی شامل پلیمر های محلول در آب با هدف استخراج یون های فلزی برای اولین بار حدود ۳۰ سال پیش مطرح شد. که این سیستم جهت جداسازی اسیتینایدز<sup>۸</sup> و تکنیتیوم<sup>۹</sup> به کار گرفته شد [۲۱]. این سیستم ها، به منظور استخراج یون های فلزی، نسبت به سیستم های استخراج با حلال مرسوم، دوست دار محیط زیست و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه تر می باشند [۱۴، ۱۵، ۲۵].

سیستم های دو فازي پلیمر-نمک، تاکنون در محدوده وسیعی از فرآیند های جدایش، نظیر جدایش مولکول های آلی، یون های فلزی، رادیو شیمیایی ها، بازیابی نانو ذرات و کانی ها به کار رفته اند [۲۵].

---

<sup>1</sup> Albertsson

<sup>2</sup> Walter

<sup>3</sup> Rogers

<sup>4</sup> Anantapadmanabhan

<sup>5</sup> Godard

<sup>6</sup> Chaiko

<sup>7</sup> Shkinev

<sup>8</sup> Acitinides

<sup>9</sup> Technetium

## ۱-۲- سیستم های دوفازی آبی (ATPSs)

سیستم های دوفاز مایع می توانند با استفاده از محلول دو پلیمر یا یک پلیمر و یک نمک تشکیل شوند. این گونه سیستم ها که تحت عنوان سیستم های دوفازی آبی مشخص می گردند، امروزه در ساختار و کاربردهای گوناگون مورد توجه قرار گرفته اند. سیستم مورد بحث در این مطالعه صورت خاص سیستم های دوفازی آبی، تحت عنوان سیستم های دوفازی آبی پلیمر-نمک می باشد. این سیستم استخراجی به دو فاز جداگانه، یکی غنی از پلیمر<sup>۱</sup> (فاز بالا<sup>۲</sup>) و دیگری غنی از نمک<sup>۳</sup> (فاز پایین<sup>۴</sup>) تقسیم می گردد [۲۶]. به طور کلی پلیمر های مورد استفاده، متشکل از پلی اتیلن گلیکول<sup>۵</sup> (PEG) یا پلیمر های دیگر نظیر دکستران<sup>۶</sup> نشاسته و غیره می باشند، که تاکنون به دلیل ساختار معلوم شیمیایی-فیزیکی به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته اند. در مقابل برای فاز نمکی، از نمک هایی همچون سولفات<sup>۷</sup> ها، فسفات<sup>۸</sup> ها، سیترات<sup>۹</sup> ها و کربنات<sup>۱۰</sup> ها استفاده می شود [۲۷]. دو فاز عمدتاً از آب و اجزای غیر فرار تشکیل می شوند، همچنین، ترکیب یک سیستم دوفازی آبی به وزن مولکولی پلیمر، غلظت پلیمر، pH، دما، نمک محلول و غیره، بستگی دارد [۲۶].

جداسازی دوفاز مایع تحت اثر نیروی گرانش می باشد و می تواند توسط سانتریفیوژ<sup>۱۱</sup> افزایش یابد. جزءبندی دوفاز یک پدیده پیچیده است که برهمکنش مواد جداسازی و ترکیبات هر فاز را درگیر می کند. از جمله برهمکنش های درگیر در جداسازی می توان به باند هیدروژنی، برهمکنش بار، نیروهای واندروالس، تعامل هیدروفوبیک و اثرات فضایی اشاره کرد. علاوه براین توزیع مولکول ها

---

<sup>1</sup> Polymer rich

<sup>2</sup> Top phase

<sup>3</sup> Salt rich

<sup>4</sup> Bottom phase

<sup>5</sup> Poly Ethylene Glycol

<sup>6</sup> Dextran

<sup>7</sup> Sulphate

<sup>8</sup> Phosphate

<sup>9</sup> Citrate

<sup>10</sup> Carbonate

<sup>11</sup> Centrifuge