

# مطالعه فرایند استخراج مایع-مایع کلسیم در میکروکانال‌های موازی

حمید اسدی ساغندی

دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

جواد کریمی ثابت\*

پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

سهرابعلی قربانیاں\*، سید محمدعلی موسویان

دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

**چکیده:** در این پژوهش الگوهای جریان در شش سامانه جریان مایع-مایع شامل کلروفرم/بوتیل استات/اتیل استات/کروسن/بوتانول/اکتانول-آب در یک سامانه افزایش مقیاس یافته میکروفلوئیدیک مورد مطالعه قرار گرفت. سه الگوی جریان اصلی شامل اسلاگ، قطره‌ای و موازی در میکروکانال‌های موازی مشاهده شد. الگوی جریان یکنواخت با درصد غیر یکنواختی کم‌تر از ۱۰ درصد در میکروکانال‌های موازی نشان‌دهنده کیفیت بالای میکروکانال‌ها و افزایش مقیاس موفق در سامانه یاد شده دارد. با تحلیل الگوهای جریان گوناگون، الگوی جریان موازی با جداسازی کامل فازی به عنوان الگوی جریان ایده‌آل برای انجام آزمایش‌های جداسازی انتخاب شد. با استفاده از سامانه آب-کلروفرم و اتر تاجی DCH18C6 بالاترین درصد استخراج در میان حلال‌های آلی و اترهای تاجی گوناگون به دست آمد. اثر غلظت کلسیم، غلظت اتر تاجی و pH با استفاده از سامانه یاد شده بر روی جداسازی کلسیم بررسی و شرایط بهینه جداسازی با استفاده از روش سطح پاسخ محاسبه شد. محاسبه بازده استخراج در شرایط بهینه با استفاده از زنجیره سه‌تایی میکروفلوئیدیک نشان می‌دهد درصد جداسازی در مدت زمان حدود ۳/۵ ثانیه به بیش از ۶۰ درصد از غلظت تعادلی می‌رسد. اضافه کردن مایع یونی  $EMIM NTf_2$  به حلال‌های آلی نشان می‌دهد که بهبودی شگرفی در میزان استخراج کلسیم در مورد ترکیب بوتیل استات و  $EMIM NTf_2$  ایجاد می‌شود. بنابراین جداسازی کلسیم به کمک ترکیب یاد شده با استفاده از زنجیره سه‌تایی میکروفلوئیدیک انجام شد. محاسبه زمان اقامت در زنجیره سه‌تایی میکروفلوئیدیک در این حالت نشان می‌دهد که در مدت زمان اقامت حدود ۱/۶ ثانیه می‌توان به بیش از ۹۵ درصد از غلظت تعادلی رسید.

**واژگان کلیدی:** میکروکانال؛ میکروفلوئیدیک؛ افزایش مقیاس؛ استخراج با حلال؛ اتر تاجی؛ مایع یونی؛ زنجیره میکروفلوئیدیک

**KEYWORDS:** Microchannel, Microfluidic, Numbering-Up, Solvent extraction, Crown ether, Ionic liquid, Microfluidic cascade

## مقدمه

استخراج مایع-مایع به‌طور گسترده در صنایع فرایندی مانند صنایع شیمیایی، غذایی، هیدرومتالورژی و صنعت نفت به کار گرفته شده است. اگر چه تاکنون بسیاری از استخراج‌کننده‌ها مانند زنجیره مخلوط کننده-ته‌نشین کننده<sup>۱</sup>، صفحه‌های غربال<sup>۲</sup> و برج‌های استخراج کننده دیسکی چرخشی و پالسی<sup>۳</sup> توسعه داده شده‌اند، اما افزایش کارایی فرایند استخراج نیازمند فرایندهای جداسازی نوین و توسعه دستگاه‌ها با کارایی بیش‌تر می‌باشد. عموماً اندازه قطره‌های تولید شده در استخراج‌کننده‌های سنتی در بازه ۰/۱ تا ۳ میلی‌متر می‌باشد. بنابراین سطح مشترک مؤثر، کافی نمی‌باشد و مسافت نفوذ بسیار طولانی می‌باشد. به‌عبارت دیگر بهبود شرایط انتقال جرم می‌تواند بر روی کل فرایند استخراج مفید و مؤثر واقع شود. علاوه بر این پدیده انتقال جرم محدودکننده بسیاری از واکنش‌های هتروژنی مایع-مایع آنی یا سریع می‌باشد، بنابراین اختلاط و انتقال جرم بین دو فاز امتزاج‌ناپذیر مایع-مایع، بسیار دارای اهمیت می‌باشد [۱].

