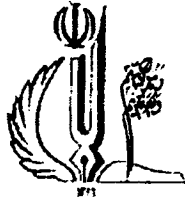


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

١٢٧٤٢٠٢٠٢٧٤٢١



دانشگاه تبریز

دانشکده شیمی

گروه شیمی فیزیک

پایان نامه / رساله:

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی فیزیک

عنوان:

رفتار فازی سیستم های آبی متشکل از پلی اتیلن گلیکول
دی متیل اتر ۲۰۰۰ و نمکهای فسفات سدیم و دی سدیم
هیدروژن فسفات در دماهای مختلف

استاد راهنما:

آقای دکتر محمدتقی زعفرانی معطر

۱۳۸۹/۹/۲۸

پژوهشگر:

سعید نصیری

گروه شیمی فیزیک
دانشکده شیمی
دانشگاه تبریز

شهریور ۱۳۸۹

تقدیم به

پدر فداکار و مادر مهربانم

که بهترین هستند

وبهترین ها را برایم خواستند؛

وبرادر وخواهر عزیزم؛

و تمام کسانی که دوستشان

دارم؛

باتشکر و سپاس فراوان از:

جناب آقای دکتر
محمد تقی زعفرانی معطر

که همواره از
راهنمایی های دلسوزانه ایشان بهره
مند بودم

با تقدیر و تشکر از:

- ❖ استاد ارجمندم، آقای دکتر محمدتقی تقی‌زاده، مدیر گروه شیمی فیزیک که امر داوری این پایان‌نامه تقبل فرموده‌اند.
- ❖ از جناب آقای دکتر عباس مهرداد، جهت تقبل امر داوری این پایان‌نامه.
- ❖ استاد گرامی، جناب آقای دکتر حبیب اشعنی سرخابی، که در طول تحصیل در دانشگاه تبریز همواره از محضر علمی و اخلاقی ایشان بهره‌مند بوده‌ام
- ❖ دوست و استاد گرامی ام، شادروان جناب آقای دکتر نادر طهماسبی که از علم سرشاژ ایشان بهره‌برده‌ام؛ یادش گرامی باد.
- ❖ هیئت‌رئسه محترم دانشکده شیمی، جناب آقای دکتر نمازی، جناب آقای دکتر خانداندار و جناب آقای دکتر نیائی، که در به‌ثمر رسیدن این پروژه نهایت حسن نظر و همکاری را مبذول فرموده‌اند.
- ❖ اساتید گرانقدر شیمی فیزیک، شیمی کاربردی، شیمی آلی، شیمی تجزیه و شیمی معدنی که در دوران تحصیل همواره از محضر علمی و اخلاقی ایشان بهره‌مند بوده‌ام.
- ❖ دوستان عزیزم آقایان حبیب مهریزاده، داوود مطلوبی، جواد حسینی، قادر وحدت، علی زعفرانلو، فرهاد ایزدی، ابراهیم نعمتی و سرکارخانم حمزه زاده که همواره بنده را مورد لطف و محبت خود قرار داده‌اند.
- ❖ کلیه کارکنان محترم دانشکده شیمی، کادر محترم آموزشی، دبیرخانه، کتابخانه، کامپیوتر، نگهداری و خدمات دانشکده شیمی.
- و بالاخره با تشکر از تمامی دوستانی که به نحوی در به‌ثمر رسیدن این پروژه همکاری داشته‌اند.

نام خانوادگی دانشجو: نصیری	نام: سعید
عنوان پایان نامه: رفتار فازی سیستم های آبی متشکل از پلی اتیلن گلیکول دی متیل اتر ۲۰۰۰ و نمکهای فسفات سدیم و دی سدیم هیدروژن فسفات در دماهای مختلف	
استاد راهنما: دکتر محمدتقی زعفرانی معطر	
مقطع تحصیلی: ارشد	رشته: شیمی
گرایش: شیمی فیزیک	دانشگاه: تبریز
دانشکده: شیمی	تاریخ فارغ التحصیلی: شهریور ۱۳۸۹
تعداد صفحه: ۱۰۵	
کلید واژه ها: تعادلات مایع- مایع؛ پلی اتیلن گلیکول دی متیل اتیل ۲۰۰۰؛ تری سدیم فسفات و دی سدیم هیدروژن فسفات؛ منحنی باینودال؛ خط ارتباطی	
چکیده:	
<p>سیستم های دوفازی آبی متشکل از دو پلیمر یا یک پلیمر و یک نمک می باشد، که پس از اختلاط به فاز آبی امتزاج ناپذیر تفکیک می شود. در این سیستم ها هر فاز عمدتاً دارای ۷۵ تا ۹۰٪ آب است و محیط بسیار مناسبی برای جداسازی و تخلیص مواد بیولوژیکی از قبیل آنزیم ها، پروتئین ها و همچنین اندامکهای سلولی ایجاد می کند.</p> <p>تعادلات مایع- مایع برای سیستم های آبی $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ و $\text{PEGDME}_{2000} + \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ در چهار دمای ۲۹۸، ۳۰۸/۱۵، ۳۱۳/۱۵ و ۳۱۸/۱۵ کلون بصورت تجربی تعیین شد. علاوه بر تعادلات مایع- مایع، تعادلات مایع- جامد نیز برای سیستم مذکور بررسی و دیاگرامهای کامل فازی رسم گردید. اثرات دما بر روی منحنی های باینودال و خطوط ارتباطی سیستم مورد مطالعه، بررسی شد. اثر گروههای انتهایی پلیمر PEGDME_{2000} نیز در توانایی تشکیل فاز مورد بررسی قرار گرفت.</p> <p>معادلات غیرخطی و تجربی مرجحاً توسعه داده شد برای برازش و پیش بینی منحنی های باینودال استفاده شده است که پارامترهای آن از برازش داده ها بصورت تابعی از دما $K(T-T_0)$ حاصل شده اند. مدل‌های ترکیب موضعی NRTL و Wilson و همچنین معادله ویریال اسمزی نیز بصورت پیوسته برای برازش و پیش بینی رفتار فازی داده های مایع- مایع بکار برده شده است.</p>	

