

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فنی و مهندسی  
گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

**عنوان پایان نامه**

**بررسی ترمودینامیکی و تعادلی سیستم دو فازی آبی شامل**

**پلی پروپیلن گلایکول ۷۲۵ و نمک**

استاد راهنما:

دکتر فرشاد رحیم پور

نگارش:

محمد کاظم شهبازی نسب

شهریور ۱۳۸۸

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و  
نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه  
متعلق به دانشگاه رازی است.

تقدیم به

## پدر و مادر عزیزم

آنانکه وجودم، پیشرفتم و موفقیت‌هایم مرهون زحمات

بی‌دریغشان است.

## به نام خدا

به لطف و یاری خداوند که همیشه یاریگر بندگانش می باشد، این پایان نامه به سرانجام رسید. در این مسیر، راهنمای استاد بزرگوار جناب آقای دکتر فرشاد رحیم پور، همیشه یاری رسان اینجانب بوده و با تکیه بر دانش و حکم ایشان، انجام این پروژه میسر شد. لذا بر خود لازم می دانم نهایت سپاس و قدردانی را از ایشان به عمل آورم و موفقیت هایم در این زمینه را بایستی نتیجه لطف و ارشاد ایشان دانست. همچنین وظیفه خود می دانم از کمک، همراهی و مساعدت خانم مهندس متولی در تمام مراحل این پروژه که انجام سریع آن بدون یاری ایشان امکان پذیر نبود، تشکر و قدردانی نمایم و خداوند منان را از مرحمت چنین همراهی سپاس می گویم.

محمد کاظم شهبازی نسب

مهرماه ۸۸

## چکیده

داده‌های تعادلی مایع-مایع (LLE) برای سیستم‌های دو فاز آبی پلیمر-نمک شامل نمک‌های تری‌سدیم‌سیترات، پتاسیم‌هیدروژن فسفات و منیزیم‌سولفات در pHهای مختلف و در دمای ثابت  $25^{\circ}\text{C}$  به دست آمدند. در هر سه سیستم از پلی‌پروپیلن گلايکول با جرم ملکولی ۷۲۵ گرم به عنوان پلیمر استفاده شد. داده‌های تعادلی که شامل داده‌های باینودال و خطوط رابط می‌باشد برای سیستم دو فاز آبی حاوی نمک تری‌سدیم‌سیترات در pHهای ۸/۲۲، ۷/۰۵، ۶/۳۸، ۵/۵، ۴/۸۱ و ۳/۸۱، برای سیستم دو فاز آبی حاوی نمک پتاسیم‌هیدروژن فسفات در pHهای ۹/۵، ۸/۴، ۷/۳، ۶/۳۵، ۵/۳، ۴/۵۴ و ۳/۴۵، برای سیستم دو فاز آبی حاوی نمک منیزیم‌سولفات در pHهای ۵/۵۶، ۴/۰۵، ۳ و ۲/۴۳ حاصل شدند. منحنی‌های استاندارد کندانسومتر و رفراکتومتر مربوط به محلول‌های شامل نمک‌های نامبرده در دمای ثابت  $25^{\circ}\text{C}$  رسم و ارائه شدند. منحنی باینودال و خطوط رابط تجربی برای سه سیستم تحت بررسی در pHهای فوق رسم شدند. با استفاده از معادله سه پارامتری Merchuk داده‌های باینودال تجربی، بازتولید شدند که ضرائب این معادله با کمک رگرسیون خطی و داده‌های آزمایشگاهی موجود در هر کدام از pHهای تحت مطالعه محاسبه و ارائه شدند. منحنی‌های باینودال مدل شده برای هر کدام از سیستم‌های فوق رسم شدند که با منحنی باینودال تجربی تطابق قابل قبولی دارند. با توجه به شکل‌های رسم شده تاثیر pH بر گسترش محدوده جداسازی و جابجایی و شیب خطوط رابط، بررسی شدند. همچنین با مقایسه نتایج مربوط به هر کدام از نمک‌ها، تاثیر نوع نمک بر خواص تعادلی سیستم‌های دو فاز آبی نیز مطالعه شد.

## فهرست مطالب

| صفحه  | عنوان   |
|---|---|
| <b>فصل اول: سیستم‌های دو فازی آبی</b>         |   |
| ۱۸  | ۱-۱- تشریح سیستم‌های دو فازی آبی (ATPS)         |
| ۲۳  | ۲-۱- منحنی فازی                                 |
| ۲۸  | ۳-۱- چند نمونه از تحقیقات انجام شده در گذشته    |
| <b>فصل دوم: تحقیقات و داده‌های آزمایشگاهی</b> |   |
| ۳۲  | ۱-۲- تعریف پروژه و مواد مورد استفاده            |
| ۳۳  | ۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده                    |
| ۳۴  | ۳-۲- داده‌های باینودال                          |
| ۳۴  | ۱-۳-۲- روش کار                                  |
| ۳۶  | ۲-۳-۲- داده‌های تجربی                           |
| ۴۲  | ۴-۲- داده‌ها و منحنی استاندارد کندانکتومتر      |
| ۴۲  | ۱-۴-۲- روش کار                                  |
| ۴۳  | ۲-۴-۲- داده‌های تجربی و منحنی استاندارد         |
| ۴۹  | ۵-۲- داده‌ها و منحنی استاندارد رفرکتومتر        |
| ۴۹  | ۱-۵-۲- روش کار                                  |
| ۵۰  | ۲-۵-۲- داده‌های تجربی و منحنی استاندارد         |
| ۵۶  | ۶-۲- ساخت محلول‌های خوراک برای خطوط رابط        |
| ۵۶  | ۱-۶-۲- روش کار                                  |
| ۵۷  | ۷-۲- جداسازی فازها                              |
| ۵۷  | ۱-۷-۲- روش کار                                  |
| ۵۷  | ۲-۷-۲- حجم تعادلی فازهای بالا و پائین           |
| ۵۹  | ۸-۲- داده‌های کندانکتومتر و غلظت‌های تعادلی نمک |