یکی از زمینه‌های اصلی در مهندسی شیمی مبحث تشدید فرایندها<sup>۴</sup> می‌باشد [۳،۲]. کوچک‌سازی<sup>۵</sup> کانال‌ها و مجراها در درون دستگاه‌ها یکی از راه‌های تشدید و تقویت فرایندها می‌باشد. تکنولوژی مهندسی میکروشمیایی به عنوان یک روش تشدید فرایند نوین، توجه بسیاری از پژوهشگران را از سال ۱۹۹۰ میلادی به خود جذب کرده است [۴-۷]. میکروفلوئیدیک دانش و تکنولوژی سامانه‌هایی است که با مقدارهای بسیار کم از سیال ( $10^{-9}$  تا  $10^{-18}$  لیتر) سر و کار دارند. در این سامانه‌ها از کانال‌هایی با اندازه‌های دهه‌ها تا صدها میکرومتر استفاده می‌شود [۸]. نسبت سطح به حجم بسیار زیاد و مسافت نفوذ کوتاه، ویژگی‌های یگانه‌ای به میکروکانال‌ها و میکروراکتورها می‌دهد. انتقال جرم و انتقال گرما سریع از جمله این ویژگی‌ها می‌باشد که می‌تواند منجر به کنترل بهتر شرایط فرایند شود [۹-۱۱،۱]. انجام انتقال جرم بسیار سریع همچنین می‌تواند برای سامانه‌هایی با میزان فرآورده زیاد نیز بسیار جذاب باشد. بنابراین تلاش برای حفظ مشخصه‌ها و ویژگی‌های میکروفلوئیدیک (مانند سطح ویژه بالا) پس از انجام افزایش مقیاس نیز، یک اصل مهم محسوب می‌شود [۱۲،۱۳]. رشد اجتناب‌ناپذیر در حوزه‌ی پژوهش‌های میکروفلوئیدیک از سه دلیل اصلی ناشی می‌شود: (۱) بیش‌تر فرایندهای شیمیایی در محیط‌هایی انجام می‌شوند که با سیالات سر و کار دارند. (۲)

محلول‌های آبی شامل مواد زیستی اهمیت درخشانی در حوزه مسائل زیستی دارند. (۳) سیالات جاری در میکروکانال‌ها در بسیاری از حوزه‌ها می‌توانند دارای ویژگی‌های کلیدی و کارساز (به عنوان نمونه افزایش شایان توجه ضریب انتقال جرم در فرایندهای جداسازی) باشند. بنابراین میکروفلوئیدیک یک حوزه پژوهشی بسیار پرکار می‌باشد، به‌طوری که از سال ۲۰۱۰ میلادی تنها در آمریکا بیش از ۱۰۰۰۰ مقاله در این حوزه به چاپ رسیده‌است [۸]. در حالی که سایر واحدهای عملیاتی مانند اختلاط و واکنش با موفقیت کوچک‌سازی شده‌اند و در اندازه‌های میکرو مورد استفاده قرار می‌گیرند، جداسازی به عنوان یک گلوگاه محسوب می‌شود که مانع اجرایی شدن انجام همه فرایندها بر روی یک دستگاه میکروفلوئیدیک می‌شود. به دلیل غلبه نیروهای سطحی<sup>۶</sup> بر نیروهای حجمی<sup>۷</sup> در اندازه‌های میکرو، جداسازی فازها به روش نیروی جاذبه میسر نمی‌باشد و بنابراین باید راهکاری برای جداسازی فازها بر روی ابزار میکروفلوئیدیک ارائه شود [۱۲].

