


## اثر مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیم برمید به عنوان «ماده کمکی» در تشکیل سامانه‌های دوفازی آبی {پلی اتیلن گلیکول ۶۰۰-پتاسیم سیترات} در دماهای متفاوت

شعله حمزه‌زاده<sup>۱\*</sup> و مصطفی عباسی<sup>۲</sup>

۱. استادیار شیمی فیزیک، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی فیزیک، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.

دریافت: آبان ۹۹ بازنگری: اسفند ۹۹ پذیرش: فروردین ۱۴۰۰

 20.1001.1.17359937.1400.15.3.6.5

### چکیده

در زیست‌فناوری جداسازی، استخراج و خالص‌سازی زیست‌مولکول‌ها با استفاده از سامانه‌های دوفازی آبی به‌عنوان یک جایگزین مناسب و پایدار برای سامانه‌های دوفازی رایج آب-حلال آلی همواره مورد توجه پژوهشگران فرایند بوده است. یکی از راهکارهای پژوهشگران برای بهبود کارایی این سامانه‌ها در فرایند استخراج استفاده از مایع‌های یونی به‌عنوان یک عامل کمکی است. از این‌رو، در این مقاله تأثیر مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیم برمید ( $[C_4C_{1im}]Br$ ) در تشکیل سامانه دوفازی آبی متشکل از بسپار پلی‌اتیلن گلیکول ۶۰۰ و نمک پتاسیم سیترات بررسی شد. منحنی باینودال و داده‌های تجربی تعادل مایع-مایع سامانه دوفازی آبی موردنظر در حضور مایع یونی  $[C_4C_{1im}]Br$  به همراه ضرایب توزیع بین دوفاز مایع یونی در دو دمای ۲۷۸/۱۵ K و ۳۱۸/۱۵ K تعیین شد. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان داد که با افزایش دما، توانایی مایع یونی در تقویت تشکیل سامانه دوفازی آبی کاهش یافت، به‌طوری‌که در دمای ۳۱۸/۱۵ K افزودن مایع یونی موجب تضعیف تشکیل سامانه دوفازی شد. افزون‌براین، ضرایب توزیع بزرگتر از یک برای  $[C_4C_{1im}]Br$  در همه ترکیب‌درصدها و دماهای مورد مطالعه به‌دست آمدند که با افزایش طول خطوط ارتباطی در یک دمای معین افزایش می‌یافتند.

**واژه‌های کلیدی:** سامانه دوفازی آبی، پلی‌اتیلن گلیکول، پتاسیم سیترات، مایع یونی، دما

## مقدمه

اقتصادی تر و کارآمدتر باشند و از این رو، بیشتر مورد توجه پژوهشگران این شاخه از علم قرار بگیرند. پلی اتیلن گلیکول‌ها به دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند قابلیت بالای زیست تخریب پذیری، سمیت پایین، فراریت کم، قابلیت بالای انحلال پذیری در آب، و ارزان قیمت بودن جزء بسپارهایی هستند که در پژوهش‌های بنیادی و کاربردی به طور گسترده در سامانه‌های بسپار-نمک برای جداسازی زیست مولکول‌های حیاتی به کار گرفته می‌شوند. از طرفی، ماهیت آب دوستی پلی اتیلن گلیکول‌ها در کنار امکان محدود طراحی ساختار در آن‌ها که تنها از راه تغییر وزن مولکولی یا عامل دار کردن که هزینه بالایی دارد، قابل دستیابی است، کاربرد این روش را برای استخراج گونه‌های متنوع زیست مولکول‌ها محدود می‌کند. برای چیرگی بر این محدودیت، در سال ۲۰۱۰، پیرا<sup>۱</sup> و همکارانش روش جدیدی را برپایه به کارگیری «مایع‌های یونی»<sup>۲</sup> به عنوان «عامل کمکی»<sup>۳</sup> به کار بردند. آن‌ها نشان دادند که توانایی سامانه‌های دوفازی آبی رایج بسپار-نمک در استخراج زیست مولکول‌ها می‌تواند از راه بهینه‌سازی ویژگی فیزیکی-شیمیایی فاز غنی از PEG (فاز استخراج کننده) با مقادیر کمی از یک مایع یونی مناسب به عنوان افزودنی، افزایش یابد [۷]. مایع‌های یونی نمک‌هایی با دمای ذوب کمتر از ۱۰۰ °C هستند. به طور کلی، این ترکیب‌ها از یک آنیون آلی / معدنی به نسبت ساده و یک کاتیون آلی حجیم تشکیل شده‌اند [۸] و بدین ترتیب ویژگی چشمگیر بسیاری دارند. برای مثال، می‌توان به فشار بخار ناچیز، اشتعال ناپذیری، پایداری زیاد گرمایی و شیمیایی، مایع بودن در گستره وسیع دمایی، قطبیت قابل تعدیل، گرانروی پایین، قابلیت انحلال بسیاری از ترکیب‌های آلی، معدنی و بسپاری، و از همه مهم‌تر قابلیت طراحی ترکیب‌هایی با ویژگی معین و مناسب فرایند اشاره کرد [۹ و ۱۰]. ویژگی‌های بی‌همتای یادشده موجب شد که این ترکیب‌ها

امروزه، «سامانه‌های دوفازی آبی»<sup>۱</sup> به عنوان یک جایگزین مناسب و پایدار زیست محیطی و اقتصادی برای سامانه‌های رایج آب-حلال آلی در فرایندهای جداسازی مبتنی بر روش «استخراج مایع-مایع» به طور کامل شناخته شده‌اند. سامانه‌های دوفازی آبی به دلیل اینکه از دو فاز امتزاج ناپذیر غنی از آب تشکیل می‌شوند در مقایسه با سامانه‌های استخراجی رایج مبتنی بر حلال‌های آلی فرار به طور کامل غیرسمی و زیست‌سازگار هستند. سامانه‌های دوفازی آبی از زمان معرفی توسط آلبرتسون [۱] در اواسط دهه ۱۹۵۰، به یک روش بسیار کارآمد با گستره کاربرد بسیار وسیع در زیست‌شیمی، زیست‌شناسی سلولی و زیست‌فناوری تبدیل شده‌اند. بسیاری از فرآورده‌های زیست‌فناوری مورد استفاده در صنایع ظریف و تخصصی مانند صنایع دارویی، صنایع بهداشتی و تغذیه، صنایع کشاورزی و غیره، در محیط‌های آبی تولید می‌شوند که کاربرد آن‌ها مستلزم جداسازی آن‌ها از محیط آبی و دیگر اجزاء محلول است. سامانه‌های دوفازی آبی به طور معمول از انحلال دو بسپار محلول در آب اما ناسازگار با هم مانند پلی(اتیلن گلیکول)<sup>۲</sup> و دکستران، و یا یک بسپار آب دوست و یک نمک «سازنده ساختار آب»<sup>۳</sup> مانند پلی اتیلن گلیکول و نمک فسفات پتاسیم در بالاتر از یک «غلظت آستانه»<sup>۴</sup> معین در آب ایجاد می‌شوند [۲ تا ۶]. انتخاب نوع سامانه دوفازی آبی بستگی به نوع مولکول زیستی و نکات اقتصادی دارد. سامانه‌های دوفازی آبی بسپار-نمک نسبت به سامانه‌های دوفازی آبی متشکل از دو بسپار مزایایی مانند کشش سطحی بین دو فاز کمتر، گرانروی کمتر، سازگاری بیشتر با مواد زیستی، زمان جداسازی کمتر و هزینه فرایند کمتر دارند که موجب می‌شود برای فرایندهای پایین دستی در زیست‌فناوری