فهرست مطالب

۱	فصل اول
۲	مقدمه
۷	۲-۱ سیستم های دوفازی آبی شامل پلیمر
۱۳	۱-۳ محلول های پلیمری
۱۳	۴-۱ علت جدایی فاز
۱۵	۵-۱ بررسی اثر پارامترهای مؤثر در تشکیل سیستم های دوفازی
۱۵	۱-۵-۱ اثر نوع نمک
۱۶	۲-۵-۱ اثر دما
۱۷	۳-۵-۱ اثر جرم مولکولی پلیمر
۱۸	۴-۵-۱ اثر pH محلول
۱۹	۵-۵-۱ اثر گروههای عاملی بر روی پلیمر
۲۰	۶-۱ توزیع بیومولکول ها
۲۰	۷-۱ مدل سازی
۲۴	۱-۷-۱ مدل های ترکیب موضعی
۲۵	۱-۱-۷-۱ سهم برهمکنش های دوربرد
۲۷	۲-۱-۷-۱ سهم برهمکنش های کوتاه برد
۳۷	۳-۱-۷-۱ سهم مشارکتی
۳۸	۸-۱ معادله استمزی ویريال
۴۰	۹-۱ معادله تجربی مرچاک
۴۱	۱۰-۱ تعادلهای مایع-مایع-جامد(LLSE)
۴۴	فصل دوم
۴۵	۱-۲ مواد مورد استفاده
۴۶	۲-۲ ابزار مورد استفاده برای رسم منحنی باینودال
۴۸	۱-۴-۲ آنالیز نمک
۴۹	۲-۴-۲ تعیین غلظت پلیمر
۵۰	۵-۲ تعیین محدوده ناحیه مایع-مایع-جامد(LLSE)
۵۱	۱-۵-۲ تعیین نوع کریستال های فاز جامد در سیستم

۵۱	-----	۲-۵-۲ بدست آوردن نقاط اشباع پلیمر ونمک در دماهای مختلف
۵۲	-----	فصل سوم
۵۳	-----	۱-۳ منحنی های باینودال
۵۷	-----	۲-۳ بررسی نتایج حاصل از منحنی های باینودال
۵۷	-----	۱-۲-۳ بررسی اثر دما بر روی منحنی های باینودال
۵۸	-----	۲-۲-۳ بررسی اثر نوع نمک بر روی منحنی باینودال
۶۲	-----	۳-۲-۳ بررسی اثر گروههای انتهائی پلیمر
۷۱	-----	۱-۳-۳ اثر دما بر روی خطوط ارتباطی
۷۳	-----	۴-۳ مدل سازی سیستم های دوفازی آبی
۷۳	-----	۱-۴-۳ مدل سازی با معادله تجربی مرچاک
۷۶	-----	۲-۲-۳ مدل سازی با معادله ویریال اسمزی
۷۹	-----	۳-۲-۳ مدل سازی بامدلهای ترکیب موضعی
۸۰	-----	۱-۳-۲-۳ مدل سازی دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین
۸۳	-----	۲-۳-۲-۳ مدل سازی پیوسته سه دماو پیش بینی در یک دما
۸۹	-----	۳-۲-۳ نتایج نقطه پلیت
۹۱	-----	۵-۳ مقایسه کارائی مدلها
۹۱	-----	۶-۳ بررسی نتایج تعادلات مایع- مایع- جامد
۹۴	-----	۷-۳ دیاگرامهای فازی کامل
۹۴	-----	۱-۷-۳ سیستم $PEGDE_{2000} (1) + Na_3PO_4 (2) + H_2O (3)$
۹۶	-----	۱-۷-۳ سیستم $PEGDE_{2000} (1) + Na_2HPO_4 (2) + H_2O (3)$
۹۸	-----	نتیجه گیری
۹۹	-----	پیشنهادات
۱۰۰	-----	منابع

