



دانشکده شیمی
گروه شیمی فیزیک

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی فیزیک

عنوان

مطالعه نمودار فازی سیستم های آبی متشکل از پلی وینیل پیرولیدون ۳۵۰۰
و نمکهای سدیم سولفیت و سدیم سولفات در دماهای مختلف

استاد راهنما

دکتر محمد تقی زعفرانی معطر

استاد مشاور

دکتر حبیب اشعشی سرخابی

پژوهشگر

وحید عبدی زاده علیار

بهمن ماه ۱۳۹۰

بِ نَامِ خُداوندِ انبیا





تقدیم به دو بیکران بی همتا

آنان که راستی قائم در شکستی قاتلان تجلی یافت.

دو کوه کران بهایی که بی هیچ منت و ادعایی، حسنی ایشان را مری نمودند بر حسنی ایم

در برابر وجود کرامی شان، زانوی ادب بر زمین می نهد و بادی ملو از عشق و محبت بردستان پر

مهرشان بوسه می زخم.

تقدیم به مادر مهربانم و روح پدر بزرگوارم

تقدیم به برادر حمید

یک آسمان سگوه و ایثار که با خداکاری خود و تحمل سختی ها، زندگی را بر من آسان نمود و در طول دوران تحصیل همواره

مشوقم شد.

تقدیم به همسرم رعنا

فرشته حلم و مهربانی، خاضع و بی ریا، صبور و باگذشت

که با همه کم و کاستی هام ساخته و سنگ صبورم بوده است.



تقدیر و تشکر از:

استاد راهنمای بزرگوارم آقای "دکتر محمد تقی زعفرانی معطر" که امر سرپرستی این پایان نامه را بر عهده داشتند و همواره مرا از راهنماییهای ارزنده شان بهره مند ساختند.

استاد مشاور ارجمندم آقای "دکتر حبیب اشقی سرخابی" بخاطر راهنماییهای علمی ارزشمندی که در انجام این پایان نامه مبذول داشتند.

استاد کرامتدربخش آقای "دکتر عباس مهر داد" مدیریت محترم گروه شیمی فیزیک که امر داوری این پایان نامه را متحمل شدند.

استاد کرامتدربخش گروه های شیمی فیزیک، شیمی آلی، شیمی تجزیه و شیمی معدنی.

ریاست محترم دانشکده شیمی آقای "دکتر حسینی"، معاونت محترم پژوهشی آقای "دکتر نجار" و معاونت محترم آموزشی آقای "دکتر ارسلانی".

دوستان و همکاران عزیزم آقایان کیچو، نصیری، نعمتی، ایزدی، حسین زاده، فروزش، هوشمند، آقاچانی، کریمی، مرادی، سلیمانی،

بیک، زمانی، رازی، فروخانماجدان، اسدزاده، جعفری، سرمد و توحیدی فر.

کلیه کارکنان محترم دانشکده شیمی، کادر محترم آموزش، دبیرخانه، کتابخانه، کامپیوتر، زیراکس، کارگاه شیشه گری، انبار مواد، نگهبانی و خدمات آموزشی.

نام خانوادگی: عبدی زاده علیار	نام: وحید
عنوان پایان نامه: مطالعه نمودار فازی سیستم های آبی متشکل از پلی وینیل پیرولیدون ۳۵۰۰ و نمکهای سدیم سولفیت و سدیم سولفات در دماهای مختلف .	
استاد راهنما: آقای دکتر محمد تقی زعفرانی معطر استاد مشاور: آقای دکتر حبیب اشعنی سرخابی	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: شیمی فیزیک	تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۹۰/۱۱/۱۹
دانشگاه: تبریز	دانشکده: شیمی
تعداد صفحه: ۱۱۴	
کلید واژه: سیستم های دو فازی آبی، دیاگرام فاز، تعادل فاز مایع- مایع، پلی وینیل پیرولیدون ۳۵۰۰، سدیم سولفیت، سدیم سولفات .	
چکیده:	
<p>داده های تعادل مایع- مایع سیستم های $PVP_{3500} + Na_2SO_4$ و $PVP_{3500} + Na_2SO_3 + H_2O$ + H_2O در دماهای ۲۵، ۳۵ و $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ و همچنین داده های تعادل مایع- جامد سیستم های فوق در دمای $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ به دست آمد. پارامترهای یک معادله غیر خطی تجربی و معادله مرچاک به صورت یک تابع خطی از دما به فرم $(T - T_0) K$ تغییر داده شد و داده های باینودال با معادله های حاصل برازش شد. به این نتیجه رسیدیم که معادله تجربی غیر خطی نتایج بهتری را در برازش داده های باینودال ارائه می دهد.</p> <p>همچنین معادله سستسچینو، معادلات اتمر تویاس و بنکرافت، معادله اسموتیک ویریال، مدل NRTL توسعه یافته و مدل NRTL اصلاح شده برای برازش و پیش بینی داده های خطوط ارتباطی به کار گرفته شدند. نتایج نشان می دهد که تمام معادلات از کارایی مناسبی برخوردار هستند. به خصوص معادله وابسته به دمای سستسچینو که تنها با دو پارامتر توانسته است داده های خطوط ارتباطی را به خوبی برازش نماید که نتیجه آن توانایی معادله سستسچینو (تنها با دو پارامتر آزاد) در پیش بینی داده های خطوط ارتباطی در محدوده دمایی ۲۵ تا $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ بسیار بهتر از سایر معادلات به کار گرفته شده است.</p> <p>به علاوه انرژی آزاد نقطه ابری شدن برای سیستم های مورد مطالعه در این پروژه و برخی</p>	