|         |   |
|---------|---|
| ۵۹..... | ۲-۸-۱- روش کار                                    |
| ۵۹..... | ۲-۸-۲- داده‌های تجربی                             |
| ۶۳..... | ۲-۹-۱- داده‌های رفرکتومتر و غلظت‌های تعادلی پلیمر |
| ۶۳..... | ۲-۹-۲- روش کار                                    |
| ۶۳..... | ۲-۹-۲- داده‌های تجربی                             |

### فصل سوم: رسم، تحلیل و مدلسازی نتایج تجربی

|          |  |
|----------|--|
| ۷۱.....  | ۳-۱- رسم، تحلیل و مدلسازی منحنی‌های باینودال                 |
| ۷۲.....  | ۳-۱-۱- سیستم دوفازی آبی حاوی نمک تری‌سدیم‌سیترات             |
| ۷۳.....  | ۳-۱-۱-۱- مدلسازی منحنی‌های باینودال                          |
| ۷۴.....  | ۳-۱-۱-۲- رسم و تحلیل منحنی‌های باینودال                      |
| ۸۰.....  | ۳-۱-۲- سیستم دوفازی آبی حاوی نمک پتاسیم‌هیدروژن فسفات        |
| ۸۰.....  | ۳-۱-۲-۱- مدلسازی منحنی‌های باینودال                          |
| ۸۱.....  | ۳-۱-۲-۲- رسم و تحلیل منحنی‌های باینودال                      |
| ۸۸.....  | ۳-۱-۳- سیستم دوفازی آبی حاوی نمک منیزیم‌سولفات               |
| ۸۸.....  | ۳-۱-۳-۱- مدلسازی منحنی‌های باینودال                          |
| ۸۹.....  | ۳-۱-۳-۲- رسم و تحلیل منحنی‌های باینودال                      |
| ۹۴.....  | ۳-۲- رسم و تحلیل داده‌های خطوط رابط                          |
| ۹۵.....  | ۳-۲-۱- سیستم تعادلی دوفازی آبی حاوی نمک تری‌سدیم‌سیترات      |
| ۹۹.....  | ۳-۲-۲- سیستم تعادلی دوفازی آبی حاوی نمک پتاسیم‌هیدروژن فسفات |
| ۱۰۴..... | ۳-۲-۳- سیستم تعادلی دوفازی آبی حاوی نمک منیزیم‌سولفات        |
| ۱۰۹..... | ۳-۳- بررسی و مقایسه تاثیر سه نمک مورد مطالعه بر خواص تعادلی  |
| ۱۱۵..... | ۳-۴- پیشنهادات   |
| ۱۱۶..... | منابع  |



## فهرست اشکال

| عنوان  | صفحه |
|--|------|
| شکل ۱-۱- یک سیستم دو فازي آبي شامل پلي اتيلن گلايكول (PEG) و دکستران.....  | ۱۹   |
| شکل ۱-۲- شمایی از استخراج تمایلی سیستم دو فازي آبي.....  | ۲۱   |
| شکل ۱-۳- نمودار فازي شماتیک سیستم دو فازي آبي.....   | ۲۳   |
| شکل ۱-۴- استراتژی عملی توسعه سیستم‌های دو فازي آبي.....  | ۲۵   |
| شکل ۲-۱- منحنی استاندارد کنداکتومتر برای محلول‌های حاوی نمک تری‌سدیم‌سیترات در pHهای مشخص شده برای غلظت نمک کمتر از ۱ درصد.....        | ۴۵   |
| شکل ۲-۲- منحنی استاندارد کنداکتومتر برای محلول‌های حاوی نمک منیزیم‌سولفات برای غلظت نمک کمتر از ۱ درصد.....                            | ۴۶   |
| شکل ۲-۳- منحنی استاندارد کنداکتومتر برای محلول‌های حاوی نمک پتاسیم‌هیدروژن فسفات در pHهای مشخص شده برای غلظت نمک کمتر از ۱ درصد.....   | ۴۶   |
| شکل ۲-۴- منحنی استاندارد کنداکتومتر برای محلول‌های حاوی نمک پتاسیم‌هیدروژن فسفات در pHهای مشخص شده برای غلظت نمک بالاتر از ۱ درصد..... | ۴۷   |
| شکل ۲-۵- منحنی استاندارد کنداکتومتر برای محلول‌های حاوی نمک تری‌سدیم‌سیترات در pHهای مشخص شده برای غلظت نمک بالاتر از ۱ درصد.....      | ۴۷   |
| شکل ۲-۶- منحنی استاندارد کنداکتومتر برای محلول‌های حاوی نمک سولفات منیزیم برای غلظت نمک بالاتر از ۱ درصد.....                          | ۴۸   |
| شکل ۲-۷- نمودار استاندارد رفرکتومتر مربوط به نمک تری‌سدیم‌سیترات برای غلظت‌های بالای ۱ درصد نمک.....                                   | ۵۲   |
| شکل ۲-۸- نمودار استاندارد رفرکتومتر نمک تری‌سدیم‌سیترات برای غلظت‌های زیر ۱ درصد نمک.....  | ۵۳   |
| شکل ۲-۱۰- نمودار استاندارد رفرکتومتر مربوط به نمک پتاسیم‌هیدروژن فسفات برای غلظت‌های بالای ۱ درصد نمک.....                             | ۵۴   |
| شکل ۲-۱۱- نمودار استاندارد رفرکتومتر نمک منیزیم‌سولفات برای غلظت‌های بالای ۱ درصد نمک.....   | ۵۴   |
| شکل ۲-۱۲- نمودار استاندارد رفرکتومتر مربوط به نمک منیزیم‌سولفات برای غلظت‌های زیر ۱ درصد نمک.....                                      | ۵۵   |