فهرست شکل ها

- شکل (۱-۱): فرمول باز پلیمرهای پلی اتیلن و پلی اتیلن گلیکول دی متیل اتر ----- ۵
- شکل (۲-۱): نمودار مثلثی برای سیستم دکستران با جرم مولکولی ۷۰۰ - فیکول با جرم مولکولی ۴۰۰ - آب ----- ۸
- شکل (۳-۱): نمودار فاز مربعی سیستم دکستران ۷۰۰- فیکول ۴۰۰- آب در 23°C ----- ۹
- شکل (۴-۱): تاثیر pH بر روی منحنی باینودال سیستم PEG-PAEDS - water (0.1N KCl) در دمای $19298/15\text{ K}$ ----- ۱۹
- شکل (۵-۱): دیاگرام فاز کامل سیستم پلیمر + آب + نمک ----- ۴۲
- شکل (۱-۲) ابزار مورد استفاده در تعیین منحنی باینودال به روش نقطه ابری ----- ۴۷
- شکل (۱-۳): منحنی باینودال سیستم $\text{PEGDME}_{2000}(1) + \text{Na}_3\text{PO}_4(2) + \text{H}_2\text{O}(3)$ ----- ۵۶
- شکل (۲-۳): منحنی باینودال سیستم $\text{PEGDME}_{2000}(1) + \text{Na}_2\text{HPO}_4(2) + \text{H}_2\text{O}(3)$ ----- ۵۶
- شکل (۳-۳): منحنی اثر نوع آنیون تشکیل دهنده نمک بر روی مکان هندسی منحنی باینودال ----- ۵۹
- شکل (۴-۳): منحنی باینودال سیستم $\text{PEGDME}_{2000}(1) + \text{Na}_3\text{PO}_4(2) + \text{H}_2\text{O}(3)$ و $\text{PEG}_{2000}(1) + \text{Na}_3\text{PO}_4$ در دمای $298/15\text{ K}$ ----- ۶۳
- شکل (۵-۳): منحنی باینودال سیستم $\text{PEGDME}_{2000}(1) + \text{Na}_2\text{HPO}_4(2) + \text{H}_2\text{O}(3)$ و $\text{PEG}_{2000}(1) + \text{Na}$ در دمای $298/15\text{ K}$ ----- ۶۴
- شکل (۶-۳): نتایج خطوط ارتباطی سیستم $\text{PEGDE2000}(1) + \text{Na}_3\text{PO}_4(2) + \text{H}_2\text{O}(3)$ در دمای $298/15\text{ K}$ ----- ۶۷
- شکل (۷-۳): نتایج خطوط ارتباطی سیستم $\text{PEGDE2000}(1) + \text{Na}_3\text{PO}_4(2) + \text{H}_2\text{O}(3)$ در دمای $308/15\text{ K}$ ----- ۶۷
- شکل (۸-۳): نتایج خطوط ارتباطی سیستم $\text{PEGDE2000}(1) + \text{Na}_3\text{PO}_4(2) + \text{H}_2\text{O}(3)$ در دمای $313/15\text{ K}$ ----- ۶۸
- شکل (۹-۳): نتایج خطوط ارتباطی سیستم $\text{PEGDE2000}(1) + \text{Na}_3\text{PO}_4(2) + \text{H}_2\text{O}(3)$ در دمای $318/15\text{ K}$ ----- ۶۸
- شکل (۱۰-۳): نتایج خطوط ارتباطی سیستم $\text{PEGDE2000}(1) + \text{Na}_2\text{HPO}_4(2) + \text{H}_2\text{O}(3)$ در دمای $298/15\text{ K}$ ----- ۶۹
- شکل (۱۱-۳): نتایج خطوط ارتباطی سیستم $\text{PEGDE2000}(1) + \text{Na}_2\text{HPO}_4(2) + \text{H}_2\text{O}(3)$ در دمای $308/15\text{ K}$ ----- ۶۹
- شکل (۱۲-۳): نتایج خطوط ارتباطی سیستم $\text{PEGDE2000}(1) + \text{Na}_2\text{HPO}_4(2) + \text{H}_2\text{O}(3)$ در دمای $313/15\text{ K}$ ----- ۷۰
- شکل (۱۳-۳): نتایج خطوط ارتباطی سیستم $\text{PEGDE2000}(1) + \text{Na}_2\text{HPO}_4(2) + \text{H}_2\text{O}(3)$ در دمای $318/15\text{ K}$ ----- ۷۰