1. Aqueous biphasic systems (ABS), Aqueous two-phase systems (ATPS)  
3. Water-structure making  
6. Ionic liquids (ILs)

2. Polyethylene glycol (PEG)  
5. Pereira  
4. Threshold concentration  
7. Adjuvants

برای توسعه فرایندهای استخراج جدید و بهینه‌سازی فرایندهای استخراج موجود در راستای رسیدن به اهداف «شیمی سبز» به‌طور فزاینده‌ای مورد توجه پژوهشگران قرار بگیرند [۱۱ تا ۱۳]. در سال‌های اخیر، تأثیر مایع‌های یونی متفاوت به‌عنوان عامل کمکی بر تشکیل سامانه‌های دوفازی آبی مبتنی بر PEG و استخراج طیف گسترده‌ای از ترکیب‌های بررسی شده است [۷ و ۱۴ تا ۲۸]. با این حال، برای توسعه این روش به اطلاعات بیشتری در مورد تأثیر مایع‌های یونی در تشکیل دو فاز و قابلیت استخراج سامانه دوفازی آبی نیاز است. برای کاربرد این سامانه‌ها در طراحی فرایندهای مربوط به جداسازی ذره‌های زیستی، وجود اطلاعات کافی به‌ویژه در مورد رفتار تعادلی فازی آن‌ها لازم است. در این کار پژوهشی اثر مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم برمید  $[(C_4C_1im)Br]$  بر تشکیل دوفاز در سامانه آبی بر پایه بسیار پلی‌اتیلن گلیکول ۶۰۰ و نمک پتاسیم سترات در دماهای متفاوت بررسی شد. گرانروی کم PEG 600 انتقال جرم را بهبود می‌بخشد و مصرف انرژی را کاهش می‌دهد. نمک‌های سترات نیز زیست‌تخریب‌پذیر و غیرسمی هستند [۲۹] و از این رو، می‌توانند محیط پاک‌تری را برای جداسازی سبز زیست‌مولکول‌ها برای رسیدن به اهداف شیمی سبز فراهم کنند. برای مطالعه اثر مایع یونی  $[C_4C_1im)Br]$  بر توانایی تشکیل دوفاز در سامانه مورد مطالعه در دماهای متفاوت منحنی باینودال و داده‌های تعادل مایع-مایع در بود و نبود مقدار کمی ( $\Delta wt\%$ ) از مایع یونی  $[C_4C_1im)Br]$  به همراه ضرایب توزیع بین دوفاز مایع یونی در دو دمای

۲۷۸٫۱۵ K و ۳۱۸٫۱۵ K تعیین شد. نتیجه‌های این مطالعه در دمای ۲۹۸٫۱۵ K پیش‌تر در منابع علمی گزارش شده است [۱۸]. قابلیت چنین سامانه‌های دوفازی آبی به‌عنوان محیط استخراج برای مولکول‌هایی که قابلیت ایجاد برهم‌کنش‌های ویژه و قوی با مایع‌های یونی را دارند، می‌تواند با تمایل مایع یونی به توزیع به فاز غنی از PEG (فاز استخراج کننده) ارزیابی شود. نتیجه‌های این مطالعه‌ها موجب پیشرفت فرایندهای جداسازی زیست‌فناوری به‌ویژه در استخراج مولکول‌های زیستی می‌شود و می‌تواند به جای روش عامل‌دار کردن پلی‌اتیلن گلیکول که هزینه بالاتری دارد، استفاده شود.

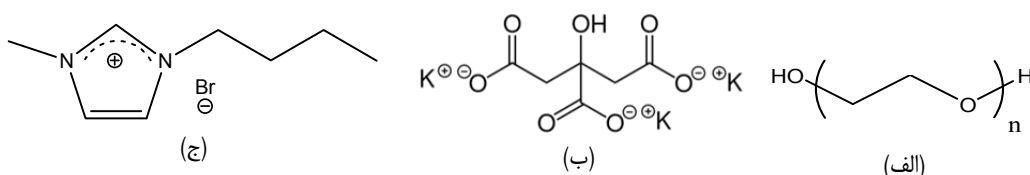
### بخش تجربی

#### مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار پژوهشی و ساختار شیمیایی آن‌ها به ترتیب در جدول ۱ و شکل ۱ ارائه شده است. همه این مواد بدون هیچ‌گونه عملیات خالص‌سازی به‌کارگرفته شدند. برای تهیه محلول‌های آبی مورد نظر، از آب یون‌زوده استفاده شد. همه محلول‌های مورد نیاز برای اجرای آزمایش‌ها به‌صورت وزنی و با یک ترازوی دیجیتال (Sartorius، مدل ED224S، آلمان) با دقت  $1 \times 10^{-4} g$  تهیه شدند. دما با یک سامانه گردشی سرمایشی-گرمايشی (Huber، مدل Unistat CC، آلمان) با دقت  $\pm 0.1^\circ C$  تثبیت شد. همه آزمایش‌ها در دو دمای ۲۷۸٫۱۵ K و ۳۱۸٫۱۵ K و فشار ۱ اتمسفر انجام شد.

جدول ۱ نام، فرمول، شرکت سازنده و خلوص مواد شیمیایی

ماده شیمیایی	فرمول شیمیایی	شرکت سازنده	خلوص، کسر جرمی
پلی‌اتیلن گلیکول ۶۰۰ (PEG600)	$C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$ ( $n \cong 13$ )	مرک	—
تری پتاسیم سترات	$K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$	مرک	$\geq 0.995$
۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم برمید $[(C_4C_1im)Br]$	$C_8H_{15}BrN_2$	مرک	$\geq 0.980$



شکل ۱ ساختار شیمیایی پلی اتیلن گلیکول (الف)، تری پتاسیم سیترات (ب) و ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم برمید (ج)

### تعیین منحنی باینودال<sup>۱</sup>

نمک مورد مطالعه، پیش از آزمایش یک محلول آبی بسیار با غلظت معین و با ۵ wt% از مایع یونی، یک محلول آبی نمک با غلظت معین و با ۵ wt% از مایع یونی و یک محلول آبی ۵ wt% از مایع یونی تهیه و برای تعیین منحنی باینودال به کار برده شد.

### تعیین خطوط ارتباطی<sup>۴</sup>

برای به دست آوردن خطوط ارتباطی، از ناحیه دوفازی منحنی باینودال نمونه‌هایی (حدود ۱۰ گرم) با ترکیب درصد معین از بسیار، نمک و آب در لوله‌های به‌طور کامل سر بسته تهیه شد. در سامانه‌های چهارتایی غلظت مایع یونی به‌عنوان عامل کمکی در هر نمونه ۵ wt% بود. ترکیب درصد نمونه‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. برای دستیابی به نتیجه مطلوب، نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه به شدت تکان داده شدند. سپس، ۱۵ دقیقه در دستگاه گریزانه با سرعت ۲۰۰۰ دور در دقیقه قرار داده شدند. پس از آن، نمونه‌ها در حمام آب با دمای مورد نظر قرار داده شدند تا به تعادل رسیده و دو فاز هم‌زیست به‌طور کامل شفاف از یکدیگر جدا شوند. پس از برقراری تعادل، برای تجزیه فازها، از فازهای بالا و پایین با سرنگ نمونه‌برداری شد. سپس، غلظت نمک در هر فاز با اندازه‌گیری غلظت پتاسیم با یک نورسنجی شعله‌ای<sup>۵</sup> (Sherwood، مدل ۴۱۰، انگلستان)، و غلظت بسیار به روش تعیین ضریب شکست نمونه‌ها در دمای ۲۵°C [۳۱] با یک شکست‌سنج (ATAGO، مدل DR-A1، ژاپن) با دقت ۱۰<sup>-۴</sup>

منحنی‌ای که منطقه دوفازی را از منطقه یک فازی متمایز می‌کند منحنی باینودال (حلالیت) نامیده می‌شود. برای به دست آوردن این منحنی در سامانه‌های مورد مطالعه از روش «نقطه ابری»<sup>۲</sup> [۵] و دستگاهی به تقریب شبیه به آنچه آندرو<sup>۳</sup> و همکارانش [۳۰] در مطالعه سامانه‌های دو فازی آبی بسیار- نمک به کار برده‌اند، استفاده شد [۱۷ تا ۲۰]. بدین ترتیب، پیش از هر آزمایش یک محلول آبی بسیار با غلظت معین و یک محلول آبی نمک با غلظت معین تهیه شد. برای به دست آوردن داده‌های منحنی باینودال، محلول آبی بسیار با غلظت معین پس از رسیدن به تعادل دمایی با محلولی از نمک با غلظت معین تیترو شد تا هنگامی که محلول کدر شود. کدر شدن محلول نشانه تشکیل سامانه دوفازی و نقطه پایانی تیترو شدن بود. برای هم‌زدن محلول از یک همزن مغناطیسی با سرعت ثابت استفاده شد. با داشتن وزن محلول آبی نمک افزوده شده، درصد وزنی بسیار و نمک در این نقطه محاسبه شد. این نقطه یک نقطه از منحنی باینودال بود. سپس، با افزودن قطره قطره آب به محلول، محلول از حالت کدر به شفاف تبدیل شد. تیترو شدن تا کامل- شدن منحنی باینودال تکرار شد. از رسم درصد وزنی بسیار برحسب درصد وزنی نمک، منحنی باینودال به دست آمد. برای مطالعه اثر مایع یونی بر منحنی باینودال سامانه بسیار-

1. Binodal curve  
4. Tie-lines (TLs)

2. Cloud point  
5. Flame photometry

3. Andrew

$$n_D = n_0 + a_p w_p + a_s w_s + a_{IL} w_{IL} \quad (1)$$

که در آن،  $n_0$  ضریب شکست آب خالص است که در دمای  $25^\circ\text{C}$ ، برابر با  $1/3325$  است. برای سامانه دوفازی آبی مورد مطالعه ضرایب  $a_p$ ،  $a_s$  و  $a_{IL}$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  پیش‌تر گزارش شده است [۱۸]. شایان ذکر است که این معادله تنها برای محلول‌های رقیق نتیجه‌های دقیقی را به دست می‌دهد [۱۸]. بنابراین، برای به دست آوردن نتیجه مطلوب لازم است که نمونه‌ها تا غلظت‌های مناسب رقیق شوند. این روش، در سال‌های اخیر، برای تعیین تجربی خطوط ارتباطی برخی سامانه‌های دوفازی آبی مبتنی بر PEG و مایع یونی به‌عنوان عامل کمکی به کاررفته است [۱۷ تا ۲۰].