- شکل ۱-۳- منحنی باینودال سیستم دوفازی آبی شامل PPG + تری سدیم سیترات به صورت تجربی و مدل شده در  $pH=3/81$  و  $25^{\circ}C$  ..... ۷۵
- شکل ۲-۳- منحنی باینودال سیستم دوفازی آبی شامل PPG + تری سدیم سیترات به صورت تجربی و مدل شده در  $pH=4/81$  و  $25^{\circ}C$  ..... ۷۵
- شکل ۳-۳- منحنی باینودال سیستم دوفازی آبی شامل PPG + تری سدیم سیترات به صورت تجربی و مدل شده در  $pH=5/5$  و  $25^{\circ}C$  ..... ۷۶
- شکل ۴-۳- منحنی باینودال سیستم دوفازی آبی شامل PPG + تری سدیم سیترات به صورت تجربی و مدل شده در  $pH=6/38$  و  $25^{\circ}C$  ..... ۷۶
- شکل ۵-۳- منحنی باینودال سیستم دوفازی آبی شامل PPG + تری سدیم سیترات به صورت تجربی و مدل شده در  $pH=7/05$  و  $25^{\circ}C$  ..... ۷۷
- شکل ۶-۳- منحنی باینودال سیستم دوفازی آبی شامل PPG + تری سدیم سیترات به صورت تجربی و مدل شده در  $pH=8/22$  و  $25^{\circ}C$  ..... ۷۷
- شکل ۷-۳- مقایسه منحنی‌های باینودال سیستم دوفازی آبی شامل PPG + تری سدیم سیترات به صورت تجربی و مدل شده در  $pH$ های مختلف و  $25^{\circ}C$  ..... ۷۸
- شکل ۸-۳- منحنی باینودال سیستم دوفازی آبی شامل PPG + پتاسیم هیدروژن فسفات به صورت تجربی و مدل شده در  $pH=9/5$  و  $25^{\circ}C$  ..... ۸۲
- شکل ۹-۳- منحنی باینودال سیستم دوفازی آبی شامل PPG + پتاسیم هیدروژن فسفات به صورت تجربی و مدل شده در  $pH=8/4$  و  $25^{\circ}C$  ..... ۸۳
- شکل ۱۰-۳- منحنی باینودال سیستم دوفازی آبی شامل PPG + پتاسیم هیدروژن فسفات به صورت تجربی و مدل شده در  $pH=7/3$  و  $25^{\circ}C$  ..... ۸۳
- شکل ۱۱-۳- منحنی باینودال سیستم دوفازی آبی شامل PPG + پتاسیم هیدروژن فسفات به صورت تجربی و مدل شده در  $pH=6/35$  و  $25^{\circ}C$  ..... ۸۴
- شکل ۱۲-۳- منحنی باینودال سیستم دوفازی آبی شامل PPG + پتاسیم هیدروژن فسفات به صورت تجربی و مدل شده در  $pH=5/3$  و  $25^{\circ}C$  ..... ۸۴
- شکل ۱۳-۳- منحنی باینودال سیستم دوفازی آبی شامل PPG + پتاسیم هیدروژن فسفات به صورت تجربی و مدل شده در  $pH=5/54$  و  $25^{\circ}C$  ..... ۸۵