- شکل (۳-۱۴): اثر دما بر روی شیب و طول خطوط ارتباطی در سیستم $\text{PEGDE}_{2000} (1) + \text{Na}_3\text{PO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O}$ ----- ۷۱ (3)
- شکل (۳-۱۵): اثر دما بر روی شیب و طول خطوط ارتباطی در سیستم $\text{PEGDE}_{2000} (1) + \text{Na}_2\text{HPO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O}$ ----- ۷۲ (3)
- شکل (۳-۱۵): برازش منحنی باینودال سیستم $\text{PEGDE}_{2000} (1) + \text{Na}_3\text{PO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O} (3)$ با مدل مرجاک در ۳ دمای (۲۹۸/۱۵، ۳۰۸/۱۵، ۳۱۸/۱۵) و پیش بینی در دمای ۳۱۳/۱۵ کلوین ----- ۷۵
- شکل (۳-۱۶): برازش منحنی باینودال سیستم $\text{PEGDE}_{2000} (1) + \text{Na}_2\text{HPO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O} (3)$ با مدل مرجاک در ۳ دمای (۲۹۸/۱۵، ۳۰۸/۱۵، ۳۱۸/۱۵) و پیش بینی در دمای ۳۱۳/۱۵ کلوین ----- ۷۵
- شکل (۳-۱۷): برازش خطوط ارتباطی سیستم $\text{PEGDE}_{2000} (1) + \text{Na}_3\text{PO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O} (3)$ با مدل ویریال اسمزی در دمای $T = 308/15 \text{ K}$ ----- ۷۷
- شکل (۳-۱۸): برازش خطوط ارتباطی سیستم $\text{PEGDE}_{2000} (1) + \text{Na}_3\text{PO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O} (3)$ با مدل ویریال اسمزی در دمای $T = 313/15 \text{ K}$ ----- ۷۸
- شکل (۳-۱۹): برازش خطوط ارتباطی سیستم $\text{PEGDE}_{2000} (1) + \text{Na}_2\text{HPO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O} (3)$ با مدل ویریال اسمزی در دمای $T = 308/15 \text{ K}$ ----- ۷۸
- شکل (۳-۲۰): برازش خطوط ارتباطی سیستم $\text{PEGDE}_{2000} (1) + \text{Na}_2\text{HPO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O} (3)$ با مدل ویریال اسمزی در دمای $T = 313/15 \text{ K}$ ----- ۷۹
- شکل (۳-۲۱): برازش خطوط ارتباطی سیستم $\text{PEGDE}_{2000} (1) + \text{Na}_3\text{PO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O} (3)$ با مدل M-NRTL در دمای ۲۹۸/۱۵K ----- ۸۱
- شکل (۳-۲۲): برازش خطوط ارتباطی سیستم $\text{PEGDE}_{2000} (1) + \text{Na}_3\text{PO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O} (3)$ با مدل M-Wilson در دمای ۲۹۸/۱۵K ----- ۸۲
- شکل (۳-۲۳): برازش خطوط ارتباطی سیستم $\text{PEGDE}_{2000} (1) + \text{Na}_2\text{HPO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O} (3)$ با مدل M-NRTL در دمای ۲۹۸/۱۵K ----- ۸۲
- شکل (۳-۲۴): برازش خطوط ارتباطی سیستم $\text{PEGDE}_{2000} (1) + \text{Na}_2\text{HPO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O} (3)$ با مدل M-Wilson در دمای ۲۹۸/۱۵K ----- ۸۳
- شکل (۳-۲۵): برازش خطوط ارتباطی سیستم $\text{PEGDE}_{2000} (1) + \text{Na}_3\text{PO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O} (3)$ با مدل M-NRTL بصورت پیوسته و تابعی از دما در دمای ۳۰۸/۱۵K ----- ۸۴
- شکل (۳-۲۶): پیش بینی خطوط ارتباطی سیستم $\text{PEGDE}_{2000} (1) + \text{Na}_3\text{PO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O} (3)$ با مدل M-NRTL در دمای ۳۱۳/۱۵K ----- ۸۵
- شکل (۳-۲۹): برازش خطوط ارتباطی سیستم $\text{PEGDE}_{2000} (1) + \text{Na}_2\text{HPO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O} (3)$ با مدل M-NRTL بصورت پیوسته و تابعی از دما در دمای ۳۰۸/۱۵K ----- ۸۵
- شکل (۳-۳۰): پیش بینی خطوط ارتباطی سیستم $\text{PEGDE}_{2000} (1) + \text{Na}_2\text{HPO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O} (3)$ با مدل M-NRTL در دمای ۳۱۳/۱۵K ----- ۸۶

- شکل (۳-۲۷): برازش خطوط ارتباطی سیستم $\text{PEGDE}_{2000} (1) + \text{Na}_3\text{PO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O} (3)$ با مدل M-Wilson بصورت پیوسته و تابعی از دما در دمای ۳۰۸/۱۵K ----- ۸۷
- شکل (۳-۲۸): پیش بینی خطوط ارتباطی سیستم $\text{PEGDE}_{2000} (1) + \text{Na}_3\text{PO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O} (3)$ با مدل M-Wilson در دمای ۳۱۳/۱۵K ----- ۸۷
- شکل (۳-۳۱): برازش خطوط ارتباطی سیستم $\text{PEGDE}_{2000} (1) + \text{Na}_2\text{HPO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O} (3)$ با مدل M-Wilson بصورت پیوسته و تابعی از دما در دمای ۳۰۸/۱۵K ----- ۸۸
- شکل (۳-۳۲): پیش بینی خطوط ارتباطی سیستم $\text{PEGDE}_{2000} (1) + \text{Na}_2\text{HPO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O} (3)$ با مدل M-Wilson بصورت پیوسته و تابعی از دما در دمای ۳۱۳/۱۵K ----- ۸۸
- شکل (۳-۳۳): برون یابی نقاط پلیت برای سیستم $\text{PEGDE}_{2000} (1) + \text{Na}_3\text{PO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O} (3)$ در دمای ۲۹۸/۱۵K ----- ۹۰
- شکل (۳-۳۴): برون یابی نقاط پلیت برای سیستم $\text{PEGDE}_{2000} (1) + \text{Na}_2\text{HPO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O} (3)$ در دمای ۲۹۸/۱۵K ----- ۹۰
- شکل (۳-۳۵): طیف XRD برای کریستالهای حاصل از سیستم $\text{PEGDE}_{2000} (1) + \text{Na}_3\text{PO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O} (3)$ در دمای ۲۹۸/۱۵K و ۳۱۸/۱۵K ----- ۹۲
- شکل (۳-۳۶): طیف XRD برای کریستالهای حاصل از سیستم $\text{PEGDE}_{2000} (1) + \text{Na}_2\text{HPO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O} (3)$ در دمای ۲۹۸/۱۵ K ----- ۹۲
- شکل (۳-۳۷): کارت شماره ۰۱-۰۹۵۷ ----- ۹۳
- شکل (۳-۳۸): کارت شماره ۱۱-۰۳۷۱ ----- ۹۳
- شکل (۳-۳۹): دیاگرام فازی کامل برای سیستم $\text{PEGDE}_{2000} (1) + \text{Na}_3\text{PO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O} (3)$ در دمای ۲۹۸/۱۵ K ----- ۹۵
- شکل (۳-۴۰): دیاگرام فازی کامل برای سیستم $\text{PEGDE}_{2000} (1) + \text{Na}_3\text{PO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O} (3)$ در دمای ۳۱۸/۱۵ K ----- ۹۶
- شکل (۳-۴۱): دیاگرام فازی کامل برای سیستم $\text{PEGDE}_{2000} (1) + \text{Na}_2\text{HPO}_4 (2) + \text{H}_2\text{O} (3)$ در دمای ۲۹۸/۱۵ K ----- ۹۷