کارهای قبلی انجام گرفته بر روی پلیمر PVP₃₅₀₀ محاسبه شد. داده‌های حاصل نشان می‌دهد که افزایش انرژی نیروی پیش برنده تشکیل سیستم دو فازی آبی در موارد مطالعه شده می‌باشد. همچنین انرژی آزاد جدایی فازها برای نشان دادن قدرت نمک‌زدایی نمک‌های با آنیون‌های متفاوت مورد استفاده قرار گرفت. به این نتیجه رسیدیم که نتایج در تطابق با نتایج گزارش شده قبلی است و نشان می‌دهد که نمک زدایی بهتر پلیمر PVP₃₅₀₀ زمانی مشاهده می‌شود که کاتیون‌ها و آنیون‌های نمک تشکیل دهنده دارای مقادیر انرژی آزاد آبپوشی منفی‌تر باشند.

علاوه بر این نمودار فاز کامل سیستم‌های مورد مطالعه در دمای 25°C به دست آمده و رفتار تعادل مایع-جامد سیستم‌های PVP₃₅₀₀ + salt + water مورد مطالعه، بر اساس میزان انحلال پذیری نمک بحث شد. به این نتیجه رسیده‌ایم که در مورد نمک‌های سدیم که دارای انحلال-پذیری معمولی هستند، پلیمر باعث استخراج نمک از محلول می‌گردد. در مورد نمک‌های پتاسیم پیش بینی می‌شود از آنجایی که دارای انحلال‌پذیری بالایی هستند نمک موجب استخراج پلیمر از محلول گردد.

فهرست مطالب

صفحه

موضوع

فصل اول: مقدمه و بررسی منابع

- ۱-۱- مقدمه ۲
- ۲-۱- ناحیه تک فازی ۸
- ۳-۱- تعادلهای مایع- مایع (LLE) ۹
- ۱-۳-۱- محلول‌های پلیمر ۱۱
- ۲-۳-۱- علت جدایی فاز ۱۲
- ۳-۳-۱- نمودار فاز ۱۴
- ۴-۳-۱- بررسی اثر پارامترهای مؤثر در تشکیل سیستم‌های دو فازی ۱۷
- ۱-۴-۳-۱- اثر جرم مولکولی پلیمر ۱۷
- ۲-۴-۳-۱- اثر نمک ۱۸
- ۱-۲-۴-۳-۱- اثر آنیون ۱۸
- ۲-۲-۴-۳-۱- اثر کاتیون ۱۹
- ۳-۴-۳-۱- اثر دما ۲۰
- ۴-۴-۳-۱- اثر pH ۲۱
- ۵-۳-۱- توزیع بیومولکول‌ها ۲۳
- ۴-۱- تعادلهای مایع- جامد (LLSE) ۲۳
- ۵-۱- تعادلهای مایع- جامد (LSE) ۲۴
- ۶-۱- تعادلهای مایع- جامد- جامد (LSSE) ۲۴
- ۷-۱- مدلسازی ۲۴
- ۱-۷-۱- مدل‌های ارائه شده برای برازش داده‌های منحنی باینودال ۲۵
- ۲-۷-۱- مدلسازی داده‌های خطوط ارتباطی ۲۷
- ۱-۲-۷-۱- معادله تجربی اتمر توپاس معادله پتانسیل بن کرافت ۲۷