- شکل ۳-۱۴- منحنی باینودال سیستم دوفازی آبی شامل PPG + پتاسیم هیدروژن فسفات به صورت تجربی و مدل شده در  $pH=3/45$  و  $25^{\circ}C$  ..... ۸۵
- شکل ۳-۱۵- منحنی باینودال سیستم دوفازی آبی شامل PPG + پتاسیم هیدروژن فسفات به صورت تجربی و مدل شده در pHهای مختلف و  $25^{\circ}C$  ..... ۸۷
- شکل ۳-۱۶- منحنی باینودال سیستم دوفازی آبی شامل PPG + منیزیم سولفات به صورت تجربی و مدل شده در  $pH=2/43$  و  $25^{\circ}C$  ..... ۹۰
- شکل ۳-۱۷- منحنی باینودال سیستم دوفازی آبی شامل PPG + منیزیم سولفات به صورت تجربی و مدل شده در  $pH=3$  و  $25^{\circ}C$  ..... ۹۰
- شکل ۳-۱۸- منحنی باینودال سیستم دوفازی آبی شامل PPG + منیزیم سولفات به صورت تجربی و مدل شده در  $pH=4/05$  و  $25^{\circ}C$  ..... ۹۱
- شکل ۳-۱۹- منحنی باینودال سیستم دوفازی آبی شامل PPG + منیزیم سولفات به صورت تجربی و مدل شده در  $pH=5/56$  و  $25^{\circ}C$  ..... ۹۱
- شکل ۳-۲۰- منحنی باینودال سیستم دوفازی آبی شامل PPG + منیزیم سولفات به صورت تجربی و مدل شده در pHهای مختلف و  $25^{\circ}C$  ..... ۹۳
- شکل ۳-۲۱- غلظت‌های پلیمر و نمک فازهای بالا و پائین، خطوط رابط و منحنی‌های باینودال تجربی مربوط به نمونه‌های حاوی نمک سترات و مدل شده در  $pH=8/22$  و دمای ثابت  $25^{\circ}C$  ..... ۹۵
- شکل ۳-۲۲- غلظت‌های پلیمر و نمک فازهای بالا و پائین، خطوط رابط و منحنی‌های باینودال تجربی و مدل شده مربوط به نمونه‌های حاوی نمک سترات در  $pH=7/05$  و دمای ثابت  $25^{\circ}C$  ..... ۹۶
- شکل ۳-۲۳- غلظت‌های پلیمر و نمک فازهای بالا و پائین، خطوط رابط و منحنی‌های باینودال تجربی و مدل شده مربوط به نمونه‌های حاوی نمک سترات در  $pH=6/38$  و دمای ثابت  $25^{\circ}C$  ..... ۹۶
- شکل ۳-۲۴- غلظت‌های پلیمر و نمک فازهای بالا و پائین، خطوط رابط و منحنی‌های باینودال تجربی و مدل شده مربوط به نمونه‌های حاوی نمک سترات در  $pH=5/5$  و دمای ثابت  $25^{\circ}C$  ..... ۹۷
- شکل ۳-۲۵- غلظت‌های پلیمر و نمک فازهای بالا و پائین، خطوط رابط و منحنی‌های باینودال تجربی و مدل شده مربوط به نمونه‌های حاوی نمک سترات در  $pH=4/81$  و دمای ثابت  $25^{\circ}C$  ..... ۹۷
- شکل ۳-۲۶- غلظت‌های پلیمر و نمک فازهای بالا و پائین و خطوط رابط مربوط به نمونه‌های حاوی نمک سترات در  $pH=4/81$ ،  $5/5$  و  $8/22$  ..... ۹۸

- شکل ۳-۲۷- غلظت‌های پلیمر و نمک فازهای بالا و پائین، خطوط رابط و منحنی‌های باینودال تجربی و مدل شده مربوط به نمونه‌های حاوی نمک فسفات در  $pH=9/5$  و دمای ثابت  $25^{\circ}C$  ..... ۹۹
- شکل ۳-۲۸- غلظت‌های پلیمر و نمک فازهای بالا و پائین، خطوط رابط و منحنی‌های باینودال تجربی و مدل شده مربوط به نمونه‌های حاوی نمک فسفات در  $pH=8/4$  و دمای ثابت  $25^{\circ}C$  ..... ۱۰۰
- شکل ۳-۲۹- غلظت‌های پلیمر و نمک فازهای بالا و پائین، خطوط رابط و منحنی‌های باینودال تجربی و مدل شده مربوط به نمونه‌های حاوی نمک فسفات در  $pH=7/3$  و دمای ثابت  $25^{\circ}C$  ..... ۱۰۰
- شکل ۳-۳۰- غلظت‌های پلیمر و نمک فازهای بالا و پائین، خطوط رابط و منحنی‌های باینودال تجربی و مدل شده مربوط به نمونه‌های حاوی نمک فسفات در  $pH=6/35$  و دمای ثابت  $25^{\circ}C$  ..... ۱۰۱
- شکل ۳-۳۱- غلظت‌های پلیمر و نمک فازهای بالا و پائین، خطوط رابط و منحنی‌های باینودال تجربی و مدل شده مربوط به نمونه‌های حاوی نمک فسفات در  $pH=5/3$  و دمای ثابت  $25^{\circ}C$  ..... ۱۰۱
- شکل ۳-۳۲- غلظت‌های پلیمر و نمک فازهای بالا و پائین، خطوط رابط و منحنی‌های باینودال تجربی و مدل شده مربوط به نمونه‌های حاوی نمک فسفات در  $pH=4/54$  و دمای ثابت  $25^{\circ}C$  ..... ۱۰۲
- شکل ۳-۳۳- غلظت‌های پلیمر و نمک فازهای بالا و پائین، خطوط رابط و منحنی‌های باینودال تجربی و مدل شده مربوط به نمونه‌های حاوی نمک فسفات در  $pH=3/45$  و دمای ثابت  $25^{\circ}C$  ..... ۱۰۳
- شکل ۳-۳۴- غلظت‌های پلیمر و نمک فازهای بالا و پائین و خطوط رابط مربوط به نمونه‌های حاوی نمک فسفات در  $pH=9/5, 7/3, 7/3, 3/45$  و دمای ثابت  $25^{\circ}C$  ..... ۱۰۴
- شکل ۳-۳۵- غلظت‌های پلیمر و نمک فازهای بالا و پائین، خطوط رابط و منحنی‌های باینودال تجربی و مدل شده مربوط به نمونه‌های حاوی نمک سولفات در  $pH=5/56$  و دمای ثابت  $25^{\circ}C$  ..... ۱۰۵
- شکل ۳-۳۶- غلظت‌های پلیمر و نمک فازهای بالا و پائین، خطوط رابط و منحنی‌های باینودال تجربی و مدل شده مربوط به نمونه‌های حاوی نمک سولفات در  $pH=4/05$  و دمای ثابت  $25^{\circ}C$  ..... ۱۰۵
- شکل ۳-۳۷- غلظت‌های پلیمر و نمک فازهای بالا و پائین، خطوط رابط و منحنی‌های باینودال تجربی و مدل شده مربوط به نمونه‌های حاوی نمک سولفات در  $pH=3$  و دمای ثابت  $25^{\circ}C$  ..... ۱۰۶
- شکل ۳-۳۸- غلظت‌های پلیمر و نمک فازهای بالا و پائین، خطوط رابط و منحنی‌های باینودال تجربی و مدل شده مربوط به نمونه‌های حاوی نمک سولفات در  $pH=2/43$  و دمای ثابت  $25^{\circ}C$  ..... ۱۰۶
- شکل ۳-۳۹- غلظت‌های پلیمر و نمک فازهای بالا و پائین و خطوط رابط مربوط به نمونه‌های حاوی نمک سولفات در  $pH=2/43$  و  $3, 5/56$  و دمای ثابت  $25^{\circ}C$  ..... ۱۰۷

