دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده مهندسی شیمی

رساله دکتری

رشته مهندسی شیمی

بررسی آزمایشگاهی و مدلسازی ترمودینامیکی استخراج بیومولکول‌ها با سامانه‌های دو فازی آبی مایع یونی– نمک

علی اکبر پرج

استاد راهنما

دکتر علی حق طلب

مهر ۱۳۹۲

بسم الله الرحمن الرحیم

دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده مهندسی شیمی

بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

آقای علی اکبر پرج رساله ۲۲ واحدی خود را با عنوان **بررسی آزمایشگاهی ومدلسازی ترمودینامیکی استخراج بیومولکول ها با سامانه های دوفازی آبی مایع یونی نمک**

در تاریخ ۱۳۹۲/۷/۹ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این رساله را از نظر فرم و محتوا تایید کرده، پذیرش آنرا برای اخذ درجه دکتری مهندسی شیمی پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
استاد راهنما	دکتر علی حق طلب	استاد	
استاد مشاور	دکتر بابك مختارانی	دانشیار	
استاد ناظر	دکتر ابراهیم واشقانی فراهانی	استاد	
استاد ناظر	دکتر محسن وفایی سفتی	استاد	
استاد ناظر	دکتر حمید مدرس	استاد	
استاد ناظر	دکتر فرزانه فیضی	دانشیار	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر ابراهیم واشقانی فراهانی	استاد	

آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آن‌ها متعلق به دانشگاه می‌باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجو مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی به صورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب، نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده‌ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده‌ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین نامه‌های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته‌ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این آیین‌نامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ۸۷/۴/۱ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

«اینجانب **علی اکبر پرچ** دانشجوی رشته **مهندسی شیمی** ورودی سال تحصیلی **۱۳۸۷** مقطع **دکتری** دانشکده **مهندسی شیمی** متعهد می‌شوم کلِیه نکات مندرج در آئین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته‌های علمی مستخرج از پایان نامه/رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آئین نامه فوق الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می‌دهم که از طرف این‌جانب نسبت به لغو امتیاز اختراع به نام بنده و یا هر گونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله بر اساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدین وسیله حق هرگونه اعتراض را از خود سلب نمودم.»

امضا:.....

تاریخ: **۹۲/۰۹/۰۳**

آیین نامه چاپ پایان‌نامه (رساله)های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به این‌که چاپ و انتشار پایان‌نامه (رساله)های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیت‌های علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش‌آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می‌شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان‌نامه (رساله)ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

« کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد/ رساله دکتری نگارنده در رشته **مهندسی شیمی** است که در سال **۱۳۹۲** در دانشکده **مهندسی شیمی** دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم/جناب آقای دکتر **علی حق طلب** مشاوره جناب آقای دکتر **بابک مختارانی** از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت‌چاپ) را به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می‌تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر درمعرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت‌مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می‌دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب **علی اکبر پرج** دانشجوی رشته **مهندسی شیمی** مقطع **دکتری** تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: **علی اکبر پرج**

تاریخ و امضا: ۱۳۹۲/۰۹/۰۳

دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده مهندسی شیمی

رساله دکتری
مهندسی شیمی

بررسی آزمایشگاهی و مدلسازی ترمودینامیکی استخراج بیومولکول ها با سامانه های دو فازی آبی مایع یونی– نمک

علی اکبر پرج

استاد راهنما
دکتر علی حق طلب

استاد مشاور
دکتر بابک مختارانی

مهر، ۱۳۹۲

تقدیم به

همسرم،

که همیشه یار و همراهم بوده است؛

و

پدر و مادرم،

که سرمایه زندگی ام محبت و رضایت آنهاست.

تقدیر و تشکر

خداوند بزرگ را سپاس که به من توفیق داد تا با توکل بر او و با عنایت او دانش بیاندوزم و بر این نعمت بزرگ سر بر آستان حضرتش می‌ستایم.

نیز لازم می‌دانم تا از همه کسانی که در انجام این پژوهش یاری‌ام رسانده‌اند سپاسگزاری نمایم:

- از استاد گران‌قدر جناب آقای **دکتر علی حق طلب،** که در طی این چند سال در محضرشان آموختم و سپاس دو چندان به خاطر راهنمایی‌های دلسوزانه ایشان در انجام این پژوهش. نیز بر خود می‌بالم که در این سال‌ها شاگرد ایشان بوده‌ام.
- از جناب آقای **دکتر بابک مختارانی،** که اشاره‌ها و مشاوره‌های دقیق و دورنگرانه ایشان، مسیر درست انجام این پژوهش را به خوبی ترسیم نمود.
- از جناب آقای **دکتر ابراهیم واشقانی فراهانی،** که نکات عالمانه و دقیق ایشان کمک بزرگی در جهت بهبود کیفیت و محتوای این پژوهش نمود و نیز افتخار می‌کنم که شاگرد درس‌های کلاس این استاد عزیز بوده‌ام.
- از دوستانم در آزمایشگاه رئولوژی آقایان: **مظلومی، کمالی، شجاعیان، مصیبی، محمدی، کاتب، ایزدی** و خانم‌ها: **پیوندی، فرزاد و کیائی**؛ که فضایی دوستانه و صمیمانه فراهم کرده و در طی این مدت از هیچ کمکی دریغ ننمودند.