به طور کلی یون‌ها و ایزوتوپ‌های غنی شده به روش فرایندهای گوناگونی قابل تولید می‌باشند. از جمله این فرایندها می‌توان به سانتریفیوژ، نفوذ گازی، نفوذ گرمایی، تبادل شیمیایی، فرایندهای لیزری بخار اتمی و مولکولی و ... را نام برد. از میان این فرایندها، روش‌های نفوذ و سانتریفیوژ و فرایندهای لیزری مولکولی که از اجزای گازی استفاده می‌کنند، در مورد کلسیم قابل استفاده نمی‌باشند، زیرا کار کردن با کلسیم در فاز گازی دشوار می‌باشد [۱۴]. روش‌های جداسازی ایزوتوپی شیمیایی، برای جداسازی ایزوتوپی پایدار عناصر سبک مانند هیدروژن، لیتیوم، بور، کربن، نیتروژن، اکسیژن و ... به کار گرفته شده است. فرآورده‌های غنی شده ایزوتوپی این عناصر به‌صورت تجاری در دسترس هستند. فرایندهای تجاری جداسازی ایزوتوپی این عناصر شامل تقطیر، تبادل شیمیایی، تجزیه الکتریکی و ... هستند [۱۵].

با توجه به میزان فرآورده بسیار کمی که در یک تک میکروکانال قابل حصول می‌باشد، یافتن راه‌حلی برای به‌دست‌آوردن میزان فرآورده دلخواه با استفاده از فناوری میکروفلوئیدیک به عنوان یک ضرورت به‌شمار می‌رود. یکی از راه‌کارها می‌تواند افزایش شدت جریان‌های ورودی باشد که با توجه به محدودیت بسیار شدید افت فشار در اندازه‌های میکرو، با چالش‌های جدی روبه‌رو خواهد بود.

(۱) Mixer settler cascade

(۳) Pulsed and rotating disc extraction columns

(۵) Miniaturization

(۷) Body forces

(۲) Sieve plates

(۴) Process intensification

(۶) Surface forces

مطالعه‌های اندکی [۱۷] نیز به بررسی این فرایند در بیش از یک میکروکانال اما به صورت میکروکانال‌های انفرادی پرداخته‌اند. در این پژوهش برای نخستین بار به مطالعه هیدرودینامیک و استخراج مایع-مایع در میکروکانال‌های موازی بر روی یک میکروچیپ پرداخته شده است. هدف اصلی این پژوهش، بررسی الگوهای جریان در سامانه‌های دو فازی گوناگون در یک دستگاه میکروفلوئیدیکی افزایش مقیاس یافته برای جداسازی کلسیم می‌باشد. بررسی یکنواختی جریان در هر سه الگوی جریان اسلاگ، قطره‌ای و موازی در میکروکانال‌های موازی از دیگر اهداف این پژوهش می‌باشد. بهترین نوع فاز آبی و اتر تاجی با محاسبه بازده استخراج در میکروکانال‌های موازی انتخاب شدند. با انتخاب این دو و در نظر گرفتن متغیرهای pH، غلظت اتر تاجی و غلظت کلسیم به بهینه‌سازی فرایند به کمک روش باکس بنکن<sup>۷</sup> پرداخته شد. علاوه بر این با کنار هم قرار دادن میکروچیپ‌های افزایش مقیاس یافته، عملکرد زنجیره میکروفلوئیدیکی در جداسازی کلسیم مورد مطالعه قرار گرفت. در پایان اثر اضافه کردن مایع یونی در بهبود فرایند استخراج مایع-مایع کلسیم نیز بررسی شد.