فهرست جدول ها

- جدول (۱-۲): مواد مورد استفاده در این کار پژوهشی ----- ۴۵
- جدول (۲-۲): پارامترهای معادله (۱-۲) در دمای ۲۹۸/۱۵ K ----- ۵۰
- جدول (۱-۳): داده های باینودال سیستم پلیمر (۱) + نمک (۲) + آب (۳) در ۴ دما ----- ۵۴
- جدول (۲-۳): داده های باینودال سیستم پلیمر (۱) + نمک (۲) + آب (۳) در ۴ دما ----- ۵۵
- جدول (۳-۳): داده های باینودال برای پلیمر (۱) + نمک (۲) + آب (۳) در دمای ۲۹۸/۱۵ K ----- ۵۵
- جدول (۴-۳): انرژی آزاد گیبس آب پوشی (ΔG_{hyd}) برخی ازیونها ----- ۶۲
- جدول (۶-۳): داده های تعادل فاز مایع-مایع سیستم $PEGDE_{2000} (1) + Na_3PO_4 (2) + H_2O (3)$ ----- ۶۵
- جدول (۶-۳): داده های تعادل فاز مایع-مایع سیستم $PEGDE_{2000} (1) + Na_2HPO_4 (2) + H_2O (3)$ ----- ۶۶
- جدول (۷-۳): انحراف استاندارد و پارامترهای معادله مرجاک برای سیستم $PEGDE_{2000} (1) + Na_3PO_4 (2) + H_2O (3)$ ----- ۷۴
- جدول (۸-۳): انحراف استاندارد و پارامترهای معادله مرجاک برای سیستم $PEGDE_{2000} (1) + Na_2HPO_4 (2) + H_2O (3)$ ----- ۷۴
- جدول (۹-۳): انحراف استاندارد و پارامترهای معادله ویربال اسمزی بصورت تابعی از دما برای سیستم پلیمر (۱) + نمک (۲) + آب (۳) ----- ۷۷
- جدول (۱۰-۳): پارامترهای مربوطه به برازش داده های مایع-بخار و مایع-مایع در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین برای سیستم $PEGDE_{2000} (1) + Na_3PO_4 (2) + H_2O (3)$ ----- ۸۰
- جدول (۱۱-۳): پارامترهای مربوطه به برازش داده های مایع-بخار و مایع-مایع در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین برای سیستم $PEGDE_{2000} (1) + Na_2HPO_4 (2) + H_2O (3)$ ----- ۸۱
- جدول (۱۲-۳): پارامترهای مربوطه به برازش پیوسته داده های مایع-مایع بامدل های مختلف برای سیستم $PEGDE_{2000} (1) + Na_3PO_4 (2) + H_2O (3)$ ----- ۸۴
- جدول (۱۳-۳): پارامترهای مربوطه به برازش پیوسته داده های مایع-مایع بامدل های مختلف برای سیستم $PEGDE_{2000} (1) + Na_2HPO_4 (2) + H_2O (3)$ ----- ۸۶
- جدول (۱۴-۳): پارامترهای نقاط پلیت برای سیستم $PEGDE_{2000} (1) + Na_3PO_4 (2) + H_2O (3)$ ----- ۸۹
- جدول (۱۵-۳): پارامترهای نقاط پلیت برای سیستم $PEGDE_{2000} (1) + Na_2HPO_4 (2) + H_2O (3)$ ----- ۸۹
- جدول (۱۶-۳): داده های مایع-مایع جامد سیستم $PEGDE_{2000} (1) + Na_3PO_4 (2) + H_2O (3)$ ----- ۹۵

فصل اول

مقدمه

و

بررسی منابع

مقدمه

فرآیندهای جداسازی در صنایع مختلف شیمیایی، دارویی و غذایی بکاربرده می شوند. روشهای قدیمی بر پایه استخراج مایع-مایع با استفاده از یک حلال آلی و آب بعنوان دوفاز امتزاج ناپذیر برای جداسازی وخالص سازی مولکولها بکار می رود. برای چنین سیستم هائی می توان به معایب زیر اشاره کرد:

- سمی و مضر بودن حلال های آلی بکاربرده شده برای انسان و محیط زیست

- آتشگیر بودن حلال های آلی

جایگزین مناسب برای این سیستم ها، سیستم های دوفازی آبی¹ (ATPS) می باشند. یک سیستم دوفازی آبی متشکل از دو پلیمر (مثل پلی اتیلن گلیکول² (PEG) و دکستران³ (DEX)) و یا شامل یک نمک و یک پلیمر (مثل فسفات سدیم Na_3PO_4 و پلی اتیلن گلیکول) بوده که پس از تشکیل دو فاز یکی از فازها از یکی از پلیمرها غنی می شود و فاز دیگر از پلیمر دیگر یا نمک غنی خواهد شد.

¹ Aqueous two-phase systems (ATPSs)

² Poly-ethylene glycol

³ Dextran

پلیمرهای مورد استفاده در سیستمهای دوفازی باید غیر سمی، غیر مخرب برای طبیعت و فاقد اثرات تقلیبی باشد. لذا پلیمرهایی نظیر PEG، PPG، PVP و دکستران برای تشکیل این سیستمها بکار برده می شوند [۱].