هم‌چنین از جناب آقای **خدابنده،** سرکار خانم **صادقی نژاد،** سرکار خانم **کشوری** و سرکار خانم **خلیل پور** به دلیل دلسوزی‌ها، پیگیری‌ها و کمک در امور آزمایشگاهی بسیار سپاسگزارم.

و در پایان از **همسر عزیزم،** که هم در انجام این پژوهش یاری‌ام نمود و هم در این سال‌ها با وجود تمام مشکلات و سختی‌ها، صبورانه همراهم بوده است.

چکیده

سامانه استخراج دو فازی آبی روشی مناسب و زیست‌سازگار برای جداسازی زیست مولکول‌هاست که به دلیل حضور پلیمر در نمونه‌های مرسوم این سامانه‌ها، دارای مشکلاتی چون گرانروی بالا و مشکل اندازه‌گیری غلظت اجزاست. لذا استفاده از مایعات یونی -که به عنوان حلال‌های سبز در سال‌های اخیر توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است- جایگزینی برای پلیمرها در سامانه‌های دو فازی آبی معرفی شده است. بدین منظور در این مطالعه سامانه دو فازی آبی مایع یونی-نمک برای جداسازی زیست مولکول‌ها استفاده شده و مدلسازی ترمودینامیکی این سامانه ها انجام گرفته است.

ابتدا منحنی دو فازی سامانه مایع یونی + نمک + آب با استفاده از مایعات یونی [emmim][eSO_4] و [emim][eSO_4]، نمک‌های Na_2CO_3، Na_2SO_4 و K_2HPO_4 در سه دمای ۲۸۸/۱۵ K، ۲۹۸/۱۵ و ۳۱۳/۱۵ بررسی شد. نتایج این قسمت نشان داد که نوع کاتیون نمک بیش‌ترین اثر را در تشکیل سامانه دو فازی آبی دارد در حالی که اثر دما بر منحنی دو فازی سامانه‌های بررسی شده قابل چشم‌پوشی است.

هم‌چنین جداسازی سه ترکیب زیستی بی.اس.ای.، آلفا-آمیلاز و لیزوزیم با سامانه دو فازی آبی مایع یونی-نمک مطالعه شد. اثر پارامترهایی چون دما، pH، نوع مایع یونی، نوع نمک، غلظت اولیه مایع یونی، غلظت اولیه نمک و غلظت اولیه پروتئین بر میزان جداسازی بررسی شد. نتایج به دست آمده نشان داد که هر سه پروتئین تمایل به استخراج در فاز بالایی (فاز غنی از مایع یونی) دارند به طوری که غلظت پروتئین در فاز پایینی (فاز غنی از نمک) قابل چشم‌پوشی بوده است. هم‌چنین اثر دو مایع یونی بررسی شده بر رفتار توزیعی زیست مولکول‌ها مشابه بوده است. پارامترهایی مانند غلظت اولیه مایع یونی، غلظت اولیه نمک و دما بر میزان توزیع پروتئین اثر معناداری نداشته است.

مدلسازی ترمودینامیکی داده‌های تعادل سه تایی مایع-مایع متشکل از مایع یونی، حلال آلی و کمک حلال آلی برای ۳۶ سامانه تعادلی مختلف بررسی شد. نتایج حاصل از مدلسازی با معادلات NRTL، NRTL-NRF و UNIQUAC نشان داد که معادله NRTL-NRF بهتر از دو مدل دیگر می‌تواند رفتار ترمودینامیکی سامانه‌های تعادل مایع-مایع دارای مایع یونی را بازسازی نماید.

هم‌چنین مدلسازی سامانه‌های دو فازی آبی مایع یونی-نمک با ارائه فرمول بندی جدیدی از معادله NRTL-NRF برای بیان اثر نیروهای برد کوتاه و معادله پیتزر-دبای-هوکل (PDH) با مرجع متقارن برای بیان اثر نیروهای برد بلند انجام شد. نتایج مدلسازی نشان داد که فرمول بندی جدید می‌تواند به خوبی رفتار ترمودینامیکی سامانه‌های دو فازی آبی مایع یونی-نمک را پیش‌بینی نماید.

کلمات کلیدی: سامانه *دو فازی آبی، مایع یونی، مدلسازی ترمودینامیکی، زیست‌مولکول، NRTL-NRF، PDH، مرجع متقارن*