$\pm 1 \times$  تعیین شد. اندازه‌گیری غلظت مایع یونی نیز در نمونه‌ها با طیف‌شناسی فرابنفش با یک طیف‌سنج (Perkin Elmer، مدل Lambda 25، آمریکا) در طول موج  $211$  نانومتر انجام شد [۷ و ۱۳]. طیف جذبی فرابنفش مایع یونی  $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}]\text{Br}$  در آب در شکل ۲ ارایه شده است. برای حذف مزاحمت‌های ناشی از حضور سایر ترکیب‌ها در نمونه‌ها برای هر نمونه یک محلول شاهد حاوی همه اجزای نمونه فازی به جز مایع یونی نیز تهیه شد. برای محلول‌های آبی رقیق رابطه‌ای که وابستگی ضریب شکست به کسر وزنی بسیار،  $w_p$ ، نمک،  $w_s$  و مایع یونی،  $w_{IL}$ ، را نشان دهد می‌تواند به صورت معادله ۱ تعریف شود [۳۱].

جدول ۲ ترکیب کلی،  $w^*$ ، سامانه‌های دوفازی آبی

{PEG 600 (1) +  $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (2) +  $\text{H}_2\text{O}$  (3) + ۵ wt%  $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}]\text{Br}$  (4)}

بدون مایع یونی			با ۵ wt% مایع یونی $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}]\text{Br}$				T (K)	نمونه
$100 w_1$	$100 w_2$	$100 w_3$	$100 w_1$	$100 w_2$	$100 w_3$	$100 w_4$		
---	---	---	۲۵٫۰۵	۲۰٫۰۲	۴۹٫۹۴	۴٫۹۹	۲۷۸٫۱۵	A
---	---	---	۲۷٫۰۰	۲۲٫۹۸	۴۵٫۰۱	۵٫۰۱		B
۳۰٫۰۶	۲۵٫۹۹	۴۳٫۹۵	۳۰٫۰۶	۲۵٫۹۸	۳۸٫۹۵	۵٫۰۱		C
۳۱٫۵۵	۲۷٫۴۹	۴۰٫۹۵	۳۱٫۵۲	۲۷٫۵۰	۳۵٫۹۸	۵٫۰۰		D
۳۳٫۰۶	۲۹٫۰۰	۳۷٫۹۴	۳۲٫۹۹	۲۹٫۰۹	۳۲٫۸۷	۵٫۰۵		E
۳۴٫۵۵	۳۰٫۵۰	۳۴٫۹۵	۳۴٫۴۸	۳۰٫۴۹	۲۹٫۹۹	۵٫۰۴		F
۳۶٫۰۰	۳۱٫۹۷	۳۲٫۰۳	۳۶٫۰۰	۳۱٫۸۳	۲۷٫۱۲	۵٫۰۵		G
۲۵٫۰۳	۱۹٫۹۹	۵۴٫۹۸	۲۵٫۰۸	۱۹٫۹۳	۵۰٫۰۴	۴٫۹۵	۳۱۸٫۱۵	A
۲۷٫۰۲	۲۳٫۰۰	۴۹٫۹۸	۲۷٫۰۴	۲۲٫۹۷	۴۴٫۹۹	۵٫۰۰		B
۳۰٫۰۶	۲۵٫۹۷	۴۳٫۹۷	۳۰٫۰۶	۲۵٫۸۵	۳۹٫۰۶	۵٫۰۳		C
۳۳٫۰۲	۲۹٫۰۱	۳۷٫۹۷	۳۲٫۹۹	۲۸٫۹۵	۳۳٫۰۳	۵٫۰۳		E
۳۶٫۰۲	۳۲٫۰۱	۳۱٫۹۷	۳۶٫۰۰	۳۲٫۰۳	۲۷٫۹۷	۵٫۰۰		G

\* کسر جرمی جزء ترکیبی ۱ (یعنی، بسیار)، ۱) نمک (۲)، آب (۳) و مایع یونی (۴) در سامانه

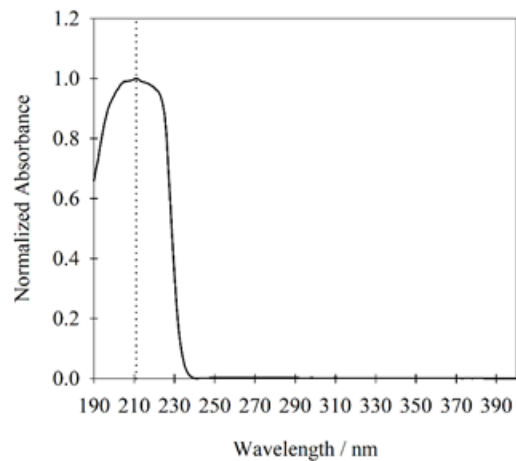
## نتیجه‌ها و بحث

### نمودار فاز

یک نمودار فاز از یک منحنی باینودال که ناحیه دو فازی را از ناحیه یک فازی متمایز می‌سازد و خطوط ارتباطی، تشکیل می‌شود. برای سامانه‌های دوفازی آبی {PEG 600 + K<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>} و {C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im}Br} + K<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>، داده‌های تجربی منحنی باینودال و خطوط ارتباطی در دو دمای ۲۷۸/۱۵ K و ۳۱۸/۱۵ K و فشار ۱ اتمسفر به ترتیب در جدول‌های ۳ و ۴ ارائه شده است. طول خطوط ارتباطی (TLL) یک شاخص مهم در نمودار فاز است که با معادله ۳ محاسبه می‌شود [۴].

$$TLL = [(w_1^t - w_1^b)^2 + (w_2^t - w_2^b)^2]^{0.5} \quad (3)$$

که در آن  $w_1$  و  $w_2$  به ترتیب غلظت‌های تعادلی (برحسب کسر وزنی) بسپار و نمک است. مقادیر طول خطوط ارتباطی برای سامانه‌های دوفازی آبی مورد مطالعه نیز در ستون آخر جدول ۴ ارائه شده است. بیشتر از شاخص عددی TLL که معرف تفاوت ترکیب دوفاز است برای بیان اثر ترکیب سامانه بر توزیع‌پذیری مواد بین دوفاز استفاده می‌شود [۱۲]. در شکل ۳ نمودارهای فاز به‌دست آمده برای سامانه‌های دوفازی آبی مورد مطالعه در این پژوهش در دمای ۲۷۸/۱۵ K در نمودار مثلی رسم شده است.



شکل ۲ طیف جذبی فرابنفش مایع یونی [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im}Br در آب

### تعیین ضریب توزیع مایع یونی

پس از تعیین غلظت مایع یونی در هر فاز، ضریب توزیع بین دو فاز مایع یونی،  $K_{IL}$ ، با معادله ۲ محاسبه می‌شود.

$$K_{IL} = (w_{IL}^t / w_{IL}^b) \quad (2)$$

که در آن  $w_{IL}^t$  و  $w_{IL}^b$  به ترتیب غلظت‌های تعادلی (برحسب کسر وزنی) مایع یونی، IL، در فاز بالای غنی از بسپار،  $t$ ، و فاز پایین غنی از نمک،  $b$ ، است.