۲۸.....	۱-۷-۲-۲- معادله تجربی ستسچینو
۳۰.....	۱-۷-۲-۳- مدل‌های ترکیب موضعی
۳۱.....	۱-۷-۲-۳-۱- سهم برهمکنش های دوربرد
۳۳.....	۱-۷-۲-۳-۲- سهم برهمکنشهای کوتاه برد
۳۵.....	۱-۷-۲-۳-۳- مدل توسعه یافته NRTL
۳۷.....	۱-۷-۲-۳-۴- مدل اصلاح شده NRTL
۳۹.....	۱-۷-۲-۳-۵- سهم ترکیبی
۴۰.....	۱-۷-۲-۴- معادله اسمزی ویريال
۴۱.....	۱-۸- اهداف

فصل دوم: مواد و روش ها

۴۴.....	۲-۱- مواد مورد استفاده
۴۴.....	۲-۲- ابزار مورد استفاده برای رسم منحنی باینودال
۴۵.....	۲-۳- روش تجربی رسم منحنی باینودال
۴۶.....	۲-۴- روش تجربی بدست آوردن خطوط ارتباطی
۴۷.....	۲-۴-۱- آنالیز نمک
۴۸.....	۲-۴-۲- تعیین غلظت پلیمر
۴۹.....	۲-۵- روش تجربی بدست آوردن مرزهای ناحیه تعادلات مایع - جامد (LSE)
۵۰.....	۲-۵-۱- مرز ناحیه LLE-LLSE
۵۰.....	۲-۵-۲- مرز ناحیه LSE-LSSE
۵۰.....	۲-۵-۳- مرز ناحیه LLSE
۵۱.....	۲-۶- تعیین نوع کریستالهای نمک

فصل سوم: نتایج و بحث

۵۳.....	۳-۱- بخش تجربی
۵۴.....	۳-۱-۱- تعادلات مایع- مایع

۵۴.....	۳-۱-۱-۱- نتایج منحنی های باینودال (binodal)
۵۹.....	۳-۱-۱-۲- نتایج خطوط ارتباطی (Tie-lines)
۶۴.....	۳-۱-۱-۳- بررسی نتایج حاصل از نمودار های فاز
۶۴.....	۳-۱-۱-۳- بررسی اثر دما بر روی نمودار های فاز
۶۵.....	۳-۱-۱-۲- بررسی اثر نوع نمک بر روی منحنی های باینودال
۷۱.....	۳-۱-۱-۴- محاسبه نقطه پلیت نمودار فاز
۷۴.....	۳-۱-۱-۵- محاسبه انرژی آزاد نقطه ابری شدن
۷۶.....	۳-۱-۱-۲- تعادلات مایع- جامد
۷۸.....	۳-۱-۲-۱- نتایج طیف سنجی XRD
۸۰.....	۳-۱-۲-۲- نمودار فاز کامل
۸۰.....	۳-۱-۲-۲-۱- سیستم $PVP_{3500}(1) + Na_2SO_3(2) + H_2O(3)$
۸۱.....	۳-۱-۲-۲-۲- سیستم $PVP_{3500}(1) + Na_2SO_4(2) + H_2O(3)$
۸۴.....	۳-۱-۲- بخش تئوری
۸۴.....	۳-۱-۲-۱- مدلسازی داده های منحنی باینودال
۸۸.....	۳-۱-۲-۲- مدلسازی داده های خطوط ارتباطی
۹۰.....	۳-۱-۲-۲-۱- مدلسازی با معادلات نیمه تجربی
۹۸.....	۳-۱-۲-۲-۲- مدلسازی با مدل های ترکیب موضعی
۱۰۲.....	نتیجه گیری
۱۰۳.....	پیشنهادات