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فهرست مطالب ..... أ

فهرست نشانه ها ..... و

فهرست جدول ها ..... ز

فهرست شکل ها ..... ط

فصل اول پیشگفتار ۱

۱-۱ مقدمه ۱

۱-۲ اهداف ۴

۱-۲-۱ اهداف آزمایشگاهی ۴

۱-۲-۲ اهداف مدلسازی ۵

۱-۳ ساختار رساله ۵

فصل دوم سامانه دو فازی آبی مایع یونی-نمک برای استخراج زیست مولکول ها ۶

۲-۱ مقدمه ۶

۲-۲ مایعات یونی، ویژگی ها و کاربردها ۷

۲-۲-۱ مایعات یونی ۷

۲-۲-۲ خواص مایعات یونی ۹

۲-۲-۲-۱ فشار بخار پایین ۹

۲-۲-۲-۲ خاصیت قطبی بالا ۱۰

۲-۲-۲-۳ حلالیت گزینش پذیر ۱۱

۲-۲-۲-۴ سایر ویژگی ها ۱۱

۲-۲-۳ کاربردهای مایعات یونی ۱۱
۲-۲-۳-۱ واکنش های آنزیمی در مایعات یونی ۱۱
۲-۲-۳-۲ مایعات یونی به عنوان حلال در واکنش ها ۱۲
۲-۲-۳-۳ مایعات یونی حلال های مناسب در صنایع نفت ۱۲
۲-۲-۳-۴ حذف گازهای مخرب ۱۳
۲-۲-۳-۵ مایعات یونی به عنوان الکترولیت ها ۱۳
۲-۲-۳-۶ جداسازی مولکول های زیستی ۱۳

۲-۳ سامانه های دو فازی آبی ۱۴
۲-۳-۱ انواع سامانه های دو فازی آبی ۱۶
۲-۳-۲ کاربردهای سامانه دو فازی آبی ۱۷
۲-۳-۲-۱ جداسازی مولکول های زیستی ۱۷
۲-۳-۲-۲ تعیین خواص مولکول های زیستی ۱۸
۲-۳-۲-۳ کاربرد پزشکی ۱۹
۲-۳-۲-۴ کاربرد در صنایع غذایی ۱۹
۲-۳-۲-۵ جداسازی دی.ان.ای. ۱۹
۲-۳-۳ پارامترهای موثر بر استخراج با سامانه دو فازی آبی ۲۰
۲-۳-۳-۱ دما ۲۰
۲-۳-۳-۲ آبگریزی ۲۱
۲-۳-۳-۳ pH و بار زیست مولکول ۲۱
۲-۳-۳-۴ خواص زیست مولکول ۲۱
۲-۳-۳-۵ زمان جدایی فازها ۲۲
۲-۳-۳-۶ نوع نمک ۲۲

۲-۴ سامانه های دو فازی آبی مایع یونی-نمک ۲۲
۲-۴-۱ نمودار فازی سامانه های دو فازی آبی مایع یونی-نمک ۲۳
۲-۴-۱-۱ کنترل امتزاج پذیری مایعات یونی در آب ۲۴
۲-۴-۱-۲ سامانه های دو فازی آبی حاوی نمک های کائوتروپیک-کاسموتروپیک ۲۵
۲-۴-۱-۳ کاهش حلالیت ناشی از حضور نمک در سامانه های دو فازی آبی مایع یونی- نمک .۲۶
۲-۴-۱-۴ دیگر پژوهش ها برای سامانه دو فازی آبی مایع یونی-نمک ۲۶
۲-۴-۲ استخراج زیست مولکول ها با سامانه دو فازی آب-مایع یونی (بدون حضور نمک) ۲۸
۲-۴-۳ استخراج مولکول های زیستی با سامانه دو فازی آبی مایع یونی- نمک ۲۹
۲-۴-۴ نقد و بررسی جداسازی مواد زیستی با سامانه دو فازی آبی مایع یونی-نمک ۳۴

۲-۵ ترمودینامیک سامانه های دو فازی آبی دارای مایع یونی ۳۶
۲-۵-۱ مدلسازی سامانه های تعادلی مایع-مایع دارای مایع یونی ۳۶
۲-۵-۱-۱ مدل NRTL ۳۷
۲-۵-۱-۲ مدل UNIQUAC ۳۸
۲-۵-۱-۳ مدل الکترولیتی NRTL (e-NRTL) ۳۸
۲-۵-۱-۴ مدل NRTL-NRF ۳۹
۲-۵-۱-۵ مدل UNIQUAC-NRF ۳۹
۲-۵-۱-۶ مدل eUNIQUAC-NRF ۳۹
۲-۵-۱-۷ مدل UNIFAC ۴۰
۲-۵-۱-۸ مدل ASOG ۴۰
۲-۵-۱-۹ مدل UNIFAC-NRF ۴۱
۲-۵-۱-۱۰ معادله SAFT ۴۱
۲-۵-۱-۱۱ مدل COSMO-RS ۴۲
۲-۵-۲- مدلسازی ترمودینامیکی سامانه های دو فازی آبی مایع یونی-نمک ۴۳
۲-۵-۳- نقد و بررسی مدلسازی ترمودینامیکی سامانه دو فازی آبی مایع یونی-نمک ۴۴

فصل سوم مواد، دستگاه ها و روش ها ۴۷

۳-۱ مقدمه ۴۷

۳-۲ مواد شیمیایی و مایعات یونی استفاده شده ۴۸
۳-۲-۱ گزینش مایع یونی ۴۸
۳-۲-۲ گزینش نمک ها ۴۹
۳-۲-۳ گزینش زیست مولکول ها ۴۹
۳-۲-۴ گزینش محدوده غلظت ترکیبات ۴۹