جدول ۳ داده‌های تجربی منحنی باینودال سامانه دوفازی آبی {PEG 600 (1) + K<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (2)} در دو دمای ۲۷۸/۱۵ K و ۳۱۸/۱۵ K و فشار یک اتمسفر

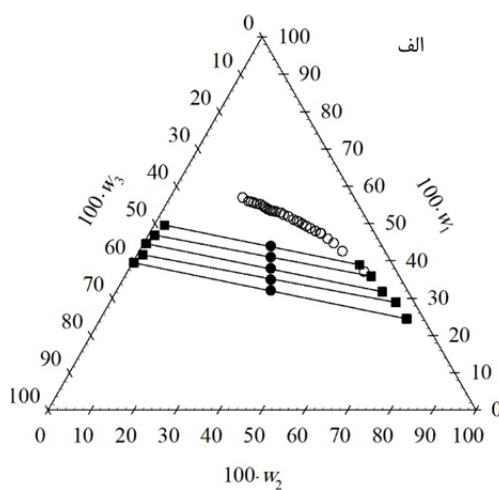
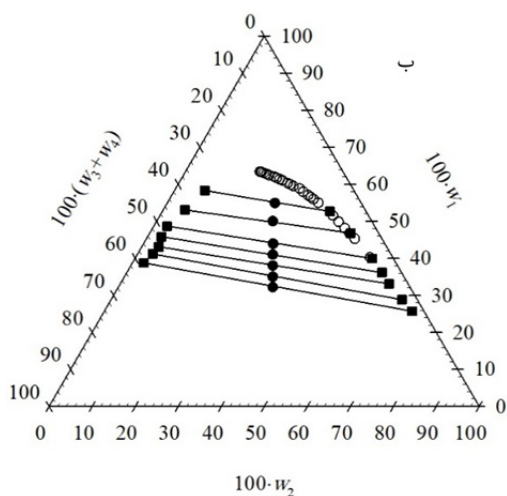
$T = 278,15 \text{ K}$						$T = 318,15 \text{ K}$						نمونه
$1 + w_1$	$1 + w_2$	$1 + w_1$	$1 + w_2$	$1 + w_1$	$1 + w_2$	$1 + w_1$	$1 + w_2$	$1 + w_1$	$1 + w_2$	$1 + w_1$	$1 + w_2$	
۵۵,۳۰	۷,۶۴	۳۲,۵۸	۱۶,۴۸	۲۳,۵۴	۲۲,۰۲	۲۳,۵۲	۱۱,۳۲	۱۶,۱۸	۱۵,۳۵	۱۱,۴۱	۱۹,۱۸	بدون مایع یونی
۴۶,۸۲	۹,۹۶	۳۱,۵۵	۱۷,۱۳	۲۳,۰۷	۲۲,۳۸	۲۲,۱۸	۱۲,۰۵	۱۵,۶۶	۱۵,۸۱	۱۱,۱۱	۱۹,۴۶	
۴۳,۶۰	۱۱,۴۰	۲۹,۹۶	۱۷,۸۸	۲۲,۷۰	۲۲,۴۵	۲۱,۱۶	۱۲,۳۳	۱۵,۲۲	۱۶,۰۹	۱۰,۸۵	۱۹,۶۸	
۴۱,۷۳	۱۲,۰۹	۲۸,۶۶	۱۸,۷۵	۲۱,۷۷	۲۲,۸۸	۲۰,۳۶	۱۲,۵۶	۱۴,۷۵	۱۶,۵۱	۱۰,۵۷	۱۹,۸۲	
۳۹,۸۴	۱۲,۷۲	۲۷,۹۳	۱۹,۲۱	۲۰,۸۲	۲۳,۷۱	۱۹,۸۱	۱۲,۹۹	۱۴,۱۴	۱۶,۹۹	۹,۰۷	۲۱,۰۶	
۳۹,۵۴	۱۲,۹۲	۲۷,۵۱	۱۹,۳۶	۱۹,۹۹	۲۴,۲۰	۱۹,۱۵	۱۳,۱۷	۱۳,۶۴	۱۷,۴۰	---	---	
۳۸,۲۸	۱۳,۴۳	۲۶,۴۰	۲۰,۱۷	۱۹,۲۹	۲۴,۶۹	۱۸,۷۶	۱۳,۴۷	۱۳,۱۷	۱۷,۷۴	---	---	
۳۶,۷۰	۱۴,۳۲	۲۵,۶۵	۲۰,۷۴	۱۸,۶۳	۲۵,۲۵	۱۸,۳۶	۱۳,۸۰	۱۲,۷۴	۱۸,۰۹	---	---	
۳۵,۴۶	۱۴,۹۸	۲۵,۱۲	۲۱,۲۲	۱۷,۸۱	۲۵,۷۶	۱۷,۸۱	۱۴,۱۴	۱۲,۳۳	۱۸,۴۸	---	---	
۳۴,۲۰	۱۵,۶۴	۲۴,۶۴	۲۱,۴۷	۱۷,۳۴	۲۶,۰۰	۱۷,۲۷	۱۴,۵۵	۱۱,۹۷	۱۸,۷۷	---	---	
۳۳,۴۴	۱۶,۱۸	۲۴,۰۷	۲۱,۸۴	۱۷,۰۰	۲۶,۰۵	۱۶,۷۶	۱۴,۸۱	۱۱,۶۶	۱۹,۰۱	---	---	
۵۴,۴۹	۵,۳۰	۳۲,۵۷	۱۰,۹۳	۲۱,۳۵	۱۶,۶۴	۵۱,۳۵	۵,۱۰	۲۹,۴۸	۱۱,۲۷	۲۰,۶۲	۱۵,۶۸	
۵۱,۳۵	۵,۸۱	۳۱,۷۱	۱۱,۲۸	۲۰,۶۶	۱۷,۰۳	۴۸,۳۶	۵,۵۰	۲۸,۵۷	۱۱,۷۰	۱۹,۵۲	۱۶,۳۳	
۴۸,۴۳	۶,۳۲	۳۰,۱۲	۱۱,۹۵	۱۹,۹۱	۱۷,۶۴	۴۳,۱۶	۶,۷۶	۲۶,۸۵	۱۲,۴۵	۱۹,۲۷	۱۶,۵۰	
۴۶,۵۲	۶,۷۶	۲۸,۸۳	۱۲,۳۳	۱۹,۱۰	۱۸,۰۸	۴۰,۰۵	۷,۴۵	۲۵,۹۷	۱۲,۹۱	۱۹,۰۲	۱۶,۶۵	
۴۴,۶۸	۷,۲۲	۲۷,۹۰	۱۲,۹۱	۱۸,۴۱	۱۸,۵۵	۳۸,۷۰	۷,۸۴	۲۵,۱۵	۱۳,۳۶	۱۸,۷۸	۱۶,۷۹	
۴۲,۳۵	۷,۷۶	۲۷,۰۲	۱۳,۴۶	۱۷,۷۷	۱۸,۹۸	۳۷,۵۸	۸,۱۴	۲۴,۳۳	۱۳,۷۷	۱۸,۵۴	۱۶,۹۲	
۴۰,۱۹	۸,۲۵	۲۶,۱۲	۱۳,۹۵	۱۷,۶۶	۱۹,۰۴	۳۵,۱۹	۸,۹۴	۲۳,۸۳	۱۴,۰۱	۱۸,۳۱	۱۷,۰۵	
۳۸,۴۵	۸,۷۷	۲۵,۲۷	۱۴,۴۱	۱۷,۵۷	۱۹,۱۲	۳۴,۲۲	۹,۲۵	۲۳,۶۵	۱۴,۸۶	۱۸,۲۵	۱۷,۳۴	
۳۶,۸۶	۹,۲۶	۲۳,۷۵	۱۵,۲۴	۱۷,۴۶	۱۹,۱۹	۳۳,۲۷	۹,۶۱	۲۲,۸۸	۱۴,۴۵	۱۷,۸۴	۱۷,۳۰	
۳۵,۰۸	۹,۹۴	۲۲,۹۰	۱۵,۷۴	۱۷,۳۴	۱۹,۲۸	۳۱,۳۱	۱۰,۴۴	۲۲,۴۵	۱۴,۶۶	۱۶,۵۹	۱۸,۲۲	
۳۳,۴۷	۱۰,۵۵	۲۲,۰۹	۱۶,۲۰	---	---	۳۰,۳۴	۱۰,۸۸	۲۱,۵۲	۱۵,۱۶	---	---	

جدول ۴ داده‌های تعادل مایع-مایع سامانه‌های دوفازی آبی {PEG 600 (1)+K<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (2)+H<sub>2</sub>O (3)+ ۵ wt% [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im]Br (4)} در دو دمای ۳۱۸/۱۵ و ۳۷۸/۱۵ K و فشار یک اتمسفر