شکل ۳-۴۰- خطوط رابط برای نمونه‌های حاوی تری‌سدیم‌سیترات و پتاسیم‌هیدروژن‌فسفات در pH ثابت. .... ۱۱۰

شکل ۳-۴۱- خطوط رابط برای محلول‌های حاوی پتاسیم‌هیدروژن‌فسفات و منیزیم‌سولفات در pH ثابت. .... ۱۱۰

شکل ۳-۴۲- منحنی‌های باینودال تجربی و مدل شده برای سه نمک مورد مطالعه در pH ثابت. .... ۱۱۲

شکل ۳-۴۳- منحنی‌های باینودال تجربی و مدل شده برای محلول‌های نمونه حاوی تری‌سدیم‌سیترات  
و پتاسیم‌هیدروژن‌فسفات در pH ثابت. .... ۱۱۲

شکل ۳-۴۴- منحنی‌های باینودال تجربی و مدل شده برای محلول‌های نمونه حاوی تری‌سدیم‌سیترات  
و منیزیم‌سولفات در pH ثابت. .... ۱۱۳

## فهرست جداول

صفحه

عنوان

جدول ۱-۲- ترکیب درصد نمک و پلیمر مربوط به منحنی باینودال برای محلول حاوی نمک تری سدیم سیترات در pH های ۳/۸۱، ۴/۸۱، ۵/۵ و دمای ثابت ..... ۳۷

جدول ۲-۲- ترکیب درصد نمک و پلیمر مربوط به منحنی باینودال برای محلول حاوی نمک تری سدیم سیترات در pH های ۶/۳۸، ۷/۰۵ و ۸/۲۲ و دمای ثابت  $25^{\circ}\text{C}$  ..... ۳۸

جدول ۳-۲- ترکیب درصد نمک و پلیمر مربوط به منحنی باینودال برای محلول حاوی پتاسیم هیدروژن فسفات در pH های ۷/۳، ۸/۴ و ۹/۵۵ و دمای ثابت  $25^{\circ}\text{C}$  ..... ۳۹

جدول ۴-۲- ترکیب درصد نمک و پلیمر مربوط به منحنی باینودال برای محلول حاوی پتاسیم هیدروژن فسفات در pH های ۳/۴۵، ۴/۵۴، ۵/۳ و ۶/۳۵ و دمای ثابت  $25^{\circ}\text{C}$  ..... ۴۰

جدول ۵-۲- ترکیب درصد نمک و پلیمر مربوط به منحنی باینودال برای محلول حاوی سولفات منیزیم در pH های ۲/۴۳، ۳، ۴/۰۵ و ۵/۵۶ و دمای ثابت  $25^{\circ}\text{C}$  ..... ۴۱

جدول ۶-۲- داده های استاندارد کندانکتومتر برای محلول های حاوی نمک تری سدیم سیترات در ترکیب درصد جرمی زیر ۱٪ نمک در pH های ۸/۲۲، ۷/۰۵، ۶/۳۸، ۵/۵ و ۴/۸۱ ..... ۴۳

جدول ۷-۲- داده های استاندارد کندانکتومتر برای محلول های حاوی نمک پتاسیم هیدروژن فسفات در ترکیب درصد جرمی زیر ۱٪ نمک در pH های ۹/۵۵، ۸/۴، ۷/۳، ۶/۳۵، ۵/۳ و ۴/۵۴ و ۳/۵ ..... ۴۴

جدول ۸-۲- داده های استاندارد کندانکتومتر برای محلول های حاوی نمک سولفات منیزیم در ترکیب درصد جرمی زیر ۱٪ نمک ..... ۴۴

جدول ۹-۲- داده های استاندارد کندانکتومتر برای محلول های حاوی نمک تری سدیم سیترات در ترکیب درصد جرمی بالای ۱٪ نمک در pH های ۸/۲۲، ۷/۰۵، ۶/۳۸، ۵/۵ و ۴/۸۱ ..... ۴۴