فهرست اشکال

موضوع

صفحه

- شکل (۱-۱): نمای کلی از مراحل مختلف جداسازی بیو مولکول ها و بیو پلیمر ها ۴
- شکل (۲-۱): انواع سیستم های دو فازی ۵
- شکل (۳-۱): ساختار مونومر پلی وینیل پیرولیدون ۱۰
- شکل (۴-۱): نمودار فاز راست گوش سیستم دو فازی آبی ۱۶
- شکل (۱-۲): ابزار مورد استفاده در تعیین منحنی باینودال به روش نقطه ابری ۴۵
- شکل (۱-۳): منحنی باینودال برای سیستم $PVP_{3500} (1) + Na_2SO_3 (2) + H_2O(3)$ در دماهای مختلف. $T = 298.15 (○)$ ، $T = 308.15 (●)$ و $T = 318.1K (Δ)$ ؛ خطوط پیوسته نشان دهنده نتایج حاصل از برازش دادهها با استفاده از معادله (۷-۱) می باشند. ۵۸
- شکل (۲-۳): منحنی باینودال برای سیستم $PVP_{3500} (1) + Na_2SO_4 (2) + H_2O(3)$ در دماهای مختلف. $T = 298.15$ ، $T = 308.15 (●)$ و $T = 318.1K (Δ)$ ؛ خطوط پیوسته نشان دهنده نتایج حاصل از برازش دادهها با استفاده از معادله (۷-۱) می باشند. ۵۸
- شکل (۳-۳): منحنی باینودال برای سیستم $PVP_{3500} (1) + Na_3PO_4 (2) + H_2O(3)$ در دماهای مختلف. $T = 298.15$ ، $T = 308.15 (●)$ و $T = 318.1K (Δ)$ ۵۹
- شکل (۴-۳): نتایج خطوط ارتباطی سیستم $PVP_{3500} (1) + Na_2SO_3 (2) + H_2O(3)$ در دمای $298.15 K$. $(●)$ نتایج منحنی باینودال، $(—○—)$ نتایج خطوط ارتباطی. ۶۲
- شکل (۵-۳): نتایج خطوط ارتباطی سیستم $PVP_{3500} (1) + Na_2SO_4 (2) + H_2O(3)$ در دمای $T=298.15 K$. $(●)$ نتایج منحنی باینودال، $(—○—)$ نتایج خطوط ارتباطی. ۶۲
- شکل (۶-۳): نتایج تجربی داده های خطوط ارتباطی برای سیستم $PVP_{3500} (1) + Na_2SO_3 (2) + H_2O(3)$ در دو دما: $T=298.15 (—○—)$ و $T=318.15 K (---×---$) . همچنین نمادهای $(●)$ و $(□)$ به ترتیب نشان دهنده موقعیت محلول مادر مربوطه در دماهای $T = 298.15 K$ و $T = 318.15 K$ است. ۶۳
- شکل (۷-۳): نتایج تجربی داده های خطوط ارتباطی برای سیستم $PVP_{3500} (1) + Na_2SO_4 (2) + H_2O(3)$ در دو دما: $T=298.15 (—○—)$ و $T=318.15 K (---×---$) . همچنین نمادهای $(●)$ و $(□)$ به ترتیب نشان دهنده موقعیت محلول مادر مربوطه در دماهای $T = 298.15 K$ و $T = 318.15 K$ است. ۶۳
- شکل (۸-۳): منحنی باینودال برای سیستم $PVP_{3500} (1) + salt (2) + H_2O(3)$ در دماهای ۲۹۸.۱۵ کلوین. $(●)$ Na_2SO_3 ، $Na_2SO_4 (○)$ و $Na_3PO_4 (Δ)$ ۷۰
- شکل (۹-۳): منحنی باینودال برای سیستم $PVP_{3500} (1) + salt (2) + H_2O(3)$ در دماهای ۲۹۸.۱۵ کلوین. $(●)$ $Na_3PO_4 (Δ)$ و $K_3PO_4 (●)$ ۷۰

شکل (۱۰-۳): نمودار باینودال، خطوط ارتباطی، خطوط کمکی و نقطه پلیت محاسبه شده به کمک رابطه (۱-۳) برای سیستم

۷۲..... $T = 298.15 \text{ K}$ در دمای $\text{PVP}_{3500}(1) + \text{Na}_2\text{SO}_3(2) + \text{H}_2\text{O}(3)$

شکل (۱۱-۳): نمودار باینودال، خطوط ارتباطی، خطوط کمکی و نقطه پلیت محاسبه شده به کمک رابطه (۱-۳) برای سیستم

۷۳..... $T = 298.15 \text{ K}$ در دمای $\text{PVP}_{3500}(1) + \text{Na}_2\text{SO}_4(2) + \text{H}_2\text{O}(3)$

شکل (۱۲-۳): رفتار تجربی مشاهده شده برای سیستمهای دو فازی آبی $\text{PVP}_{3500} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ و

۷۷..... $\text{PVP}_{3500} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ با افزایش غلظت پلیمر

شکل (۱۳-۳): طیف XRD کریستال نمک حاصل برای سیستم $\text{PVP}_{3500} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

۷۹..... () با پیک های مربوط به کارت ۱۴۶۵-۳۷ ()

شکل (۱۴-۳): تطبیق پیک های مربوط به کریستال Na_2SO_4 () با پیک های مربوط به کارت ۰۵-۰۶۵۳ ()

شکل (۱۵-۳): تطبیق پیک های مربوط به کریستال Na_2SO_3 () با پیک های مربوط به کارت ۰۵-۰۶۵۳ ()