فاز بالا: فاز غنی از بسیار				فاز پایین: فاز غنی از نمک				۱۰۰ TLL	وضعیت	دما (K)	نمونه		
۱۰۰ w <sub>1</sub>	۱۰۰ w <sub>2</sub>	۱۰۰ w <sub>3</sub> <sup>a</sup>	۱۰۰ w <sub>4</sub>	۱۰۰ w <sub>1</sub>	۱۰۰ w <sub>2</sub>	۱۰۰ w <sub>3</sub> <sup>a</sup>	۱۰۰ w <sub>4</sub>						
۵۳/۳۱	۷/۷۴	۳۸/۹۵	---	۲/۲۸	۴۸/۰۰	۴۹/۶۲	---	۶۴/۹۰	بدون مایع یونی	۳۷۸/۱۵	C		
۵۷/۵۵	۶/۵۴	۳۵/۹۱	---	۱/۴۱	۵۱/۶۷	۴۶/۹۲	---	۷۲/۰۰			D		
۶۲/۱۹	۶/۰۷	۳۱/۷۴	---	۰/۶۲	۵۴/۷۶	۴۴/۶۲	---	۷۷/۹۰			E		
۶۶/۷۶	۴/۳۴	۲۸/۹۰	---	۱/۳۴	۵۷/۰۲	۴۲/۳۶	---	۸۴/۶۰			F		
۷۱/۵۱	۴/۰۱	۲۴/۴۸	---	۰/۲۸	۶۰/۲۳	۳۷/۴۹	---	۹۰/۵۰			G		
۳۸/۹۸	۸/۲۷	۴۶/۳۵	۶/۳۰	۷/۰۱	۳۴/۶۸	۵۵/۴۸	۲/۸۳	۴۱/۴۰			مایع یونی [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im]Br (۵ wt%)	۳۷۸/۱۵	A
۴۶/۶۸	۶/۴۹	۴۰/۱۸	۶/۶۵	۵/۰۴	۴۱/۸۷	۵۰/۸۹	۲/۲۰	۵۴/۶۴					B
۵۵/۱۱	۴/۹۳	۳۲/۶۵	۷/۳۱	۳/۰۷	۴۸/۲۲	۴۶/۸۲	۱/۸۹	۶۷/۷۰	C				
۵۹/۲۷	۴/۵۷	۲۸/۶۶	۷/۵۰	۳/۲۱	۵۰/۹۳	۴۴/۰۷	۱/۷۹	۷۲/۷۰	D				
۶۲/۴۶	۴/۴۳	۲۵/۴۳	۷/۶۸	۳/۹۲	۵۲/۹۵	۴۱/۵۴	۱/۵۹	۷۶/۰۰	E				
۶۷/۵۷	۳/۵۹	۲۰/۹۴	۷/۹۰	۳/۴۲	۵۵/۳۶	۳۹/۷۵	۱/۴۷	۸۲/۴۰	F				
۷۱/۴۷	۲/۷۷	۱۴/۷۰	۸/۰۶	۲/۶۴	۵۸/۵۸	۳۷/۳۹	۱/۳۹	۸۸/۶۰	G				
۴۷/۵۰	۴/۷۴	۴۷/۷۶	---	۲/۳۹	۳۵/۷۲	۶۱/۸۹	---	۵۴/۷۰	بدون مایع یونی	۳۱۸/۱۵	A		
۵۶/۹۸	۳/۱۶	۳۹/۸۷	---	۱/۶۴	۴۰/۲۵	۵۸/۱۱	---	۶۶/۶۰			B		
۶۵/۶۲	۲/۰۳	۳۲/۳۵	---	۱/۹۹	۴۵/۲۲	۵۲/۱۱	---	۷۶/۹۰			C		
۷۳/۰۱	۱/۰۹	۲۵/۹۰	---	۰/۶۲	۵۱/۶۵	۴۷/۷۳	---	۸۸/۳۰			E		
۸۱/۸۳	۰/۱۴	۱۸/۰۳	---	۲/۶۶	۵۵/۳۵	۴۱/۹۹	---	۹۶/۵۰			G		
۴۵/۱۱	۵/۶۱	۴۲/۰۸	۷/۲۰	۴/۳۲	۳۴/۷۹	۵۸/۰۰	۲/۸۹	۵۰/۲۰			مایع یونی [C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im]Br (۵ wt%)	۳۱۸/۱۵	A
۵۲/۴۹	۴/۱۸	۳۵/۰۰	۸/۳۳	۳/۳۲	۴۰/۵۲	۵۳/۷۵	۲/۴۱	۶۱/۱۰					B
۵۹/۵۰	۳/۱۸	۲۸/۰۱	۹/۳۱	۲/۷۷	۴۶/۹۶	۴۸/۴۸	۲/۱۳	۷۱/۷۰	C				
۶۶/۰۷	۲/۴۹	۲۲/۲۱	۹/۲۳	۲/۴۳	۵۳/۴۵	۴۲/۴۳	۱/۶۹	۸۱/۵۰	E				
۷۳/۳۵	۱/۶۹	۱۵/۵۵	۹/۴۱	۱/۸۱	۵۹/۲۹	۳۷/۴۷	۱/۴۳	۹۱/۸۰	G				

مقدار محاسباتی از معادله  $\sum_i w_i^t = w_i^b = 1$  به دست آمده که در آن  $w_i$  کسر وزنی گونه (بسیار (۱)، نمک (۲)، آب (۳) و مایع یونی (۴)) در فاز بالا (t) و فاز پایین (b) است.





شکل ۳ نمودار فاز مثلثی سامانه دو فاز آبی سه‌تایی {PEG 600 (1) + K<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (2) + H<sub>2</sub>O (3)} (الف) و سامانه دو فاز آبی چهارتایی {PEG 600 (1) + K<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (2) + H<sub>2</sub>O (3) +  $\Delta$  wt% [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im]Br (4)} (ب) در دمای ۲۷۸٫۱۵ K و فشار یک اتمسفر (○ منحنی باینودال، ● ترکیب کلی سامانه، ■ ترکیب تعادلی فاز، —خط ارتباطی که از اتصال داده‌های ترکیب تعادلی دو فاز همزیست به‌دست آمده است.)

آب با افزایش دما بستگی دارد که مربوط به اثر دما بر ساختار PEG و آبگریزتر شدن آن است [۳۲ تا ۳۴]. الگوی مشابهی در مورد تأثیر دما بر نمودارهای فاز سایر سامانه‌های دو فاز آبی بسیار-نمک مشاهده شده است [۳۵]. به‌طوری‌که در شکل ۴-ب مشاهده می‌شود، به نظر می‌رسد که در نتیجه حضور مایع یونی، دما اثر چشمگیری بر تقویت تشکیل دو فاز در سامانه دو فاز آبی مورد مطالعه ندارد.

اثر مایع یونی [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im]Br بر تشکیل سامانه‌های دو فاز آبی در دماهای متفاوت

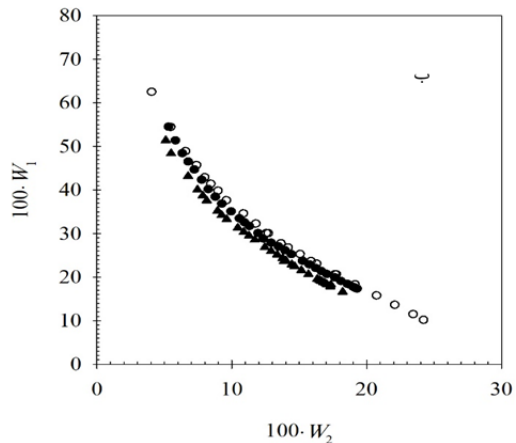
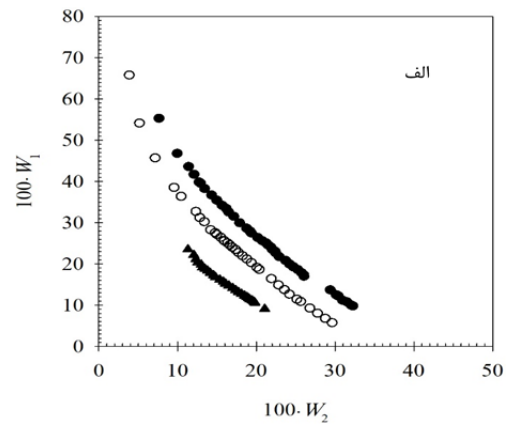
در سال‌های اخیر، اثر مایع یونی [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im]Br به‌عنوان عامل کمکی، در تشکیل سامانه‌های دو فاز آبی متشکل از بسیار PEG 600 و نمک K<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> در دمای ۲۹۸٫۱۵ K مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۸]. این مطالعه نشان می‌دهد که توانایی تشکیل دو فاز در سامانه‌های آبی مبتنی بر PEG مورد مطالعه می‌تواند با افزودن مقادیر کم (۵ درصد وزنی) از مایع یونی [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im]Br افزایش یابد [۱۸]. در این کار پژوهشی، تصمیم گرفتیم تا تأثیر مایع یونی