جدول ۱۰-۲- داده های استاندارد کندانکتومتر برای محلول های حاوی نمک پتاسیم هیدروژن فسفات در ترکیب درصد جرمی بالای ۱٪ نمک در pH های ۹/۵۵، ۸/۴، ۷/۳، ۶/۳۵، ۵/۳ و ۴/۵۴ و ۳/۵ ..... ۴۵

جدول ۱۱-۲- داده های استاندارد کندانکتومتر برای محلول های حاوی نمک سولفات منیزیم در ترکیب درصد جرمی بالای ۱٪ نمک ..... ۴۵

جدول ۱۲-۲- داده های تجربی استاندارد رفرکتومتر مربوط به نمک تری سدیم سیترات برای غلظت های بالای ۱ درصد نمک ..... ۵۰

- جدول ۱۳-۲- داده‌های تجربی استاندارد رفرکتومتر مربوط به نمک تری‌سدیم‌سیترات برای غلظت‌های زیر ۱ درصد نمک..... ۵۰
- جدول ۱۴-۲- داده‌های تجربی استاندارد رفرکتومتر مربوط به نمک پتاسیم‌هیدروژن فسفات برای غلظت‌های زیر ۱ درصد نمک. .... ۵۱
- جدول ۱۵-۲- داده‌های تجربی استاندارد رفرکتومتر نمک پتاسیم‌هیدروژن فسفات برای غلظت‌های بالای ۱ درصد نمک..... ۵۱
- جدول ۱۶-۲- داده‌های تجربی استاندارد رفرکتومتر نمک منیزیم‌سولفات برای غلظت‌های بالای ۱ درصد نمک..... ۵۱
- جدول ۱۷-۲- داده‌های تجربی استاندارد رفرکتومتر نمک منیزیم‌سولفات برای غلظت‌های زیر ۱ درصد نمک..... ۵۲
- جدول ۱۸-۲- حجم فازهای بالا و پائین نمونه‌های خوراک برای محلول‌های حاوی تری‌سدیم‌سیترات. .... ۵۸
- جدول ۱۹-۲- حجم فازهای بالا و پائین نمونه‌های خوراک برای محلول‌های حاوی پتاسیم‌هیدروژن فسفات. .... ۵۸
- جدول ۲۰-۲- حجم فازهای بالا و پائین نمونه‌های خوراک برای محلول‌های حاوی منیزیم‌سولفات. .... ۵۸
- جدول ۲۱-۲- مقدار رقیق شده، عدد کندانکتیویته و غلظت نمک در pH های تحت بررسی برای فاز پائین نمونه‌های حاوی تری‌سدیم‌سیترات ..... ۶۰
- جدول ۲۲-۲- مقدار رقیق شده، عدد کندانکتیویته و غلظت نمک در pH های تحت بررسی برای فاز پائین نمونه‌های حاوی نمک پتاسیم‌هیدروژن فسفات. .... ۶۱
- جدول ۲۳-۲- مقدار رقیق شده، عدد کندانکتیویته و غلظت نمک در pH های تحت بررسی برای فاز پائین نمونه‌های حاوی نمک منیزیم‌سولفات. .... ۶۲
- جدول ۲۴-۲- مقدار رقیق شده، اعداد ND، غلظت پلیمر رقیق و غلظت نهایی پلیمر مربوط به فاز بالای نمونه‌های حاوی تری‌سدیم‌سیترات در pH های مورد بررسی..... ۶۵
- جدول ۲۵-۲- اعداد ND و غلظت نهایی پلیمر مربوط به فاز پائین نمونه‌های حاوی تری‌سدیم‌سیترات در pH های مورد بررسی. .... ۶۶
- جدول ۲۶-۲- مقدار رقیق شده، اعداد ND، غلظت پلیمر رقیق و غلظت نهایی پلیمر مربوط به فاز بالای نمونه‌های حاوی پتاسیم‌هیدروژن فسفات در pH های مورد بررسی..... ۶۸

- جدول ۲-۲۷- اعداد ND و غلظت نهائی پلیمر مربوط به فاز پائین نمونه‌های حاوی پتاسیم‌هیدروژن فسفات در pHهای مورد بررسی. ۶۸.....
- جدول ۲-۲۸- مقدار رقیق شده، اعداد ND، غلظت پلیمر رقیق و غلظت نهائی پلیمر مربوط به فاز بالای نمونه‌های حاوی منیزیم‌سولفات در pHهای مورد بررسی. ۶۹.....
- جدول ۲-۲۹- اعداد ND و غلظت نهائی پلیمر مربوط به فاز پائین نمونه‌های حاوی منیزیم‌سولفات در pHهای مختلف. ۶۹.....
- جدول ۳-۱- پارامترهای a، b و c مربوط به معادله ۳-۱، انحراف معیار و R-sq مربوط به سیستم دو فازی آبی تری‌سدیم سیترات+PPG در pHهای تحت مطالعه. ۷۳.....
- جدول ۳-۲- پارامترهای a، b و c، مربوط به معادله ۳-۱، انحراف معیار و R-sq مربوط به سیستم دو فازی آبی پتاسیم‌هیدروژن فسفات + PPG در pHهای تحت مطالعه. ۸۱.....
- جدول ۳-۳- پارامترهای a، b و c، مربوط به معادله ۳-۱ و انحراف معیار و R-sq مربوط به سیستم دو فازی آبی منیزیم‌سولفات+PPG در pHهای تحت مطالعه. ۸۸.....