۳-۳ دستگاه ها و تجهیزات ۵۰

۳-۴ روش انجام آزمایش ها ۵۱
۳-۴-۱ روش تعیین منحنی دو فازی برای سامانه دو فازی آبی ۵۲
۳-۴-۲ اعتبارسنجی روش آزمایش ۵۴
۳-۴-۳ جداسازی پروتئین ها با سامانه دو فازی آبی مایع یونی-نمک ۵۵
۳-۴-۴ روش اندازه گیری غلظت اجزا ۵۵
۳-۴-۴-۱ اندازه گیری غلظت مایع یونی ۵۵

۳-۴-۴-۲ اندازه گیری غلظت نمک ۵۹
۳-۴-۴-۳ اندازه گیری غلظت پروتئین ۶۲

فصل چهارم مدلسازی ترمودینامیکی ۶۴

۴-۱ مقدمه ۶۴

۴-۲ مدلسازی سامانه های تعادلی مایع-مایع ۶۴

۴-۳- الگوریتم محاسبات تعادل مایع-مایع ۶۸

۴-۴- توابع انرژی گیبس فزونی ۶۹
۴-۴-۱- مدل NRTL ۷۰
۴-۴-۲- مدل UNIQUAC ۷۱
۴-۴-۳- مدل NRTL-NRF ۷۲

۴-۵- مدلسازی سامانه های تعادل مایع-مایع حاوی مایع یونی با دو حلال آلی ۷۳

۴-۶- مدلسازی سامانه های دو فازی آبی مایع یونی-نمک ۷۳
۴-۶-۱- استفاده از مفهوم زوج یون برای الکترولیت ۷۴
۴-۶-۲- روش مرجع متقارن ۷۴

فصل پنجم نتایج و بحث ۷۷

۵-۱ مقدمه ۷۷

۵-۲ تعیین منحنی دو فازی ۷۷
۵-۲-۱ منحنی دو فازی سامانه دو فازی آبی [emim][eSO_4] + نمک ۷۸
۵-۲-۲ منحنی دو فازی سامانه دو فازی آبی [emmim][eSO_4] + نمک ۸۰
۵-۲-۳ مقایسه اثر دما ، نمک و نوع مایع یونی بر سامانه دو فازی آبی مایع یونی + نمک ۸۱

۵-۳ جداسازی زیست مولکول ها با سامانه دو فازی آبی مایع یونی-نمک ۸۳
۵-۳-۱ استخراج بی.اس.ای. با سامانه آب + K_2HPO_4 + مایع یونی ۸۴
۵-۳-۱-۱ اثر غلظت اولیه پروتئین بر استخراج بی.اس.ای. ۸۴
۵-۳-۱-۲ اثر غلظت اولیه مایع یونی بر استخراج بی.اس.ای. ۸۵
۵-۳-۱-۳ اثر غلظت اولیه نمک بر استخراج بی.اس.ای. ۸۶

۵-۳-۱-۴ اثر pH بر استخراج بی.اس.ای ۸۷
۵-۳-۲ اثر pH بر خطوط رابط ۸۸
۵-۳-۳ اثر حضور پروتئین بی.اس.ای. بر تعادل سامانه دو فازی آبی مایع یونی + نمک ۸۹
۵-۳-۴ بررسی استخراج زیست مولکول ها با سامانه مایع یونی + Na_2CO_3 + آب ۹۰
۵-۳-۴-۱ جداسازی بی.اس.ای. با سامانه مایع یونی + Na_2CO_3 + آب ۹۰
۵-۳-۴-۲ جداسازی آلفا-آمیلاز با سامانه مایع یونی + Na_2CO_3 + آب ۹۳
۵-۳-۴-۳- جداسازی لیزوزیم با سامانه مایع یونی + Na_2CO_3 + آب ۹۵
۵-۳-۵ مقایسه اثر پارامترهای موثر بر جداسازی زیست مولکول ها ۹۶

۵-۴ مدلسازی ترمودینامیکی سامانه تعادلی مایع-مایع ۹۸
۵-۴-۱ مدلسازی سامانه های تعادلی سه جزیی مایع-مایع دارای مایع یونی ۹۸
۵-۴-۲ مدلسازی ترمودینامیکی سامانه $[emim][eSO_4]$ + نمک + آب ۱۰۵
۵-۴-۳ مدلسازی سامانه $[emmim][eSO_4]$ + نمک + آب ۱۱۲

فصل ششم نتیجه گیری و پیشنهادها ۱۱۷

۶-۱ نتیجه گیری ۱۱۷

۶-۲ نوآوری ها ۱۱۸

۶-۳ پیشنهادها ۱۱۹

منابع ۱۲۱

پیوست ها ۱۳۱

الف: داده های تعادلی مربوط به سامانه دو فازی آبی و جداسازی زیست مولکول ها ۱۳۱

فهرست نشانه ها

A_x	ثابت دبای-هوکل
a_{ij} & b_{ij}	ضرایب پارامترهای برهمکنش دو تایی
ARD	میانگین انحراف نسبی
d	چگالی
D	ثابت دی الکتریک
e	بار الکترون
g	تابع انرژی آزاد گیبس
I_x	قدرت یونی
$I_{x,0}$	قدرت یونی محلول عاری از حلال مولکولی
k_B	ثابت بولتزمن
M	جرم مولکولی
N	تعداد خطوط رابط
N_A	عدد آووگادرو
OFa	تابع هدف بر پایه تساوی فعالیت اجزا در دو فاز
OFx	تابع هدف بر پایه کسر مولی اجزا
T	دمای مطلق، K
w	کسر وزنی، w/w
x	کسر مولی
y	کسر مولی واقعی
z	بار یون