شکل (۱۶-۳): نمودار فاز کامل سیستم $\text{PVP}_{3500} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ در دمای $T = 298.15 \text{ K}$

شکل (۱۷-۳): نمودار فاز کامل سیستم $\text{PVP}_{3500} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ در دمای $T = 298.15 \text{ K}$

شکل (۱۸-۳): تحقیق وجود رابطه خطی بین $\ln[(1 - w_{2top})w_{2top}]$ و $\ln[(1 - w_{1top})w_{1top}]$ برای

سیستم $\text{PVP}_{3500} + \text{salt} + \text{water}$ در دمای $T = 298.15 \text{ K}$ ؛ Na_2SO_3 : (○) مقادیر تجربی و (—) مقادیر محاسبه

شده؛ Na_2SO_4 : (□) مقادیر تجربی و (---) مقادیر محاسبه شده. ۹۷.....

شکل (۱۹-۳): تحقیق وجود رابطه خطی بین $\ln[(w_{3top}w_{1bot})]$ و $\ln[(w_{3bot}w_{2bot})]$ برای سیستم

$\text{PVP}_{3500} + \text{salt} + \text{water}$ در دمای $T = 298.15 \text{ K}$ ؛ Na_2SO_3 : (○) مقادیر تجربی و (—) مقادیر محاسبه

شده؛ Na_2SO_4 : (□) مقادیر تجربی و (---) مقادیر محاسبه شده. ۹۷.....

فهرست جداول

موضوع	صفحه
جدول (۱-۲) مواد شیمیایی مصرفی و خصوصیات هر کدام از این مواد.....	۴۴
جدول (۲-۲): ضرایب معادله (۱-۲) در دمای 298.15 K	۴۹
جدول (۱-۳): نتایج داده های نمودار باینودال برای سیستم $PVP_{3500} (1) + Na_2SO_3 (2) + H_2O(3)$ در دماهای $T = (298.15, 308.15 \text{ and } 318.15) \text{ K}$	۵۵
جدول (۲-۳): نتایج داده های نمودار باینودال برای سیستم $PVP_{3500} (1) + Na_2SO_4 (2) + H_2O(3)$ در دماهای $T = (298.15, 308.15 \text{ and } 318.15) \text{ K}$	۵۶
جدول (۳-۳): نتایج داده های نمودار باینودال برای سیستم $PVP_{3500} (1) + Na_3PO_4 (2) + H_2O(3)$ در دماهای $T = (298.15, 308.15 \text{ and } 318.15) \text{ K}$	۵۷
جدول (۴-۳): نتایج داده های خطوط ارتباطی برای سیستم $PVP_{3500} (1) + Na_2SO_3 (2) + H_2O(3)$ در دماهای $T = (298.15, 308.15 \text{ and } 318.15) \text{ K}$	۶۰
جدول (۵-۳): نتایج داده های خطوط ارتباطی برای سیستم $PVP_{3500} (1) + Na_2SO_4 (2) + H_2O(3)$ در دماهای $T = (298.15, 308.15 \text{ and } 318.15) \text{ K}$	۶۱
جدول (۶-۳): مقدار پارامترهای معادله (۱-۳) و مشخصات نقطه پلیت برای سیستم $PVP_{3500}(1) + Na_2SO_3(2) + H_2O(3)$ در دماهای $T = (298.15, 308.15 \text{ and } 318.15) \text{ K}$	۷۲
جدول (۷-۳): مقدار پارامترهای معادله (۱-۳) و مشخصات نقطه پلیت برای سیستم $PVP_{3500}(1) + Na_2SO_4(2) + H_2O(3)$ در دماهای $T = (298.15, 308.15 \text{ and } 318.15) \text{ K}$	۷۳
جدول (۸-۳): مقادیر داده های انرژی آزاد، آنتالپی و آنتروپی نقطه ابری شدن برای برخی سیستمهای دو فاز $PVP_{3500}(1) + salt(2) + H_2O(3)$ در $T = (298.15, 308.15 \text{ and } 318.15) \text{ K}$	۷۵

جدول (۳-۹): داده‌های نقاط مرزی سیستم $PVP_{3500}(1) + Na_2SO_3(2) + H_2O(3)$ در دمای $T = 298.15$ K ۸۱

جدول (۳-۱۰): داده‌های نقاط مرزی سیستم $PVP_{3500}(1) + Na_2SO_3(2) + H_2O(3)$ در دمای $T = 298.15$ K ۸۱

جدول (۳-۱۱): نتایج حاصل از برازش داده‌های باینودال برای سیستم $PVP_{3500} + Na_2SO_3 + H_2O$ در دماهای $T = (298.15, 308.15 \text{ and } 318.15)$ K ۸۶