# فصل (۱)

سیستم‌های دو فاز آبی

## ۱-۱- تشریح سیستم‌های دو فازی آبی (ATPS)

طراحی ایمن و بی خطر برای محیط در مورد روش‌های جداسازی، نقش مهمی در توسعه فرآیندهای مهندسی دارد. از اینرو استخراج مایع-مایع اغلب از روش‌های مورد علاقه مهندسان فرآیند برای فرآیندهای جداسازی است. در این بین، سیستم‌های دو فازی آبی<sup>۱</sup> که با استفاده از ترکیب دو پلیمر ناسازگار یا یک پلیمر و یک نمک در آب، تشکیل می‌شوند، اهمیت ویژه‌ای در سالهای اخیر پیدا کرده‌اند. در نیم قرن گذشته، محققان توجه ویژه‌ای را به سیستم‌های استخراج مایع-مایع جهت بازیابی و خالص‌سازی بیومولکول‌ها معطوف نموده‌اند. روش‌های استخراج مایع-مایع متداول، شامل استفاده از حلال‌های آلی است، که به عنوان مثال برای بازیابی بیومولکول‌ها مناسب نمی‌باشند، زیرا این مولکول‌ها در مواد آلی حل نمی‌شوند و اکثراً این مواد باعث تغییر ماهیت آنها می‌گردند [1].

سیستم‌های دو فازی آبی با استفاده از ترکیب دو پلیمر ناسازگار یا یک پلیمر و یک نمک در آب، تشکیل می‌شود. در جداسازی‌هایی که در مقیاس آزمایشگاهی هستند معمولاً سیستم‌های تشکیل شده، شامل دو پلیمر پلی‌اتیلن گلیکول و دکستران<sup>۲</sup> هستند و برای مقیاس بزرگ استخراج آنزیم، بیشتر از سیستم‌های نمک - پلیمر استفاده می‌شود و از دکستران به علت گران بودن استفاده نمی‌گردد. سیستم دوم جذاب‌تر است و بیشتر مورد توجه می‌باشد زیرا این سیستم‌ها دارای انتخاب‌پذیری بزرگتر، ویسکوزیته پائین‌تر، هزینه کمتر، جدائی سریع فازها و در دسترس بودن دستگاه‌های تفکیک کننده، که امکان جداسازی پروتئین به صورت مداوم و سریع را فراهم می‌سازد می‌باشد و به علت عدم استفاده از حلال‌های آلی فرار، در همه فرآیند با محیط سازگار است، از اینرو در استخراج مایع - مایع از سیستم‌های دو فازی آبی برای خالص‌سازی و جداسازی محصولات گوناگون بیولوژیکی از قبیل پروتئین‌ها (از جریان‌های پائین دستی مواد خام شبیه گوشت و شیر)، آنزیم‌ها و اسید نوکلئیک، یونهای فلزی، رنگ‌ها، مولکول‌های دارویی و اجزاء آلی کوچک از مخلوط‌های پیچیده استفاده می‌شود [2,3]. زیرا مواد حل نشدنی در یکی از دو فاز ایجاد شده جزءبندی می‌شود. هنگامی که پلیمری، مانند پلی‌اتیلن گلیکول<sup>۳</sup> (PEG)، با یک پلیمر دیگر، مانند دکستران، و یا یک نمک با غلظت مشخص مخلوط گردند، دو فاز غیر قابل حل در یکدیگر بدست می‌آید که غلظت اجزا در

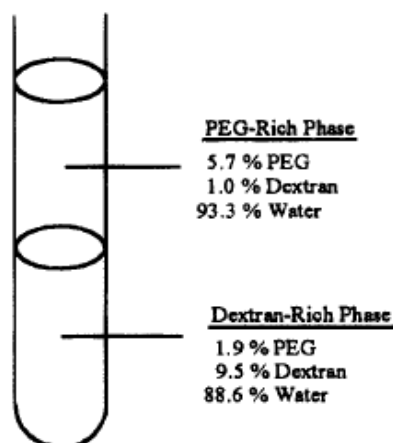
<sup>1</sup> aqueous two-phase systems (ATPS)

<sup>2</sup> Dextran

<sup>3</sup> Poly Ethylene Glycol

این فازها متفاوت هستند. این دو فاز در حال تعادل با یکدیگر می‌باشند. یکی از فازها غنی از یکی از پلیمرها و فاز دیگر غنی از پلیمر دیگر (یا نمک) می‌باشد [3].

مثالی از این سیستم مخلوط دکستران<sup>۱</sup> و پلی اتیلن گلیکول می‌باشد که از نظر گزینش پذیری بهترین سیستم است ولی برای افزایش مقیاس در مقیاس صنعتی خیلی گران قیمت است. بنابراین از مواد دیگری بجای دکستران استفاده می‌شود که از برجسته‌ترین مواد اقتصادی، هیدروکسی پروپیل ازمشتقات نشاسته و دکستران خام می‌باشد. هر چند تاثیر این جایگزینی‌ها کم بوده و اضافه کردنشان دارای معایبی چون تشکیل محلول‌هایی با ویسکوزیته بالا است.



شکل ۱-۱- یک سیستم دو فازی آبی شامل پلی اتیلن گلیکول (PEG) و دکستران [3].