اثر دما بر نمودار فاز

تأثیر دما بر منحنی باینودال سامانه‌های دو فاز آبی {PEG 600 + K<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>} و {PEG 600 + K<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> + ۵ wt% [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im]Br} به ترتیب در شکل‌های ۴-الف و ۴-ب نشان داده شده است. در شکل ۴، ناحیه دو فاز آبی بالایی منحنی‌های باینودال قرار دارد، و هرچه این منطقه بزرگتر باشد، توانایی تشکیل دو فاز در سامانه بیشتر است به‌طوری‌که برای نمک‌زدایی مقدار معینی از PEG به مقدار کمتری از نمک نیاز است. تجزیه و تحلیل منحنی‌های باینودال سامانه دو فاز آبی {PEG 600 + K<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>} در شکل ۴-الف نشان می‌دهد که با افزایش دما از ۲۷۸٫۱۵ K تا ۳۱۸٫۱۵ K، ناحیه دو فاز آبی گسترش می‌یابد و تشکیل دو فاز آبی در غلظت‌های پایین‌تر نمک و PEG روی می‌دهد. به عبارت دیگر، اگر نمونه‌ای با یک ترکیب معین را از ناحیه تک فاز آبی منحنی باینودال انتخاب کنیم، این مخلوط شفاف با افزایش دما کدر می‌شود و تشکیل دو فاز آبی را می‌دهد. گسترش ناحیه دو فاز آبی در سامانه‌های مورد مطالعه با افزایش دما، به کاهش انحلال پذیری PEG در

نگه‌داشته شده است. در شکل ۵، منحنی‌های باینودال سامانه‌های دوفازی آبی بدون مایع یونی  $[C_4C_{1im}]Br$  نیز برای مقایسه نشان داده شده است. مکان هندسی داده‌های تجربی منحنی‌های باینودال سامانه دوفازی آبی مورد مطالعه در دماهای ۲۷۸/۱۵ K، ۲۹۸/۱۵ K در شکل ۵-الف و ۵-ب نشان می‌دهد که با افزایش مایع یونی  $[C_4C_{1im}]Br$  ناحیه دوفازی توسعه می‌یابد. به عبارت دیگر، مایع یونی موجب تقویت تشکیل سامانه دوفازی آبی بسپار-نمک مورد مطالعه شده است. در حالی که، در دمای ۳۱۸/۱۵ K همان‌گونه که در شکل ۵-ج نشان داده شده است افزودن مایع یونی موجب کاهش منطقه دوفازی و در نتیجه تضعیف تشکیل سامانه دوفازی می‌شود. همچنین، با مقایسه شکل‌های ۵-الف تا ج مشاهده می‌شود با افزایش دما تأثیر مایع یونی در تقویت تشکیل سامانه دوفازی آبی به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد، به‌طوری‌که در نهایت در دمای ۳۱۸/۱۵ K افزایش مایع یونی به سامانه نتیجه معکوس به‌دست می‌دهد. به نظر می‌رسد این رفتار تا حدود زیادی با برهم‌کنش‌های مطلوب/ نامطلوب بین PEG و IL که خود تحت تأثیر دما است، هدایت می‌شود: (۱) برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی بین گروه‌های OH انتهایی PEG و آنیون برمید مایع یونی [۳۶ تا [۳۹] که نقش پایه‌ای را در آسان کردن نمک‌زدایی PEG با نمک ایفا می‌کنند و برعکس، (۲) برهم‌کنش‌های اکسیژن‌های اتری و گروه‌های اتیلن PEG، به ترتیب، اتم‌های هیدروژن حلقه ایمیدازولیم (به ویژه C2-H) و زنجیره جانبی آلکیل مایع یونی که موجب افزایش حلالیت PEG در آب (اثر نمک فزونی) می‌شوند [۴۰]. در سامانه‌های دوفازی آبی مبتنی بر PEG مورد مطالعه، تأثیر مایع یونی  $[C_4C_{1im}]Br$  بر توانایی سامانه در تشکیل دوفاز در دماهای متفاوت (شکل ۵) تا حدود زیادی به ماهیت آب‌دوستی PEG و ظرفیت آن برای تشکیل برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی آب/PEG در دماهای متفاوت بستگی دارد.

$[C_4C_{1im}]Br$  را در سامانه‌های دوفازی آبی در دماهای متفاوت بررسی کنیم. منحنی‌های باینودال سامانه دوفازی آبی  $\{PEG\ 600 + K_3C_6H_5O_7\ 5\ wt\% [C_4C_{1im}]Br\}$  در دماهای ۲۷۸/۱۵ K، ۲۹۸/۱۵ K [۱۲] و ۳۱۸/۱۵ K به ترتیب در شکل‌های ۵-الف، ۵-ب و ۵-ج نشان داده شده است.



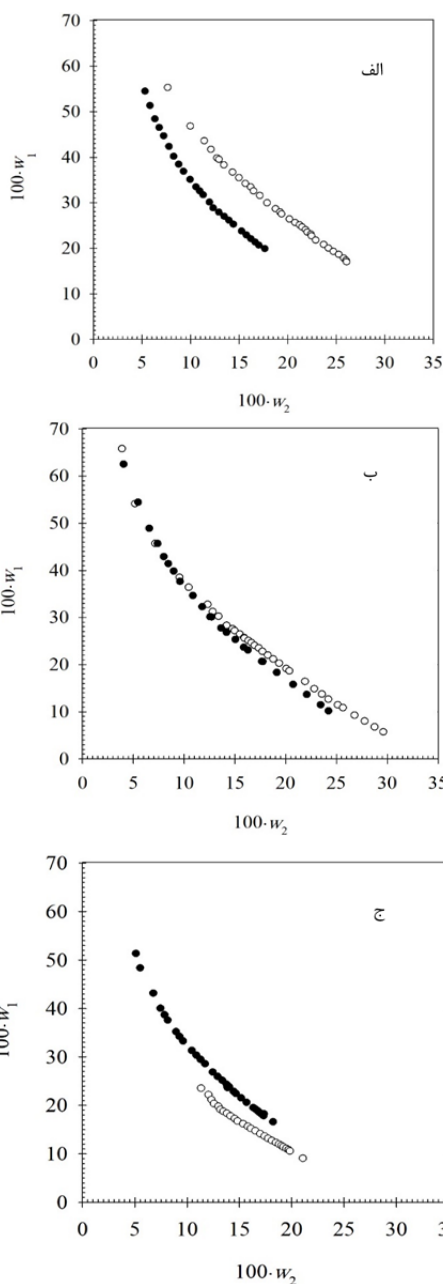
شکل ۴ اثر دما بر منحنی باینودال سامانه دوفازی آبی  $\{PEG\ 600\ (1) + K_3C_6H_5O_7\ (2)\}$  بدون مایع یونی (الف) و با ۵ wt% مایع یونی  $[C_4C_{1im}]Br$  (ب)  
 (● ۲۷۸/۱۵ K، ○ ۲۹۸/۱۵ K، ▲ ۳۱۸/۱۵ K)

لازم به ذکر است که غلظت مایع یونی  $[C_4C_{1im}]Br$  در همه منحنی‌های باینودال ثابت (یعنی ۵ درصد وزنی)

ماهیت آب دوستی PEG می تواند به طور چشمگیری تحت تأثیر برهم کنش های  $Br \cdots H(OH)(PEG)$  کاهش یابد (شکل ۵-الف). در حضور مایع یونی با افزایش آبگریزی PEG با افزایش دما [۳۲ تا ۳۴] سهم برهم کنش های مایع یونی با PEG که موجب افزایش حلالیت PEG در آب می شود، افزایش می یابد، به طوری که در یک دمای معین منجر به دشوارتر شدن نمک زدایی PEG با نمک می شوند (شکل ۵-ج).

توزیع مایع یونی  $[C_4C_1im]Br$  بین دو فاز در سامانه دو فاز آبی

برای ارزیابی امکان کاربرد مایع یونی  $[C_4C_1im]Br$ ، به عنوان عامل کمکی، برای افزایش ظرفیت استخراج سامانه دو فاز آبی بسیار-نمک مورد مطالعه، رفتار توزیع بین دو فاز آبی مایع یونی  $[C_4C_1im]Br$  نیز بررسی شد. بدین ترتیب، با معادله ۲ و غلظت های متناظر،  $w_4$ ، ارایه شده در جدول ۴، ضرایب توزیع مایع یونی  $[C_4C_1im]Br$ ،  $K_{IL}$ ، در سامانه دو فاز آبی  $\{PEG\ 600 + K_3C_6H_5O_7\}$  در دماهای ۲۷۸٫۱۵ K، ۳۱۸٫۱۵ K و فشار اتمسفر محاسبه و نتیجه های به دست آمده در جدول ۵ ارایه شده است. شکل ۶ طرحواره ای از تغییرهای  $K_{IL}$  بر حسب دما و طول خطوط ارتباطی، TLL، را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود ضرایب توزیع مایع یونی،  $K_{IL}$ ، در همه ترکیب درصدها و در همه دماها بزرگتر از یک است؛ یعنی، مایع یونی  $[C_4C_1im]Br$  به فاز بالای غنی از بسیار (فاز آب گریز) تمایل دارد. همچنین، مشاهده می شود با افزایش طول خطوط ارتباطی در هر دما، به دلیل متمایزتر شدن ویژگی فیزیکوشیمیایی دو فاز، ضرایب توزیع مایع یونی افزایش می یابد. در یک دمای معین، افزایش اثرات نمک زدایی ناشی از افزایش غلظت نمک و افزایش برهم کنش های بین PEG و مایع یونی ناشی از افزایش غلظت PEG و کاهش آب در فاز بالا می تواند دلیل انتقال ترجیحی مایع یونی  $[C_4C_1im]Br$  به فاز بالا باشد [۲۰].