### مواد و روش‌ها

برای ارزیابی و مقایسه بازده فرایند استخراج مایع-مایع با استفاده از فناوری میکروفلوئیدیکی، انجام فرایند استخراج به شیوه سنتی (تعادلی) نیز ضروری می‌باشد [۲۹]. برای انجام استخراج تعادلی حجم‌های مساوی از دو فاز آبی و آلی (۱۰ میلی‌لیتر) در درون یک بالن مخروطی شکل به مدت یک ساعت با سرعت ۶۰۰ دور بر دقیقه هم‌زده می‌شود تا دو فاز به تعادل برسند. براساس آن چه در منابع [۲۴] ذکر شده است مدت زمان لازم برای به تعادل رسیدن دو فاز حدود ۱۰ دقیقه می‌باشد. با این وجود برای اطمینان از تعادل دو فاز مدت زمان تماس دو فاز بیش‌تر در نظر گرفته شده است. مخلوط به‌دست آمده سپس به مدت ۷ دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ آزمایشگاهی (Sigma 2-6E) قرار داده شد. پس از جدایی کامل دو فاز آبی و آلی، فاز آبی برای آنالیز به آزمایشگاه آنالیز فرستاده شد. لیست مواد، مقدار تقریبی در دسترس، خلوص و شرکت تولیدکننده آن‌ها در بخش استخراج مایع-مایع در جدول ۱ آمده است. همه مواد شیمیایی بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

افزایش مقیاس می‌تواند به عنوان یک رویکرد دلخواه، بسیار مورد توجه قرار بگیرد. در مورد میکروکانال‌ها افزایش مقیاس را می‌توان با افزایش تعداد<sup>۱</sup> یا مقیاسی کردن<sup>۲</sup> انجام داد. بدین معنا که تعداد زیادی از واحدهای میکروسایالی باید به طور موازی در کنار همدیگر تکرار شوند. در میکروکانال‌ها افزایش تعداد به افزایش مقیاس‌های معمولی ترجیح داده می‌شود زیرا می‌توان با در نظر گرفتن تمهیدات لازم، عملکرد تک میکروکانال را حفظ کرد و در عین حال ظرفیت عملیاتی مقیاس صنعتی را به‌دست آورد [۱۶، ۱۷].

طراحی آزمایش به عنوان شاخه‌ای از آمار کاربردی تعریف می‌شود که با طرح‌ریزی، اجراء، آنالیز و تفسیر آزمایش‌های کنترل شده برای ارزیابی فاکتورهایی که مقدارهای یک پارامتر یا مجموعه‌ای از پارامترها را کنترل می‌کند، سر و کار دارد. طراحی آزمایش یک ابزار آنالیز و جمع‌آوری داده قدرتمند می‌باشد که در شرایط متنوع آزمایشگاهی کاربرد دارد. طراحی آزمایش کمک می‌کند با تنظیم چندین فاکتور ورودی، تأثیر آن‌ها را بر روی خروجی مورد نظر (پاسخ) تعیین کنیم. طراحی آزمایش می‌تواند اثرهای متقابل با اهمیت بین فاکتورها که ممکن است در کار آزمایشگاهی نادیده گرفته شود را نیز در نظر بگیرد. در طراحی آزمایش ممکن است همه ترکیب‌های ممکن مورد مطالعه قرار بگیرند که فاکتوریل کامل<sup>۳</sup> نامیده می‌شود یا تنها بخشی از ترکیب‌های ممکن در نظر گرفته شوند (فاکتوریل جزئی<sup>۴</sup>) [۱۸]. امروزه طراحی آزمایش<sup>۵</sup> به عنوان فناوری‌ای کارآمد در علوم گوناگون مانند شیمی، فیزیک، مواد، زیست‌شناسی، پزشکی و ... کاربرد دارد. این فناوری با کاهش تعداد آزمایش‌ها و در عین حال حفظ دقت نتیجه‌ها باعث صرفه‌جویی در زمان و هزینه می‌شود. روش سطح پاسخ<sup>۶</sup>، مجموعه‌ای از ابزارهای آماری و ریاضی می‌باشد که برای طراحی آزمایش‌ها و بهینه‌سازی پارامترهای فرایندی مؤثر به کار می‌رود. روش سطح پاسخ تعداد آزمایش‌ها را کاهش می‌دهد و تأثیر پارامترهای فرایندی را بر روی پاسخ مورد نظر مشخص می‌کند. این روش با موفقیت در بهینه‌سازی پارامترهای فرایندی مانند غلظت استخراج‌کننده، pH، غلظت یون فلزی، زمان واکنش و ... برای فرایند استخراج فلزها به کار گرفته شده است [۲۳-۱۹].