جدول (۳-۱۲): نتایج حاصل از برازش داده‌های باینودال برای سیستم $PVP_{3500} + Na_2SO_4 + H_2O$ در دماهای $T = (298.15, 308.15 \text{ and } 318.15)$ K ۸۶

جدول (۳-۱۳): نتایج حاصل از برازش داده‌های باینودال برای سیستم $PVP_{3500} + Na_2SO_3 + H_2O$ در دماهای $T = (298.15, 308.15 \text{ and } 318.15)$ K ۸۷

جدول (۳-۱۴): نتایج حاصل از برازش داده‌های باینودال برای سیستم $PVP_{3500} + Na_2SO_4 + H_2O$ در دماهای $T = (298.15, 308.15 \text{ and } 318.15)$ K ۸۷

جدول (۳-۱۵): نتایج حاصل از برازش داده‌های خطوط ارتباطی برای سیستم $PVP_{3500} + Na_2SO_3 + H_2O$ در دماهای $T = (298.15, 308.15 \text{ and } 318.15)$ K ۹۲

جدول (۳-۱۶): نتایج حاصل از برازش داده‌های خطوط ارتباطی برای سیستم $PVP_{3500} + Na_2SO_4 + H_2O$ در دماهای $T = (298.15, 308.15 \text{ and } 318.15)$ K ۹۳

جدول (۳-۱۷): مقادیر پارامترهای دو تایی مدل‌های Extended NRTL و Modified NRTL برای سیستم $PVP_{3500} + Na_2SO_3 + H_2O$ در دماهای $T = (298.15, 308.15 \text{ and } 318.15)$ K ۹۹

جدول (۳-۱۸): مقادیر پارامترهای دو تایی مدل‌های Extended NRTL و Modified NRTL برای سیستم $PVP_{3500} + Na_2SO_4 + H_2O$ در دماهای $T = (298.15, 308.15 \text{ and } 318.15)$ K ۱۰۰

جدول (۳-۱۹): پارامترهای مدل‌های Modified NRTL و Extended NRTL به صورت تابعی از دما برای

سیستم $\text{PVP3500} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ در دماهای $T = (298.15, 308.15 \text{ and } 318.15) \text{ K}$.. ۱۰۱

جدول (۳-۲۰): پارامترهای مدل‌های modified NRTL و extended NRTL به صورت تابعی از دما برای

سیستم $\text{PVP3500} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ در دماهای $T = (298.15, 308.15 \text{ and } 318.15) \text{ K}$.. ۱۰۱

فصل اول

مقدمه و بررسی منابع

استخراج مایع - مایع



۱-۱- مقدمه

همه‌ی مواد مورد مصرف نوع بشر به طور مستقیم یا غیرمستقیم از زمین به دست می‌آید. برخی از این مواد به طور طبیعی و خام در طبیعت وجود دارد و همان طور که به دست می‌آید مصرف می‌شود. اما بیشتر مواد به صورت آماده در طبیعت وجود ندارند، آنها یا به صورت ترکیب با مواد دیگر و یا به صورت مخلوط است و یا حتی باید آنها را به شکل مصنوعی ساخت. حتی بسیاری از مواد سنتزی نیز پس از سنتز نیازمند خالص‌سازی می‌باشند. لذا سنتز، جداسازی و خالص‌سازی مواد شیمیایی و مواد طبیعی از مهمترین عوامل به کارگیری روش‌های مختلف در اشل‌های صنعتی و آزمایشگاهی است. به کلیه روش‌هایی که طی آن یک ماده را از مخلوط آن جدا می‌کنند روش‌های جداسازی می‌گویند. تقطیر^۱، تبلور^۲، استخراج^۳، تصعید^۴ و کروماتوگرافی^۵ از مهمترین روش‌های به کار گرفته شده برای جداسازی در اشل آزمایشگاهی می‌باشند.