شکل ۵ اثر مایع یونی بر منحنی باینودال سامانه دو فاز آبی  $\{PEG\ 600\ (1) + K_3C_6H_5O_7\ (2)\}$  در دمای ۲۷۸٫۱۵ K (الف)، ۳۱۸٫۱۵ K (ب) و ۳۱۸٫۱۵ K (ج)  
 (○ بدون مایع یونی، ● با ۵ wt% مایع یونی  $[C_4C_1im]Br$ )

سامانه دوفازی آبی مورد مطالعه با افزایش دما از ۲۷۸٫۱۵ به ۳۱۸٫۱۵ K، یک مقدار بیشینه را در دمای ۲۹۸٫۱۵ K نشان می‌دهد. اگرچه، سازوکار حاکم بر توزیع مایع‌های یونی در سامانه‌های دوفازی آبی مبتنی بر PEG بسیار پیچیده است و هنوز به‌طور کامل درک نشده است؛ ولی، برپایه ضرایب توزیع گزارش شده در منابع علمی، می‌توان نتیجه گرفت که تمایل انتقال مایع یونی به فاز بالا (فاز غنی از PEG) نتیجه برآیند برهم‌کنش‌های آب‌گریز، پیوند هیدروژنی [۳۶ تا ۴۰]، الکترواستاتیک، اثرات نمک زدایی، و برهم‌کنش‌های ویژه بین PEG و مایع‌های یونی است [۷ و ۱۴ تا ۲۸] که بدیهی است خود تحت تأثیر ترکیب سامانه و دما [۲۰] هستند.

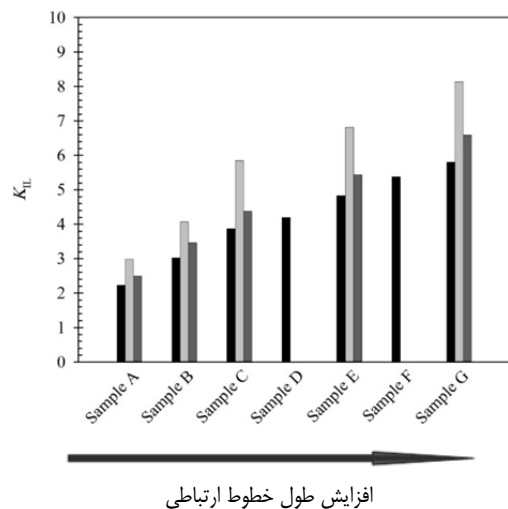
### نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی اثر مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیم برمید  $[(C_4C_{1im})Br]$  بر تشکیل دو فاز در سامانه آبی بر پایه بسپار پلی‌اتیلن گلیکول ۶۰۰ و نمک پتاسیم سیترات در دماهای متفاوت بررسی شد. در این راستا، نمودار فاز (منحنی باینودال و خطوط ارتباطی) سامانه دوفازی آبی  $\{PEG 600 + K_3C_6H_5O_7\}$  با افزودن مقادیر کمی (حدود ۵ درصد وزنی) از مایع یونی  $[C_4C_{1im}]Br$  در دو دمای ۲۷۸٫۱۵ K و ۳۱۸٫۱۵ K و فشار ۱ اتمسفر تعیین شد. نتیجه‌های به‌دست آمده در این کار پژوهشی نشان می‌دهد که با افزایش دما تأثیر مایع یونی در تقویت تشکیل سامانه دوفازی آبی به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد، به‌طوری‌که در نهایت در دمای K ۳۱۸٫۱۵ افزایش مایع یونی به سامانه نتیجه معکوس به‌دست می‌دهد. به نظر می‌رسد که در سامانه‌های دوفازی آبی مبتنی بر PEG مورد مطالعه، تأثیر مایع یونی  $[C_4C_{1im}]Br$  بر توانایی سامانه در تشکیل دوفاز در دماهای متفاوت تا حدود زیادی به ماهیت آب‌دوستی PEG و ظرفیت آن برای تشکیل برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی آب/PEG در دماهای متفاوت بستگی دارد. ماهیت آب دوستی PEG می‌تواند

مایع‌های یونی که بیشتر تمایل به فاز استخراج کننده (فاز غنی از PEG) دارند، می‌توانند ظرفیت این سامانه‌ها را برای استخراج مولکول‌هایی که برهم‌کنش‌های ویژه و قوی با مایع‌های یونی دارند، افزایش دهند [۷ و ۱۴ تا ۲۸].

جدول ۵ ضرایب توزیع مایع یونی  $[C_4C_{1im}]Br$  در سامانه دوفازی آبی  $\{PEG 600 + K_3C_6H_5O_7 + 5 \text{ wt}\% [C_4C_{1im}]Br\}$  در دو دمای ۲۷۸٫۱۵ K و ۳۱۸٫۱۵ K و فشار یک اتمسفر

نمونه							T (K)
G	F	E	D	C	B	A	
۵٫۸۱	۵٫۳۸	۴٫۸۳	۴٫۲۰	۳٫۸۷	۳٫۰۳	۲٫۲۳	۲۷۸٫۱۵
۶٫۶۰	---	۵٫۴۴	---	۴٫۳۸	۳٫۴۶	۲٫۴۹	۳۱۸٫۱۵



شکل ۶ اثر دما بر توزیع بین دو فاز مایع یونی  $[C_4C_{1im}]Br$  در سامانه دوفازی آبی  $\{PEG 600 + K_3C_6H_5O_7\}$  در دمای ۲۷۸٫۱۵ K (■) و ۳۱۸٫۱۵ K (■)

اثر دما بر توزیع مایع یونی  $[C_4C_{1im}]Br$  بین دو فاز

اثر دما بر روی رفتار توزیع بین دو فاز مایع یونی  $[C_4C_{1im}]Br$  در سامانه دوفازی آبی  $\{PEG 600 + K_3C_6H_5O_7\}$  در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طوری‌که مشاهده می‌شود ضرایب توزیع مایع یونی در

افزایش می‌یابد. مایع‌های یونی که تمایل به فاز استخراج کننده (فاز غنی از PEG) دارند، می‌توانند ظرفیت این سامانه‌ها را برای استخراج مولکول‌هایی که برهم‌کنش‌های ویژه و قوی با مایع‌های یونی دارند، افزایش دهند. به‌طور کلی، برپایه نتیجه‌های این کار پژوهشی، مایع‌های یونی می‌توانند به‌عنوان عامل کمکی در کنترل رفتار فازی و قابلیت استخراج سامانه‌های دوفازی آبی بسیار-نمک به‌کار روند و موجب پیشرفت فرایندهای جداسازی زیست‌فناوری به‌ویژه در استخراج مولکول‌های زیستی شوند. همچنین، می‌توان به جای روش عامل‌دار کردن پلی‌اتیلن گلیکول که هزینه بالاتری دارد، به‌کارگرفته شوند.