استخراج مایع-مایع در میکروکانال‌ها در بیش‌تر موارد در تک میکروکانال مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۸-۲۴]. تعداد

(۱) numbering-up

(۲) Full factorial

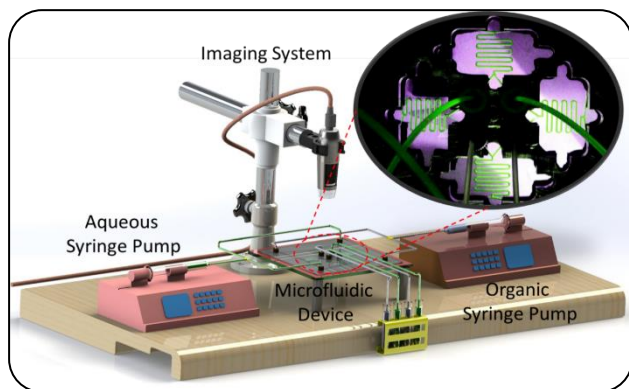
(۳) Design of experiments (DOE)

(۴) Box-Behnken design

(۵) scaling-out

(۶) Fractional factorial

(۷) Response surface methodology (RSM)



شکل ۱ - دستگاه آزمایشگاهی مورد استفاده در این پژوهش

برای بزرگ‌نمایی میکروکانال و ضبط فیلم و تصاویرهای مورد نیاز، یک کامپیوتر شخصی و دستگاه میکروفلوئیدیکی می‌باشد. میکروسکوپ دینولایت برای دید کلی از میکروچیپ و شناسایی الگوهای جریان به کار رفت. برای بررسی یکنواختی الگوهای جریان از یک میکروسکوپ لوپ (pH 20, Helmet Hund GmbH) که به یک دوربین سریع (Canon EOS-700D) مجهز شده است، استفاده شد. به کمک این دوربین و میکروسکوپ عکس‌هایی با بزرگ‌نمایی زیاد و کیفیت بسیار بالا برای بررسی دقیق الگوهای جریان گوناگون استفاده می‌شود. فازهای آبی و آلی به روش پمپ‌های سرنگی و با شدت جریان‌های گوناگون می‌توانند به درون میکروکانال‌ها تزریق شوند. نمای شمایی میکروکانال افزایش مقیاس یافته در شکل ۲ نمایش داده شده است. ورودی‌های مربوط به فازهای آبی و آلی و خروجی فازها در این شکل نمایش داده شده است. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود فازهای آبی و آلی به طور جداگانه به روش توزیع‌کننده‌های جریان به درون مجراهای ورودی مربوط به فازهای آبی و آلی وارد می‌شوند. نگهدارنده‌های مخصوصی نیز برای آب‌بندی کردن مکانیکی اتصال‌ها میکروفلوئیدیکی بر روی میکروتراشه‌ها طراحی و ساخته شده است که در شکل ۳ نشان داده شده است. پس از ساخت میکروتراشه‌های مورد نظر، فازهای آبی (شامل کلسیم) و آلی (شامل اتر تاجی) با استفاده از پمپ‌های سرنگی به درون میکروکانال‌ها تزریق می‌شوند. پس از بررسی الگوهای جریان در میکروتراشه‌ها و توسعه نقشه‌های الگوهای جریان، فرایند استخراج مایع-مایع با استفاده از الگوهای جریان دلخواه انجام می‌شود. شمایی سطح مقطع میکروکانال افزایش مقیاس یافته نیز در شکل ۴ نشان داده شده است. زبری میکروکانال‌های استفاده شده