از مزایای این سیستم های توان به موارد زیر اشاره کرد:

- بیشتر مواد تشکیل دهنده فاز در این سیستمها آب است که در حدود (۷۵ تا ۹۰٪) می باشد.
- اجزاء تشکیل دهنده فاز نسبت به مواد بیولوژیکی بی اثر است و حتی پلیمرها باعث پایداری مواد بیولوژیکی می شوند.
- جداسازی، سریع و انتخابی است.
- به راحتی میتوان آن را به مقیاسهای بالا تعمیم داد، که استفاده صنعتی از این سیستمها را ممکن می سازد.
- جداسازی را میتوان در دمای اتاق انجام داد.
- مواد تشکیل دهنده فاز غیر سمی و اشتعال ناپذیرند.
- این سیستمها را میتوان جهت جداسازی یک ماده دلخواه طراحی نمود.
- بازده بالا
- تهیه سیستمهای دوفازی آبی بسیار راحت است، معمولاً شامل تهیه محلولهای مادر از همه اجزاء فاز می باشد که در مقادیر مناسب با هم مخلوط می شوند.
- از سایر روشهای جداسازی اقتصادی تر است [۲، ۳].

هرکدام از سیستم های پلیمر- پلیمر و پلیمر- نمک نسبت بهم دیگر مزایا و معایبی دارند. سیستم های پلیمر- نمک بدلیل داشتن ویسکوزیته پایین، زمان به تعادل رسیدن کوتاه و هزینه اندک از اهمیت بیشتری برخوردارند. اما سیستم های پلیمر- پلیمر می توان بر اساس موادی که استخراج می شوند با قرار دادن گروههای مختلف بر روی مولکولهای پلیمر سازگار کرده و راندمان استخراج را افزایش داد.

سیستم های دوفازی آبی برای جداسازی وخالص سازی بسیاری از مواد در صنایع شیمیایی، دارویی، غذایی و موارد بیولوژیکی بکاربرد. این سیستمها برای اولین بار توسط بیجرینک^۱ در سال

^۱ Beijerinck

۱۸۹۶ از اختلاط مقادیر مناسبی آب، آگار و ژلاتین مشاهده شد. که تشکیل یک مخلوط کدر می دهند که بعد از مدتی دوفاز آبی امتزاج ناپذیر حاصل می شود [۴]. چندی بعد آلبرتسون با استفاده از این سیستم ها اقدام به جداسازی مواد بیولوژیکی از قبیل ذرات سلولی و پروتئین ها، میکروارگانسیم ها، ویروس ها، کلروپلاست ها، میتوکندری ها، پروتئین ها، اسیدهای نوکلئیک و لیپیدها نمود [۴].

سیستم های دو فازی آبی پلیمر- نمک اولین بار در سال ۱۹۵۰ توسط آلبرتسون مشاهده شده بود. آلبرتسون مشاهده کرد که پتانسیل الکتریکی بین فازها گر چه کمیت کوچکی است، اما تاثیر زیادی روی تفکیک می گذارد [به نقل از ۵، ۶]. از طرفی تغییرات کم در ترکیب یونی باعث تغییرات زیاد در تفکیک پروتئین می شود. بوچر^۱ و هینی^۲ [به نقل از ۲] دریافتند که برای محلولهای پلی اتیلن گلیکول (PEG) افزایش برخی نمکهای معدنی (سولفات و کربنات) از افزودن بقیه نمکها در کاهش غلظت بحرانی منحنی نقطه ابری موثرترند. آنایاماتا و گورد (۱۹۸۷) دریافتند که نمکهای معدنی به طور چشمگیری نقطه ابری PEG را در دماهای بالا کاهش می دهند [به نقل از ۲]. اوکازاکی [۷] در سال ۱۹۶۴ سیستم (PEG) و دکستران را برای تخلیص DNA از عصاره باکتری مورد استفاده قرارداد. به دلیل سازگاری مواد بیولوژیکی با اجزاء تشکیل دهنده سیستم های دو فازی آبی استفاده از این نوع سیستمها روش مناسبی برای استخراج، جداسازی وخالص سازی آنها می باشد [۸]. کرونر^۳ و همکارانش [۹] و تجرنلد^۴ و همکارانش [۱۰] نیز فرآیند خالص سازی به این روش را در مقیاس صنعتی طراحی کردند. طی ۲۵ سال گذشته در منابع علمی، موارد کاربرد این سیستمها در خالص سازی پروتئینها در مقیاس صنعتی بسیار مورد بحث و بررسی قرار گرفته است [۹]. سیستم های دو فازی PEG - نمک در مقیاس انبوه جهت جداسازی پروتئینها بکار رفته اند. این سیستم ها به علت اندازه بزرگ قطرات، اختلاف زیاد بین دانسیته فازها، ویسکوزیته پایین تر قیمت کمتر و نهایتاً جداسازی سریعتر از سیستمهای PEG- دکستران (DEX) کاربرد گسترده تری یافته اند [۳].

در ابتدا سیستمهای PEG - نمک های فسفات به دلیل محدوده وسیع pH و نیز توانایی نمک های فسفات در ایجاد سیستمهای دو فازی آبی بیشترین کاربرد را داشت. پس از آن، سیستمهای حاوی نمکهای سترات جهت کاهش اثرات زیست محیطی ابداع شدند. چون سترات زیست تخریب پذیر است، از این رو، ورود آن به طبیعت از طریق پسابهای صنعتی نسبت به فسفات آلودگی زیست محیطی زیادی را ایجاد نمی کند (PEG از فاز بالا به خوبی بازیافت و دوباره وارد سیستم