به‌طور قابل‌توجهی تحت تأثیر برهم‌کنش‌های  $\cdots \text{Br} \text{H(OH)(PEG)}$  کاهش یابد. در حضور مایع یونی با افزایش آب‌گریزی PEG با افزایش دما سهم برهم‌کنش‌های مایع یونی با PEG که موجب افزایش حلالیت PEG در آب می‌شود، افزایش می‌یابد، به‌طوری‌که در یک دمای معین منجر به دشوارتر شدن نمک‌زدایی PEG با نمک می‌شوند. ضرایب توزیع مایع یونی،  $K_{IL}$ ، به‌دست آمده در همه ترکیب‌درصدها و در همه دماها بزرگتر از یک است؛ یعنی، مایع یونی  $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}]\text{Br}$  به فاز بالای غنی از بسیار (فاز آب‌گریز) تمایل دارد. همچنین، مشاهده می‌شود با افزایش طول خطوط ارتباطی در هر دما، به دلیل متمایزتر شدن ویژگی فیزیکوشیمیایی دو فاز ضرایب توزیع مایع یونی

## مراجع

- [1] Albertsson, P.-Å.; Nature 182, 709-711, 1958.
- [2] Albertsson, P.-Å.; "Partition of cell particles and macromolecules: separation and purification of biomolecules, cell organelles, membranes, and cells in aqueous polymer two-phase systems and their use in biochemical analysis and biotechnology", Wiley, New York, 1986.
- [3] Walter, H.; Brooks, D.E.; Fisher, D.; "Partitioning In Aqueous Two-Phase System: Theory, Methods, Uses, And Applications To Biotechnology", Academic Press, Toronto, 1985.
- [4] Zaslavsky, B.Y.; "Aqueous two-phase partitioning: physical chemistry and bioanalytical applications", CRC Press, U.S., 1994.
- [5] Hatti-Kaul, R. (Ed.); "Aqueous two-phase systems: methods and protocols", Humana Press, New Jersey, 2000.
- [6] Hatti-Kaul, R.; Mol. Biotechnol. 19, 269-277, 2001.
- [7] Pereira, J.F.; Lima, Á.S.; Freire, M.G.; Coutinho, J.A.; Green Chem. 12, 1661-1669, 2010.
- [8] Wilkes, J.S.; Green Chem. 4, 73-80, 2002.
- [9] Rogers, R.D.; Seddon, K.R.; Science 302, 792-793, 2003.
- [10] Zhang, S.; Sun, N.; He, X.; Lu, X.; Zhang, X.; J. Phys. Chem. Ref. Data 35, 1475-1517, 2006.
- [11] Gutowski, K.E.; Broker, G.A.; Willauer, H.D.; Huddleston, J.G.; Swatloski, R.P.; Holbrey, J.D.; Rogers, R.D.; J. Am. Chem. Soc. 125, 6632-6633, 2003.
- [12] Freire, M.G.; Claudio, A.F.M.; Araujo, J.M.; Coutinho, J.A.; Marrucho, I.M.; Lopes, J.N.C.; Rebelo, L.P.N.; Chem. Soc. Rev. 41, 4966-4995, 2012.
- [13] Freire, M.G.; "Ionic-liquid-based aqueous biphasic systems", Springer, Berlin, 2016.
- [14] de Souza, R.L.; Campos, V.C.; Ventura, S.P.; Soares, C.M.; Coutinho, J.A.; Lima, Á.S.; Fluid Phase Equilib. 375, 30-36, 2014.
- [15] Almeida, M.R.; Passos, H.; Pereira, M.M.; Lima, Á.S.; Coutinho, J.A.; Freire, M.G.; Sep. Purif. Technol. 128, 1-10, 2014.

- [16] Souza, R.L.; Ventura, S.P.M.; Soares, C.M.F.; Coutinho, J.A.P.; Lima, Á.S.; Green Chem. 17, 3026-3034, 2015.
- [17] Hamzehzadeh, S.; Vasires, M.; Fluid Phase Equilib. 382, 80-88, 2014.
- [18] Hamzehzadeh, S.; Abbasi, M.; J. Chem. Thermodyn. 80, 102-111, 2015.
- [19] Hamzehzadeh, S.; Majouy, A.; Mokhtarani, B.; J. Mol. Liq. 213, 235-246, 2016.
- [20] Hamzehzadeh, S.; Touri, S.; Biotechnol. Prog. 34, 1149-1166, 2018.
- [21] Santos, J.H.P.M.; Martins, M.; Silva, A.R.P.; Cunha, J.R.; Rangel-Yagui, C.O.; Ventura, S.P.M.; J. Chem. Eng. Data 65, 3794-3800, 2020.
- [22] Marchel, M.; João, K.G.; Marrucho, I.M.; Sep. Purif. Technol. 210, 710-718, 2019.
- [23] Ferreira, A.M.; Faustino, V.F.; Mondal, D.; Coutinho, J.A.; Freire, M.G.; J. Biotechnol. 236, 166-175, 2016.
- [24] Rita de Cássia, S.S.; Pereira, M.M.; Freire, M.G.; Coutinho, J.A.P.; Sep. Purif. Technol. 196, 244-253, 2018.
- [25] Neves, C.M.; Rita de Cássia, S.S.; Pereira, M.M.; Freire, M.G.; Coutinho, J.A.; Biochem. Eng. J. 141, 239-246, 2019.
- [26] Marchel, M.; Soares, H.R.; Vormittag, P.; Hubbuch, J.; Coroadinha, A.S.; Marrucho, I.M.; Engineering Reports 1, e12030, 2019.
- [27] Jocić, A.; Marić, S.; Dimitrijević, A.; Tot, A.; Gadžurić, S.; Vraneš, M.; Trtić-Petrović, T.; J. Mol. Liq. 303, 112484-112493, 2020.
- [28] Tang, N.; Wang, Y.; Liu, M.; Liu, L.; Yin, C.; Yang, X.; Wang, S.; Sep. Purif. Technol. 246, 116898-116907, 2020.
- [29] Vernau, J.; Kula, M.R.; Biotechnol. Appl. Biochem. 12, 397-404, 1990.
- [30] Ting, A.M.; Lynn, S.; Prausnitz, J.M.; J. Chem. Eng. Data 37, 252-259, 1992.
- [31] Cheluget, E.L.; Gelinas, S.; Vera, J.H.; Weber, M.E.; J. Chem. Eng. Data 39, 127-130, 1994.
- [32] Hartounian, H.; Floeter, E.; Kaler, E.; Sandler, S.; AIChE J. 39, 1976-1984, 1993.
- [33] Bailey, F.; Callard, R.; J. Appl. Polym. Sci. 1, 56-62, 1959.
- [34] Bjoerling, M.; Karlstroem, G.; Linse, P.; J. Phy. Chem. 95, 6706-6709, 1991.
- [35] Tubío, G.; Pellegrini, L.; Nerli, B.B.; Picó, G.A.; J. Chem. Eng. Data 51, 209-212, 2006.
- [36] Remsing, R.C.; Swatloski, R.P.; Rogers, R.D.; Moyna, G.; Chem. Commun. 12, 1271-1273, 2006.
- [37] Rodríguez, H.; Francisco, M.; Rahman, M.; Sun, N.; Rogers, R.D.; Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 10916-10922, 2009.
- [38] Rodríguez, H.; Rogers, R.D.; Fluid Phase Equilib. 294, 7-14, 2010.
- [39] Tomé, L.I.N.; Pereira, J.F.B.; Rogers, R.D.; Freire, M.G.; Gomes, J.R.B.; Coutinho, J.A.P.; J. Phys. Chem. B 118, 4615-4629, 2014.
- [40] Visak, Z.P.; Lopes, J.N.C.; Rebelo, L.P.N.; Monatsh. Chem. 138, 1153-1157, 2007.

## Effect of the ionic liquid 1-butyl-3-methyl-imidazolium bromide as adjuvant on the formation of {PEG 600-potassium citrate} aqueous biphasic system at different temperatures

Sholeh Hamzehzadeh<sup>1,\*</sup>, Mostafa Abbasi<sup>2</sup>

1. Assistant Prof. of Physical Chemistry, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.
2. M.Sc. Student in Physical Chemistry, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.

**Abstract:** In biotechnology, separation, extraction, and purification of biomolecules using aqueous biphasic systems, as environmental and economic sustainable alternatives for conventional water-organic solvent extraction techniques, have always been the focus of great attention and examination. One approach proposed by researchers is based on the use of ionic liquids (ILs) as adjuvants in ABS, making the capability of these systems for the extraction of biomolecules to be promoted. In this regard, this work is devoted to study the effect of IL 1-butyl-3-methyl imidazolium bromide ( $[C_4C_1im]Br$ ) on the formation of ABS composed of a polyethylene glycol (PEG) with molecular weight 600 and a biodegradable organic salt potassium citrate. For this purpose, the binodal curves and the liquid-liquid equilibrium (LLE) data of the studied ABS, along with the partition coefficients of  $[C_4C_1im]Br$  were determined at two temperatures of 278.15 K and 318.15 K. The obtained results indicated that the ability of  $[C_4C_1im]Br$  to promote the formation of the studied ABS decreased with increasing temperature, so that at 318.15 K, the addition of IL made the formation of two-phase system more difficult. In addition,  $[C_4C_1im]Br$  displayed the partition coefficient greater than one for all the studied compositions and temperatures, which increased with increasing TLL at a given temperature.

**Keywords:** Aqueous biphasic system, Phase diagram, Polyethylene glycol, Potassium citrate, Ionic liquid, Temperature

\* Corresponding author E-mail: hamzehzadeh@ccerci.ac.ir  
& shhamzehzadeh@gmail.com