جدول ۱ - لیست مواد و مشخصه‌های آن‌ها در استخراج مایع-مایع

نام ماده	خلوص	مقدار تقریبی	شرکت تولیدکننده
مایع یونی EMIM NTf <sub>2</sub> <sup>۱</sup>	≥ ۹۸٪	۱۰۰ گرم	سیگما آلدريج
اترتاجی B18C6	۹۸٪	۵ گرم	سیگما آلدريج
اترتاجی DB18C6	۹۸٪	۵ گرم	سیگما آلدريج
اترتاجی DCH18C6	۹۸٪	۵ گرم	سیگما آلدريج
اترتاجی 18C6	درجه سنتز	۵ گرم	مرک
کلروفرم	درجه سنتز	۰/۵ لیتر	مرک
بوتیل استات	درجه سنتز	۰/۵ لیتر	مرک
اتیل استات	درجه سنتز	۰/۵ لیتر	مرک
کروسن	درجه سنتز	۰/۵ لیتر	مرک
بوتانول	درجه سنتز	۰/۵ لیتر	مرک
اکتانول	درجه سنتز	۰/۵ لیتر	مرک
کلسیم کلرید	≥ ۹۹/۹٪	۵۰ گرم	مرک
پیکریک اسید	فوق خالص	۱۰۰ گرم	۲SDFCL

آب یون‌زدایی شده نیز با استفاده از یک دستگاه تصفیه آب (Super-Q® Plus) تامین شد. فاز استخراج کننده آلی با حل کردن مقدار معینی از اترتاجی در حلال‌های آلی مرسوم یا مخلوطی از آن‌ها با مایع یونی به دست آمد. فاز آبی نیز با اضافه کردن مقدار معینی از نمک کلسیم در آب یون‌زدایی شده آماده شد. تنظیم pH آن نیز با استفاده از پیکریک اسید انجام شد. غلظت یون کلسیم با استفاده از دستگاه ICP-OES<sup>۳</sup> اندازه‌گیری شد.

بازدهی استخراج به صورت مقدار کلسیم استخراج شده در دستگاه میکروفلوئیدیکی تقسیم بر بیشینه مقدار کلسیم قابل استخراج (شرایط تعادلی) تعریف می‌شود و از معادله (۱) به دست می‌آید [۲۴].

$$E(\%) = \frac{[Ca^{2+}]_{aq.}^{out.} - [Ca^{2+}]_{aq.}^{in.}}{[Ca^{2+}]_{aq.}^* - [Ca^{2+}]_{aq.}^{in.}} \quad (1)$$

در این معادله  $[Ca^{2+}]_{aq.}^{in.}$  و  $[Ca^{2+}]_{aq.}^{out.}$  غلظت یون کلسیم فاز آبی به ترتیب در ورودی و خروجی میکروکانال می‌باشد.  $[Ca^{2+}]_{aq.}^*$  نیز غلظت کلسیم در فاز آبی پس از عملیات استخراج تعادلی می‌باشد.

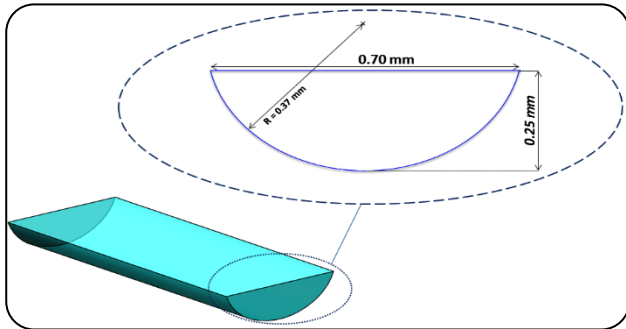
### دستگاه آزمایشگاهی

سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده در این کار، همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، شامل دو عدد پمپ سرنگی بسیار دقیق (Fusion 400) برای تزریق سیالات به درون میکروکانال، میکروسکوپ دیجیتالی دینولایت (Dino-Lite AM4115ZTW)