نشانه های یونانی

α_{ij}	پارامتر غیرتصادفی
ΔS	آنتروپی مولی، j/mol.K
γ	ضریب فعالیت
ρ	پارامتر نزدیکترین تقریب، ۱۴/۹
υ	عدد استوکیومتری
ε_0	ضریب نفوذپذیری خلا
τ_i	پارامتر انرژی بر همکنش دو تایی
Γ_{ij}	عامل تصادفی بودن

بالانویس ها

calc.	calculated
E	excess
exp.	experimental
u	upper
l	lower

پایین نویس ها

a	anion
c	cation
m	molecular species (solvents)
s	salt
w	water
IL	Ionic Liquid
hyd	hydration
i,j,k	any component
I	upper phase
II	lower phase

فهرست جدول ها

عنوان **صفحه**

جدول۲- ۱ سامانه های دو فازی آبی مایع یونی-نمک (بدون مولکول زیستی)..... ۲۴
جدول۲- ۲ سامانه های دو فازی آب-مایع یونی برای جداسازی مولکول زیستی..... ۲۸
جدول۲- ۳ سامانه های دو فازی آبی مایع یونی-نمک برای جداسازی زیست مولکول ها..... ۳۰
جدول۲- ۴ مدل های ترمودینامیکی ارائه شده برای تعادل مایع-مایع دارای مایع یونی..... ۳۷

جدول۳- ۱ کارهای انجام شده روی سامانه های دو فازی آبی حاوی مایعات یونی آلکیل سولفات..... ۴۸
جدول۳- ۲ مشخصات مایعات یونی، نمک ها و زیست مولکول های استفاده شده در این پژوهش..... ۵۰
جدول۳- ۳ مشخصات تجهیزات استفاده شده در انجام آزمایش ها..... ۵۱
جدول۳- ۴ غلظت محلول های استاندارد اولیه مایعات یونی و نمک های استفاده شده در آزمایش ها..... ۵۲
جدول۳- ۵ داده های مربوط به تهیه محلول های استاندارد مایع یونی..... ۵۶
جدول۳- ۶ نتایج حاصل از تعیین طول موج جذب بیشینه برای [emim][eSO_4]..... ۵۷
جدول۳- ۷ نمونه ای از داده های مربوط به منحنی استاندارد [emim][eSO_4]..... ۵۷
جدول۳- ۸ نتایج تعیین دقت طیف سنج نور مرئی/ نامرئی در اندازه گیری غلظت مایع یونی..... ۵۸
جدول۳- ۹ نتایج بررسی اثر حضور نمک بر اندازه گیری غلظت مایع یونی با طیف سنج نور مرئی/نامرئی..... ۵۹
جدول۳- ۱۰ نتایج حاصل از تعیین منحنی استاندارد نمک فسفات هیدروژن پتاسیم..... ۶۰
جدول۳- ۱۱ نتایج تعیین دقت طیف سنج جذب اتمی در اندازه گیری غلظت نمک K_2HPO_4..... ۶۱
جدول۳- ۱۲ نتایج بررسی اثر غلظت مایع یونی در اندازه گیری غلظت نمک K_2HPO_4..... ۶۲
جدول۳- ۱۳ نتیجه تعیین طول موج بیشینه جذب برای پروتئین ها..... ۶۳
جدول۳- ۱۴ نتیجه بررسی میزان جذب مایعات یونی و نمک در طول موج ۲۷۸ nm..... ۶۳

جدول۵- ۱ مقدار خطای σx مدلسازی تعادل مایع-مایع با سه مدل NRTL، NRTL-NRF و UNIQUAC،..... ۹۹
جدول۵- ۲ پارامترهای مدلسازی تعادل مایع-مایع با سه مدل NRTL، NRTL-NRF و UNIQUAC..... ۱۰۱
جدول۵- ۳ پارامترهای برهمکنش دو تایی حاصل از داده های تعادل دوجزیی آب-[eSO_4][emim] و آب-نمک..... ۱۰۶
جدول۵- ۴ پارامترهای برهمکنش دوتایی مدل های NRTL-NRF و NRTL برای سامانه [eSO_4][emim] (۱)+..... ۱۰۷
جدول۵- ۵ مقدار ARD مدل های NRTL و NRTL-NRF برای سامانه [eSO_4][emim](۱) +..... ۱۰۹
جدول۵- ۶ پارامترهای برهمکنش دوتایی مدل NRTL-NRF برای سامانه [eSO_4][emmim](۱)..... ۱۱۲
جدول۵- ۷ مقدار ARD مدل NRTL-NRF برای سامانه [eSO_4][emmim](۱) + نمک(۲) + آب(۳)..... ۱۱۲