جداسازی و خالص‌سازی بیو مولکولها و بیو پلیمرها در مقیاس بزرگ از لحاظ صنعتی اهمیت خاصی دارند و از آنجایی که پروتئین‌ها فراوان ترین مولکولهای آلی در سلولها هستند لذا پیشرفت در بیوشیمی و بیولوژی سلولی نیز عمیقا به روشهای جداسازی مناسب و کارآمد وابسته است. روش‌های مختلفی برای جداسازی پروتئین‌ها در مقیاس صنعتی وجود دارد که برخی از آنها عبارتند از:

(۱) روش براساس رسوب دهی

(۲) روش بر اساس جذب سطحی

(۳) روش بر اساس سیستم‌های غشایی

(۴) روش بر اساس سیستم‌های دو فازی

جداسازی ترکیبات سازنده مخلوط ها به وسیله توزیع بین دو فاز مایع امتزاج نا پذیر چه بصورت استخراج توده ای و چه به وسیله کروماتوگرافی تقسیمی مایع- مایع از کلاسیک ترین روش ها در شیمی می باشد. از آنجا که سیستم های شیمیایی شامل حلال های آلی برای جداسازی مواد بیولوژیکی (بویژه ذرات ریز بیولوژیکی) اثرات زیان بخشی دارند، استفاده از آنها ممنوع شده است. همانگونه که در شکل (۱-۱) مشاهده می کنید یکی از مهمترین روشهای استخراج که هم در ابعاد صنعتی و هم در ابعاد آزمایشگاهی به کار گرفته می شود می توان از روش استخراج مایع - مایع^۱ نام برد. این روش به طور کلی شامل مخلوط کردن دو مایع امتزاج ناپذیر در هم، جدا شدن این مخلوط به دو فاز مجزا و در نتیجه بهره گیری از این خاصیت برای جداسازی مخلوط مواد از هم، در این دو فاز مجزا می باشد.

با توجه به شکل (۱-۲) بطور کلی دو نوع سیستم استخراج مایع- مایع وجود دارد که عبارتند از:

(۱) سیستم های دو فاز آبی- آبی

(۲) سیستم های دو فاز آلی- آبی.

سیستم های دو فاز نوع اول نیز خود به سه صورت وجود دارند: الف) سیستم های دو فاز آبی پلیمر- پلیمر و ب) سیستم های دو فاز آبی پلیمر- نمک ج) سیستم های دو فاز آبی نمک- نمک. سیستم های دو فاز آبی، نخستین بار، توسط بیجرینک^۲، در سال ۱۸۹۶ معرفی شد. او مشاهده کرد که از اختلاط مقادیر مناسبی آب، آگار و ژلاتین، محلول کدو حاصل می شود که در نهایت به جدایی فاز می انجامد [۱]. وی سیستم حاصل از این پدیده را سیستم دوفازی آبی نامید. پنجاه سال بعد توسط دوبرای^۳ و بویرکاونوکی^۴ مطالعات منظمی بر روی زوج های متفاوتی از پلیمرها در