^۱- Bucher

^۲- Hiny

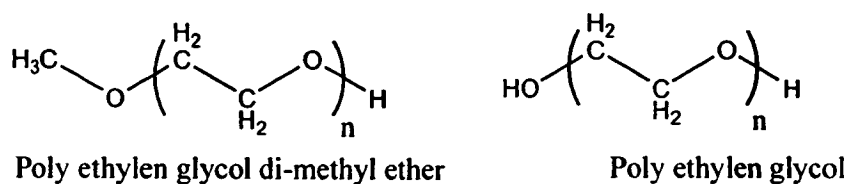
^۳- Kroner

^۴- Tjermeld

می شود) [۳]. علاوه بر این، سیستم‌های دوفازی الکل - نمک هم قابل توجه هستند. سیستم‌های الکل - نمک - آب نیز مانند سیستم‌های دوفازی آبی شامل پلیمر به دو فاز مجزا و امتزاج ناپذیر تبدیل می‌شوند. این سیستم‌ها دارای کاربردهای متنوعی هستند که از آنها استخراج مایعات بویژه اسیدهای آلی والکل‌ها، حذف ترکیبات آلی از آب در فرآیندهای تصفیه آب، تبلور استخراجی نمک‌ها و بازیابی نمک‌های بکار رفته در سیستم‌های دوفازی آبی را می‌توان نام برد [۱۱]. در سال ۱۹۹۱ کولا و همکارانش راه‌های بازیافت فسفات که باعث آلودگی محیط زیست می‌باشد را بررسی نمودند. کولا و همکارانش از سیستم‌های الکل - نمک - آب برای جداسازی نمک‌ها از سیستم‌های دوفازی آبی شامل پلیمر استفاده کردند [۲].

مطالعات ترمودینامیکی بر روی سیستم‌های دوفازی آبی پلیمر - پلیمر توسط آلبرتسون [۳] و زاسلاوسکی [۱۲] گزارش شده است. همچنین تعادلات ترمودینامیکی سیستم‌های آبی پلیمر - نمک نیز مورد توجه بوده و بطور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است. گروه زعفرانی مطالعات ترمودینامیکی گسترده‌ای را بر روی PEG و PPG و PVP با نمک‌های مختلف معدنی و آلی انجام داده و پارامترهای مختلف موثر در تشکیل سیستم دوفازی را مطالعه کرده اند [۱۳-۱۹]. میشیما و همکاران [۲۰] داده‌های تعادل مایع - مایع سیستم آبی PEG را در حضور K_2HPO_4 در دماهای مختلف بررسی نمودند. تاناپالان و همکاران نیز سیستم اثر دما را در سیستم دوفازی تری آمونیوم سترات را در حضور PEG6000 بررسی کرده اند [۲۱].

پلیمری جدیدی که در این کار پژوهشی استفاده شده است با ساختاری شبیه PEG به نام پلی اتیلن گلیکول دی متیل اتر^۱ (PEGDME) که محلول در آب بوده و فقط در گروه‌های انتهایی با PEG تفاوت دارد (شکل ۱).



شکل (۱-۱): فرمول باز پلیمرهای پلی اتیلن و پلی اتیلن گلیکول دی متیل اتر

^۱ poly ethylene glycol di-methyl ether

اخیرا زعفرانی و نیکجو رفتار فازی این پلیمر را با نمک های سولفات سدیم [۲۲] و کربنات سدیم [۲۳] بررسی کرده اند. بررسی های کتابخانه ای نشان می دهد که بجز موارد بالا مطالعات دیگری در زمینه تعادلات مایع-مایع بر روی این پلیمر انجام نگرفته است.

در این کار پژوهشی منحنی باینودال و خطوط ارتباطی سیستم های سه تایی $PEGDME_{2000} + Na_3PO_4 + H_2O$ و $PEGDME_{2000} + Na_2HPO_4 + H_2O$ در دماهای ۲۹۸/۱۵، ۳۰۸/۱۵، ۳۱۳/۱۵، ۳۱۸/۱۵ کلوین مطالعه شده است. همچنین منحنی های باینوال با «معادله مرچاک»^۱ [۲۴] برازش شده است. داده های تجربی تعادلات فازی «معادله ویربال اسمزی»^۲ [۲۵]، و «مدل اصلاح شده NRTL»^۳ [۲۶]، «مدل اصلاح شده Wilson» [۲۷] برازش شده است. همچنین اثر دما، نوع نمک و اثر گروه های انتهایی بر روی پلیمر مورد مطالعه و بررسی فرار گرفته است.

۱-۱ اهمیت مطالعه تعادل فازی

محیط اطراف ما مملو از مخلوط هایی است که روزانه با آنها سروکار داریم. هوایی که تنفس می کنیم، غذایی که می خوریم و یا حتی خونی که در رگهای ما جریان دارد همه نمونه هایی از مخلوط اند. بادقیق تر شدن در محیط اطراف درمی یابیم که زندگی ما در ارتباط تنگاتنگ با موادی است که خود آنها نیز از مواد دیگر آنها نه بصورت همگن تشکیل یافته است. وجود فازهای متفاوت که در ارتباط باهم هستند امکان تبادل مواد بین فازها را فراهم می آورد. مثل انتقال اکسیژن از هوا به داخل خون. پدیده انتقال میان فازها نه تنها در زندگی روزمره بلکه در صنعت، فیزیولوژی و... رخ می دهد و برای جداسازی و خالص مواد از آن استفاده می شود. هنگامی که دو فاز در تماس اند تمایل دارند اجزایشان را مبادله کنند تا زمانی که ترکیب هر فاز ثابت شود که در این حال می گوئیم تعادل حاصل شده است. ترکیب تعادلی فازها باهم متفاوت بوده و تابع عوامل مختلفی از جمله دما، فشار، ماهیت و غلظت مواد شیمیایی شرکت کننده در تعادل دارد. ترمودینامیک تعادل فاز، روابط میان خواص مختلف را بررسی کرده و قوانین حاکم بر آنها را شناسایی می کند. بررسی ترمودینامیکی تعادلهای فازی بدلیل اهمیت آنها در صنعت مثل استخراج، خالص سازی، تقطیر و جذب سطحی و... و یا در صنایع دارویی در

¹ Merchuk equation

² Osmotic virial equation

³ NRTL

خالص سازی و جداسازی آنزیم ها، پروتئین ها و اندامکهای سلولی و یا در صنایع دیگر مورد توجه می باشد.