جدول الف- ۱ ترکیب درصد تعادلی (w/w٪) سامانه [eSO_4][emim](۱) + Na_2CO_3 (۲) + H_2O (۳)..... ۱۳۱
جدول الف- ۲ ترکیب درصد تعادلی (w/w٪) سامانه [eSO_4][emim](۱) + K_2HPO_4 (۲)+ H_2O (۳)..... ۱۳۲
جدول الف- ۳ ترکیب درصد تعادلی (w/w٪) سامانه [eSO_4][emim](۱) + Na_2SO_4 (۲) + H_2O (۳)..... ۱۳۳
جدول الف- ۴ ترکیب درصد تعادلی (w/w٪) سامانه [eSO_4][emmim](۱) + Na_2SO_4 (۲) + H_2O (۳)..... ۱۳۳
جدول الف- ۵ ترکیب درصد تعادلی (w/w٪) سامانه [eSO_4][emmim](۱) + Na_2CO_3 (۲) + H_2O (۳)..... ۱۳۴
جدول الف- ۶ ترکیب درصد تعادلی (w/w٪) سامانه [eSO_4][emmim](۱) + K_2HPO_4 (۲) + H_2O (۳)..... ۱۳۵

جدول الف- ۷ اثر غلظت اولیه پروتئین بی.اس.ای. بر توزیع بی.اس.ای. در سامانه مایع یونی(۱) + K_2HPO_4(۲) + آب(۳) + بی.اس.ای.(۴) در ۲۸۸/۱۵K ۱۳۶
جدول الف- ۸ اثر غلظت اولیه پروتئین بی.اس.ای. بر توزیع بی.اس.ای. در سامانه مایع یونی(۱) + K_2HPO_4(۲) + آب(۳) + بی.اس.ای.(۴) در ۲۹۸/۱۵K ۱۳۶
جدول الف- ۹ اثر غلظت اولیه مایع یونی بر توزیع بی.اس.ای. در سامانه مایع یونی(۱) + K_2HPO_4(۲) + آب(۳) + بی.اس.ای.(۴) در ۲۸۸/۱۵K ۱۳۷
جدول الف- ۱۰ اثر غلظت اولیه مایع یونی بر توزیع بی.اس.ای. در سامانه مایع یونی(۱) + K_2HPO_4(۲) + آب(۳) + بی.اس.ای.(۴) در ۲۹۸/۱۵K ۱۳۷
جدول الف- ۱۱ اثر غلظت اولیه نمک بر توزیع بی.اس.ای. در سامانه مایع یونی(۱) + K_2HPO_4(۲) + آب(۳) + بی.اس.ای.(۴) در ۲۸۸/۱۵K ۱۳۸
جدول الف- ۱۲ ثر غلظت اولیه نمک بر توزیع بی.اس.ای. در سامانه مایع یونی(۱) + K_2HPO_4(۲) + آب(۳) + بی.اس.ای.(۴) در ۲۹۸/۱۵K ۱۳۸
جدول الف- ۱۳ اثر pH بر توزیع بی.اس.ای. در سامانه مایع یونی(۱) + K_2HPO_4(۲) + آب(۳) + بی.اس.ای.(۴) در ۲۸۸/۱۵K ۱۳۹
جدول الف- ۱۴ اثر pH بر توزیع بی.اس.ای. در سامانه مایع یونی(۱) + K_2HPO_4(۲) + آب(۳) + بی.اس.ای.(۴) در ۲۹۸/۱۵K ۱۳۹
جدول الف- ۱۵ اثر حضور پروتئین بی.اس.ای. بر داده های تعادلی سامانه [emmim][eSO_4](۱) + K_2HPO_4(۲) + آب(۳) در ۲۹۸/۱۵K ۱۴۰

فهرست شکل ها

عنوان **صفحه**

شکل۲- ۱ رشد جهانی مقالات مربوط به مایعات یونی در فاصله ۲۰۱۲- ۱۹۸۲ ..... ۸
شکل۲- ۲ گونه های غالب کاتیون و آنیون مایعات یونی ۹
شکل۲- ۳ مقایسه فشار میان مایعات مولکولی و مایعات یونی ۱۰
شکل۲- ۴ نمودار فازی نمونه ای از سامانه دو فازی آبی پلیمر-پلیمر ۱۵
شکل۲- ۵ نمایی از جداسازی زیست مولکول ها با سامانه دو فازی آبی ۱۸

شکل۳- ۱ مرحله تشکیل سامانه دو فازی آبی مایع یونی-نمک با محلول های استاندارد اولیه ۵۳
شکل۳- ۲ مرحله آنالیز غلظت نمک و مایع یونی هر فاز در سامانه دو فازی آبی مایع یونی-نمک ۵۴
شکل۳- ۳ تعیین λ_{max} برای محلول ppm ۳۰ از مایع یونی $[emim][eSO_4]$ ۵۷
شکل۳- ۴ نمونه ای از منحنی استاندارد برای مایع یونی $[emim][eSO_4]$ ۵۸
شکل۳- ۵ نمونه ای از منحنی استاندارد برای نمک فسفات هیدروژن پتاسیم ۶۱