امروزه سیستم‌های دو فازی آبی بصورت وسیعی در فرآیندهای جداسازی و خالص‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرند. چنین سیستم‌هایی برای نخستین بار توسط بیجرینیک<sup>۲</sup> در سال ۱۸۹۶ بررسی گردید. وی مشاهده نمود در صورتی که محلول‌های آبی ژلاتین و آگار و یا ژلاتین و نشاسته با یکدیگر مخلوط گردند، یک مخلوط کدر ایجاد می‌گردد که پس از مدت زمانی به دو فاز مایع تقسیم می‌شود. اکثر آگار (یا نشاسته) در فاز بالا و اکثر ژلاتین در فاز پائین تجمع می‌نمایند. همچنین آلبرتسون<sup>۳</sup> در سال ۱۹۵۸ برای نخستین بار بصورت سیستماتیک از سیستم‌های دو فازی آبی جهت جداسازی بیومولکول‌ها<sup>۴</sup> استفاده نمود. آلبرتسون نشان داد که می‌توان میکروارگانیزم‌ها، دیواره سلول‌ها و سایر بیومولکول‌ها را بصورت انتخابی بین دو فاز توزیع نمود. او همچنین اثر پارامترهای مختلف را بر این توزیع بررسی نمود. این کار پایه لازم جهت بکارگیری سیستم دو فازی آبی در جداسازی و خالص‌سازی بیومولکول‌ها را ایجاد نمود. آلبرتسون همچنین

<sup>1</sup> Dextrin

<sup>2</sup> M.W. Beijerinck

<sup>3</sup> P.Å. Albertsson

<sup>4</sup> Biomolecules

نشان داد که توزیع پروتئین‌ها بین دو فاز یک فرآیند برگشت‌پذیر است و می‌توان این توزیع را با تغییر ترکیب نمک در سیستم دو فازی تغییر داد [3].

سیستم‌های دو فازی آبی مزیت‌های زیادی نسبت به سایر روش‌های متداول استخراج دارند. این سیستم‌ها در محدوده وسیعی از  $pH$  پایدار هستند. با توجه به وجود درصد زیاد آب در هر دو فاز (۷۰ - ۹۰٪ وزنی)، این سیستم‌ها یک محیط ملایم<sup>۱</sup> جهت مولکول‌های حیاتی<sup>۲</sup> به شمار می‌آیند. تنش سطحی در سطح مشترک دو فاز نسبتاً کم است ( $0.1 - 0.001 \text{ dyne/cm}$  در مقایسه با  $20 - 1 \text{ dyne/cm}$  در سیستم‌های آب-حلال‌های آلی) و در نتیجه انتقال جرم بین دو فاز به سادگی و در زمان نسبتاً کوتاه صورت می‌گیرد. به علاوه پلی‌اتیلن‌گلیکول دارای خاصیت تثبیت‌کنندگی بر ساختار و فعالیت بیولوژیکی مولکول‌های حیاتی می‌باشد. به همین دلیل سیستم‌های دو فازی آبی ابزار قوی جهت جداسازی طیف وسیعی از بیومولکول‌ها شامل سلول‌های حیوانی و نباتی، میکروارگانیسم‌ها، باکتری‌ها، قارچ‌ها، ویروس‌ها، پروتئین‌ها و اسیدهای نوکلئیک و غیره می‌باشند [4].

همچنین، این سیستم‌ها را به راحتی می‌توان در مقیاس بزرگ و صنعتی مورد استفاده قرار داد. سیستم‌های دو فازی آبی در اکثر موارد به عنوان یک مرحله عملیاتی اولیه در طراحی فرآیند بازیابی بیومولکول‌ها در نظر گرفته شده‌اند [5].

سیستم‌های جدید جداسازی زیستی، بر پایه سیستم‌های دو فازی آبی با تکیه بر تعیین دیاگرام‌های فازی، ضرایب تفکیک‌پذیری و دیگر داده‌های ترمودینامیکی برای طراحی فرآیند در مقیاس صنعتی است. فهم محدود از تئوری فرآیند، مشکل بزرگی برای پیش‌گویی صحیح تعادل فازی و تفکیک‌پذیری ایجاد می‌کند. اما باز هم با این سیستم می‌توان پروتئین‌های درون سلولی را جدا کرد و به راحتی افزایش مقیاس داد. از مشکلات این سیستم کمبود داده‌های تعادل فازی و قیمت بالا است. استفاده از پلیمر برای تفکیک‌پذیری ماکرومولکول‌ها بوسیله آلبرتسون در این سیستم‌ها تحقیق شده است [3].

دلیل پدیده تشکیل دو فاز در این سیستم‌ها اساساً به علت تاثیر یک الکتروولیت مثل نمک روی حلالیت یک غیر الکتروولیت مثل پلیمر است که با کمک معادله *setschenow* قابل مطالعه است. اساس جداسازی در سیستم‌های دو فازی، توزیع انتخابی اجزا بین دو فاز می‌باشد. عموماً مولکول‌های کوچکتر بهتر بین دو فاز توزیع گردیده، ولی توزیع ماکرومولکول‌ها کاملاً متغیر بوده و در برخی مواقع کاملاً یک طرفه می‌باشد. این توزیع تحت تاثیر خواص فازها و اجزا و نیز تقابل بین آنها قرار دارد و به همین دلیل پیش‌بینی تفکیک مولکول‌ها، بخصوص در مورد مولکول‌های بزرگ، کار دشواری می‌باشد [5].

<sup>2</sup> Mild

<sup>2</sup> Biomolecules