۲-۱ سیستم های دوفازی آبی شامل پلیمر

سیستم های دوفازی آبی، متشکل از دوفاز آبی امتزاج ناپذیر بوده، که از اختلاط دو ماده قابل حل در آب اما ناسازگار^۱ باهم بوجود می آیند. چنین سیستم هایی همان طور که قبلا مطرح شد به دو طریق قابل تهیه هستند:

۱. اختلاط محلول های آبی دوپلیمر معین (مثل پلی اتیلن گلیکول و دکستران) که در بالاتر از یک غلظت مشخص سیستم دوفازی تشکیل می دهند؛ علاوه بر این سیستم های دوفازی که در آنها پلی الکترولیت ها [۲۸] و کوپلیمرها [۲۹] نیز در تشکیل سیستم دوفازی شرکت کرده اند نیز گزارش شده است.
۲. اختلاط محلول های آبی یک پلیمر (مانند پلی اتیلن گلیکول) و یک جزء با وزن مولکولی کم (مانند تری سدیم فسفات). با احتساب آب بعنوان حلال در هر دو فاز، یک فاز غنی از پلیمر و فاز دیگر غنی از پلیمر دیگر (یا نمک) می باشد. فاز غنی از پلیمر بدلیل داشتن دانسیته کمتر در بالا و فاز غنی از نمک در پائین قرار می گیرد.

به طور کلی برای ساختن یک سیستم فازی مناسب برای جداسازی، فاکتورهای زیر را باید مد نظر داشت [۳۰]:

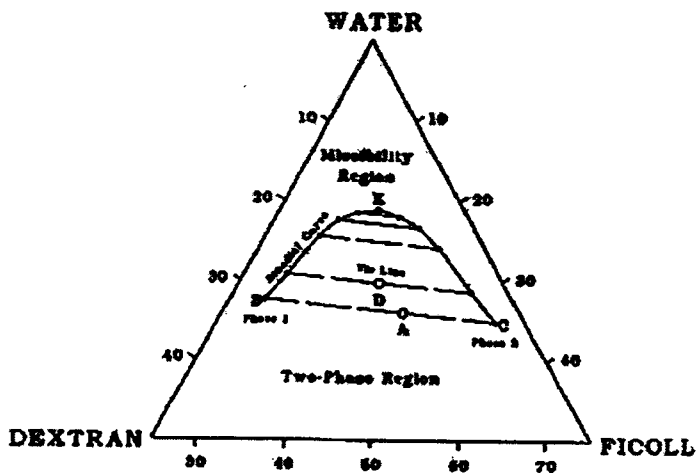
۱. انتخاب نوع، غلظت و وزن مولکولی پلیمر
۲. انتخاب نمک و غلظت آن
۳. اصلاح شیمیایی یکی از پلیمرها با پیوند زدن گروههای مختلف بر روی آن
۴. تنظیم PH
۵. اختلاف پتانسیل الکتریکی بین فاز
۶. کشش سطحی
۷. قدرت یونی
۸. دما

^۱ incompatible

۹. خصوصیت بیومولکولی که می‌خواهیم جدا کنیم از نظر آب‌گریزی-اندازه مولکولی- و صورتبندی مولکولی باید بررسی شود [۳۰].

۳-۱ نمودار فاز

همانطوری که قبلاً گفته شد از اختلاط محلول آبی دو پلیمر که از نظر شیمیایی بایکدیگر متفاوت هستند و یا از اختلاط یک پلیمر با یک نمک در یک محدوده غلظتی مشخص از هر دو جزء، یک سیستم دو فازی آبی تشکیل می‌شود. ترکیب اجزاء سیستم‌های دو فازی آبی با یک دیاگرام فاز مثلثی به صورت یک مثلث متساوی‌الاضلاع که نمونه‌ای از آن در شکل (۱-۲) آورده شده است، مشخص می‌شود. در این دیاگرام پلیمر، فیکول و دکستران، و حلال، آب، در رئوس مثلث نشان داده می‌شوند: نقاط درونی سطح مثلث مخلوط‌هایی از اجزاء ترکیبی سه‌گانه هستند. درصد هر یک از اجزاء ترکیبی در یک مخلوط در امتداد خط عمود بر ضلع مقابل به رأس متناظر خوانده می‌شود. مجموع مختصات هر نقطه روی دیاگرام همیشه ۱۰۰٪ می‌باشد. معمولاً، ترکیب اجزاء بر حسب درصد وزنی بیان می‌شود؛ ولی، هر واحد غلظتی دیگر نیز ممکن است به کار رود [۱۲]. همچنین ممکن است فقط ترکیب پلیمر و نمک (یا پلیمر) در نمودار مربعی بر حسب درصد وزنی نشان داده شود (شکل ۱-۳).



شکل (۱-۲): نمودار مثلثی برای سیستم دکستران با جرم مولکولی ۷۰۰- فیکول با جرم مولکولی ۴۰۰- آب