شکل۴- ۱ انرژی گیبس مولی اختلاط بر حسب کسر مولی جزء ۱ د رمخلوط در دو دما ۶۶
شکل۴- ۲ الگوریتم محاسبات تعادل مایع-مایع ۶۹

شکل۵- ۱ مقایسه نتایج پژوهش حاضر با نتایج دِیو و همکاران ۷۸
شکل۵- ۲ کسر وزنی مایع یونی بر حسب کسر وزنی نمک برای سامانه $[emim][eSO_4]$ (۱) + نمک (۲) + آب (۳) در سه دما ۷۹
شکل۵- ۳ کسر وزنی مایع یونی بر حسب کسر وزنی نمک (Na_2CO_3:● ، Na_2SO_4:■ ، K_2HPO_4: ▲) برای سامانه $[emim][eSO_4]$ (۱) + نمک (۲) + آب (۳) در سه دما ۷۹
شکل۵- ۴ کسر وزنی مایع یونی بر حسب کسر وزنی نمک برای سامانه $[emmim][eSO_4]$ (۱) + نمک (۲) + آب (۳) در سه دما ۸۰
شکل۵- ۵ کسر وزنی مایع یونی بر حسب کسر وزنی نمک (Na_2CO_3:● ، Na_2SO_4:■ ، K_2HPO_4: ▲) برای سامانه $[emmim][eSO_4]$ (۱) + نمک (۲) + آب (۳) در سه دما ۸۱
شکل۵- ۶ کسر وزنی مایع یونی ($[emmim][eSO_4]$: مشکی، $[emim][eSO_4]$: خاکستری) بر حسب کسر وزنی نمک (Na_2CO_3 : ○ ؛ Na_2SO_4 : □ ؛ K_2HPO_4 : Δ) برای سامانه مایع یونی (۱) + نمک (۲) + آب (۳) ۸۳
شکل۵- ۷ کسر وزنی بی.اس.ای. در فاز بالا بر حسب کسر وزنی اولیه بی.اس.ای در سامانه مایع یونی (۱) + K_2HPO_4 (۲) + آب (۳) + بی.اس.ای. (۴) ۸۵
شکل۵- ۸ کسر وزنی بی.اس.ای. در فاز بالا بر حسب کسر وزنی اولیه مایع یونی در سامانه مایع یونی (۱) + K_2HPO_4 (۲) + آب (۳) + بی.اس.ای. (۴) ۸۶
شکل۵- ۹ کسر وزنی بی.اس.ای. در فاز بالا بر حسب کسر وزنی اولیه نمک در سامانه مایع یونی (۱) + K_2HPO_4 (۲) + آب (۳) + بی.اس.ای. (۴) ۸۷
شکل۵- ۱۰ کسر وزنی بی.اس.ای. در فاز بالا بر حسب pH محلول در سامانه مایع یونی (۱) + K_2HPO_4 (۲) + آب (۳) + بی.اس.ای. (۴) ۸۸