1- Liquid-Liquid extraction

2- Beijerinck

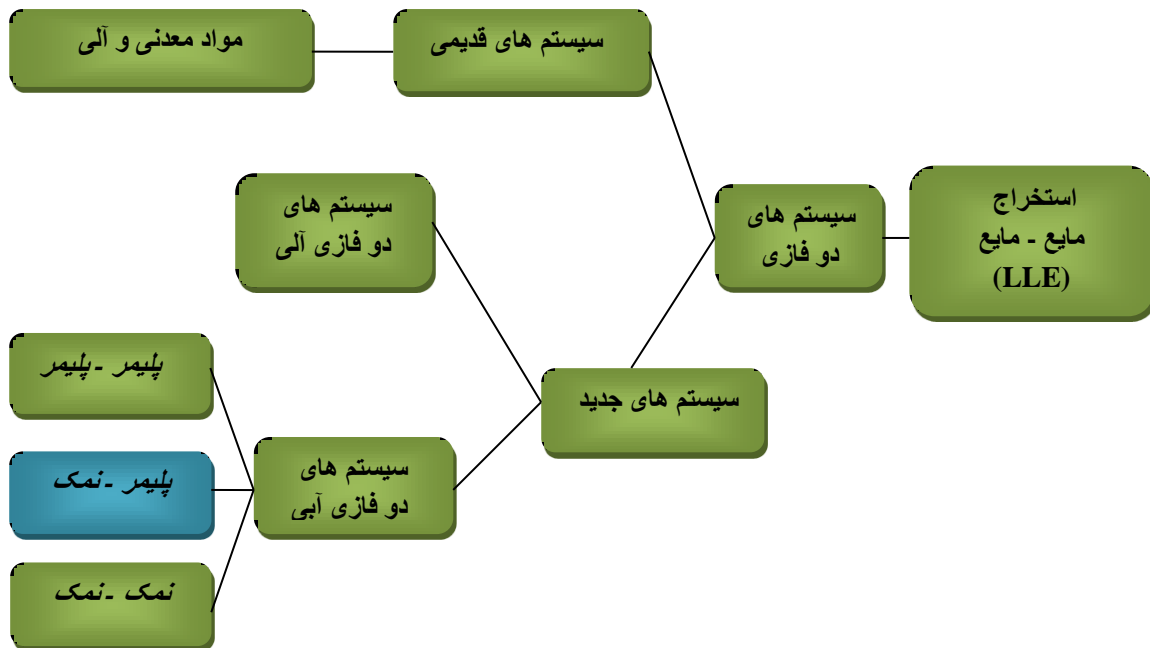
3-Dobray

4- Boyer-Kawnoki

محللول‌های آبی و ناآبی شامل آنها صورت گرفت. نتایج این آزمایشات بوضوح نشان داد که امتزاج‌ناپذیری بین پلیمرها و در نتیجه تشکیل دو فاز با حلال یکسان در این سیستم‌ها یک پدیده کلی است [۲].



شکل (۱-۱): نمای کلی از مراحل مختلف جداسازی بیومولکول‌ها و بیوپلیمرها



شکل (۱-۲): انواع سیستم های دو فاز

در اواسط دهه ۱۹۵۰ آلبرتسون مشاهده کرد که برای جدا سازی مواد بیولوژیکی از قبیل پروتئین ها، سلول ها، اسیدهای نوکلئیک، آنزیم ها و اندامک های درون سلولی مانند میتو کندری و کلروپلاست ها [۳-۵] می توان سیستم های دو فاز آبی را بکار برد. [۲]. این کشف آلبرتسون موجبات توسعه این تکنیک را فراهم آورد و از آن پس این سیستم ها برای جداسازی مواد مختلف گیاهی، جانوری، سلول ها، ویروس ها و میکروارگانیسم ها بکار گرفته شده است.

اگرچه داده های تجربی تعادل مایع-مایع سیستم های آبی پلیمر-پلیمر به طور کامل توسط آلبرتسون [۱] و زاسلاوسکی [۶] گزارش شده است، ولی تعادل مایع-مایع سیستم های آبی پلیمر-نمک که برای اولین بار توسط آلبرتسون [به نقل از ۷] مشاهده شده بود کمتر مورد مطالعه قرار گرفته است. لذا پلیمر هایی نظیر PEG، PEGDME، PVP، PPG و دکستران برای تشکیل این سیستم ها

بکار برده می شوند [۸]. سیستم های دو فاز پلیمر- نمک نسبت به سیستم های دو فاز پلیمر- پلیمر دارای مزیت هایی مانند به صرفه بودن از نظر اقتصادی، کم بودن زمان جدایی فاز بدلیل اختلاف زیاد دانسیته بین دو فاز و کم بودن ویسکوزیته آنها بوده [۹] که طی ۲۵ سال گذشته در منابع علمی، موارد گسترده کاربرد این سیستم ها در خالص سازی پروتئین ها در مقیاس صنعتی بسیار مورد بحث و بررسی قرار گرفته است [۱۰ و ۱۱].

بوچر و هینی [به نقل از ۱۲] دریافتند که برای محلول های پلی اتیلن گلیکول (PEG) افزایش برخی نمک های معدنی (سولفات و کربنات) از افزودن بقیه نمک ها در کاهش غلظت بحرانی منحنی نقطه ابری موثرند. آنانتاپادمانه بان و گودرد [۱۲] دریافتند که نمک های معدنی به طور چشمگیری نقطه ابری PEG را در دماهای بالا کاهش می دهد. روس و همکاران (به نقل از ۵) داده های تعادل مایع-مایع را برای سیستم های آبی PEG₁₀₀₀، PEG₂₀₀₀ در حضور Na₂CO₃ و (NH₄)₂SO₄ در دماهای مختلف مورد مطالعه قرار دادند. میشیما و همکاران [به نقل از ۵] داده های تعادل مایع-مایع سیستم آبی PEG را در حضور K₂HPO₄ بررسی نمودند.

سیستم های دو فاز PEG - نمک در مقیاس انبوه جهت جداسازی پروتئین ها بکار رفته اند. این سیستم ها به علت اندازه بزرگ قطرات، اختلاف زیاد بین دانسیته فازها، ویسکوزیته پایین تر قیمت کمتری نهایتاً جداسازی سریعتر از سیستم های PGE - دکستران (XED)، کاربرد گسترده تری یافته اند [۱].

در ابتدا سیستم های PEG - فسفات به دلیل محدوده وسیع pH فسفات و نیز توانایی فسفات در ایجاد سیستم های دو فاز آبی بیشترین کاربرد را داشت. پس از آن سیستم های حاوی نمک های سیترات جهت کاهش اثرات زیست محیطی معرفی شدند. چون سیترات غیر مخرب بر محیط زیست