شکل۵- ۱۱ کسر وزنی مایع یونی ([emmmim][eSO_4] : توخالی و [emim][eSO_4] : توپر) بر حسب کسر وزنی نمک برای سامانه مایع یونی (۱) + K_2HPO_4 (۲) + آب (۳) در سه pH ۸۹
شکل۵- ۱۲ کسر وزنی مایع یونی بر حسب کسر وزنی نمک در سامانه [emmmim][eSO_4] (۱) + K_2HPO_4 (۲) + آب (۳) در دمای ۲۹۸/۱۵K؛ (▲ : سامانه بدون پروتئین، ○ : سامانه با پروتئین). ۹۰
شکل۵- ۱۳ کسر وزنی بی.اس.ای. در فاز بالا بر حسب کسر وزنی اولیه بی.اس.ای. در سامانه مایع یونی (۱) + Na_2CO_3 (۲) + آب(۳) + بی.اس.ای. (۴) در ۲۹۸/۱۵K ۹۱
شکل۵- ۱۴ کسر وزنی بی.اس.ای. در فاز بالا بر حسب کسر وزنی اولیه مایع یونی در سامانه مایع یونی (۱) + Na_2CO_3 (۲) + آب (۳) + بی.اس.ای. (۴) در ۲۹۸/۱۵K ۹۱
شکل۵- ۱۵ کسر وزنی بی.اس.ای. در فاز بالا بر حسب کسر وزنی اولیه نمک در سامانه مایع یونی (۱) + Na_2CO_3(۲) + آب(۳) + بی.اس.ای. (۴) در ۲۹۸/۱۵K ([emmmim][eSO_4] : ■ و [emim][eSO_4] : ●) ۹۲
شکل۵- ۱۶ اثر pH (در سه مقدار ۱۰/۸۲، ۱۱/۶۵ و ۱۳/۰۰) بر توزیع بی.اس.ای. در فاز بالا در سامانه مایع یونی (۱) + Na_2CO_3 (۲) + آب (۳) + بی.اس.ای. ۹۲
شکل۵- ۱۷ کسر وزنی آلفا-آمیلاز در فاز بالا بر حسب کسر وزنی اولیه آلفا-آمیلاز در سامانه مایع یونی (۱) + Na_2CO_3 (۲) + آب (۳) + آلفا-آمیلاز (۴) ۹۳
شکل۵- ۱۸ کسر وزنی آلفا-آمیلاز در فاز بالا بر حسب کسر وزنی اولیه مایع یونی در سامانه مایع یونی (۱) + Na_2CO_3 (۲) + آب (۳) + آلفا-آمیلاز (۴) ۹۴
شکل۵- ۱۹ کسر وزنی آلفا-آمیلاز در فاز بالا بر حسب کسر وزنی اولیه نمک در سامانه مایع یونی (۱) + Na_2CO_3 (۲) + آب (۳) + آلفا-آمیلاز (۴) ۹۴
شکل۵- ۲۰ کسر وزنی لیزوزیم در فاز بالا بر حسب کسر وزنی اولیه مایع یونی در سامانه مایع یونی (۱) + Na_2CO_3 (۲) + آب (۳) + لیزوزیم (۴) ۹۵
شکل۵- ۲۱ کسر وزنی لیزوزیم در فاز بالا بر حسب کسر وزنی اولیه نمک در سامانه مایع یونی (۱) + Na_2CO_3 (۲) + آب (۳) + لیزوزیم (۴) ۹۶
شکل۵- ۲۲ مقایسه داده های تعادلی برای سامانه A: هگزان، B: بنزن، C: [emim][eSO_4] در ۲۹۸/۱۵ K با مدل UNIQUAC ۱۰۴
شکل۵- ۲۳ مقایسه داده های تعادلی برای سامانه A: نونان، B: تولوئن، C: [empy][eSO_4] در ۲۹۸/۱۵ K با مدل NRTL ۱۰۴
شکل۵- ۲۴ مقایسه داده های تعادلی برای سامانه A: هگزان، B: بنزن، C: [bmim][mSO_4] در ۲۹۸/۱۵ K با مدل NRTL-NRF ۱۰۵
شکل۵- ۲۵ ضریب فعالیت آب (γ_2) بر حسب کسر مولی مایع یونی (x_1) در سامانه [emim][eSO_4] (۱)+ H_2O (۲): (●) داده های آزمایشگاهی[۱۲۴] ؛ (—) NRTL-NR، (- - -) NRTL ۱۰۷
شکل۵- ۲۶ کسر وزنی مایع یونی برحسب کسر وزنی نمک (●: Na_2CO_3، ■: Na_2SO_4، ▲: K_2HPO_4) برای مقایسه نتایج مدل NRTL-NRF (—) با داده های تجربی سامانه [emim][eSO_4] (۱) + نمک(۲) + آب (۳) در ۲۸۸/۱۵K ۱۰۹
شکل۵- ۲۷ کسر وزنی مایع یونی برحسب کسر وزنی نمک (●: Na_2CO_3، ■: Na_2SO_4، ▲: K_2HPO_4) برای مقایسه نتایج مدل NRTL-NRF (—) با داده های تجربی سامانه [emim][eSO_4] (۱) + نمک(۲) + آب (۳) در ۲۹۸/۱۵K ۱۱۰

شکل۵- ۲۸ کسر وزنی مایع یونی برحسب کسر وزنی نمک (●: Na_2CO_3، ■: Na_2SO_4، ▲: K_2HPO_4) برای مقایسه نتایج مدل NRTL-NRF (—) با داده های تجربی سامانه [emim][eSO_4] (۱) + نمک(۲) + آب (۳) در ۳۱۳/۱۵K ۱۱۰
شکل۵- ۲۹ مقایسه خطوط رابط مدل NRTL-NRF (○--) با داده های تجربی (●—) برای سامانه [emim][eSO_4] (۱) + نمک (۲) + آب (۳) در سه دما؛ (الف-ج)..... ۱۱۱
شکل۵- ۳۰ کسر وزنی مایع یونی برحسب کسر وزنی نمک (●: Na_2CO_3، ■: Na_2SO_4، ▲: K_2HPO_4) برای مقایسه نتایج مدل NRTL-NRF (—) با داده های تجربی سامانه [emmim][eSO_4] (۱) + نمک (۲) + آب (۳) در ۲۸۸/۱۵K ۱۱۳
شکل۵- ۳۱ کسر وزنی مایع یونی برحسب کسر وزنی نمک (●: Na_2CO_3، ▲: K_2HPO_4) برای مقایسه نتایج مدل NRTL-NRF (—) با داده های تجربی سامانه [emmim][eSO_4] (۱) + نمک (۲) + آب (۳) در ۲۹۸/۱۵K... ۱۱۳
شکل۵- ۳۲ کسر وزنی مایع یونی برحسب کسر وزنی نمک (●: Na_2CO_3، ▲: K_2HPO_4) برای مقایسه نتایج مدل NRTL-NRF (—) با داده های تجربی سامانه [emmim][eSO_4] (۱) + نمک (۲) + آب (۳) در دمای ۳۱۳/۱۵K ۱۱۴
شکل۵- ۳۳ مقایسه خطوط رابط مدل NRTL-NRF (○--) با داده های تجربی (●—) برای سامانه [emmim][eSO_4] (۱) + نمک(۲) + آب(۳) در سه دما ۱۱۵