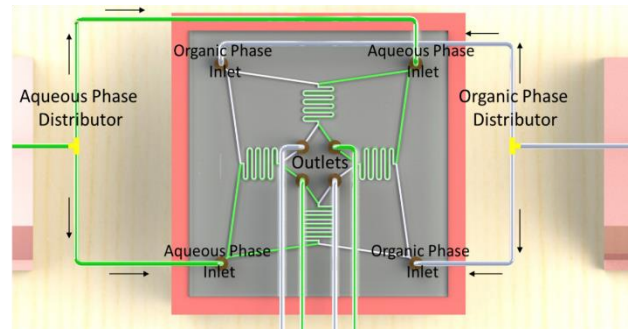
(۱) 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

(۲) S D Fine-Chem Limited

(۳) Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer



شکل ۴ - سطح مقطع میکروکانال افزایش مقیاس یافته



شکل ۲ - نمای شمایی میکروکانال افزایش مقیاس یافته این پژوهش

می‌باشد که بر اساس معادله ۳ محاسبه می‌شود.  $N$  نیز تعداد میکروکانال‌های موازی (۴ عدد) می‌باشد [۱۳].

$$\sigma(L_{s/drop./i.p.})(\%) = \frac{1}{L_{s/drop./i.p.}} \sqrt{\frac{\sum_i (L_{s/drop./i.p.i} - L_{s/drop./i.p.})^2}{N-1}} \times 100 \quad (2)$$

$$\overline{L_{s/drop./i.p.}} = \frac{\sum_{i=1}^N L_{s/drop./i.p.i}}{N} \quad (3)$$

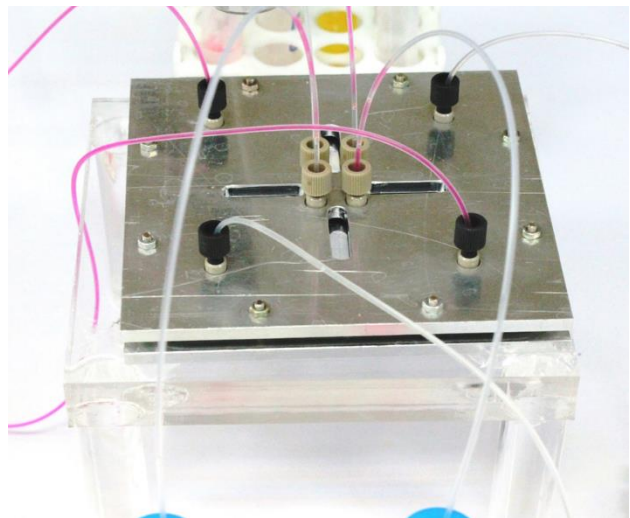
### طراحی آزمایش و روش سطح پاسخ

همان‌گونه که اشاره شد روش سطح پاسخ مورد استفاده در این پژوهش (باکس بنکن) باعث کاهش تعداد کل آزمایش‌های مورد نیاز می‌شود ولی در عین حال دقت مورد نیاز برای مدل ارایه شده حفظ می‌شود. روند کار در روش سطح پاسخ به این صورت می‌باشد که نخست مجموعه‌ای از آزمایش‌ها برای تعیین پاسخ مورد نظر طراحی می‌شود. سپس با برازش داده‌ها یک مدل ریاضی توسط نرم‌افزار ارایه می‌شود. مرحله پسین، بهینه‌سازی فرایند و یافتن مقدارها از متغیرهای مستقل است که در آن مقدارها، پاسخ مورد نظر بیشینه یا کمینه می‌باشد. رسم نمودارهای دو و سه بعدی مربوط به تأثیر مستقیم و تعاملی پارامترهای فرایند بر روی پاسخ نیز در پایان صورت می‌گیرد. روش سطح پاسخ با موفقیت در انواع گوناگون فرایندها مانند جذب [۳۰]، استخراج [۳۱]، اکسایش [۳۲] و سنتز مواد [۳۳] به کار گرفته شده است.

بر اساس روش سطح پاسخ باکس بنکن یک مدل چند جمله‌ای درجه دو به صورت زیر برای برازش داده‌های تجربی در نظر گرفته می‌شود [۱۸]:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i<j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (4)$$

(۱) Relative standard deviation



شکل ۳ - نگهدارنده‌های میکروچیپ‌ها برای آب‌بندی اتصال‌ها

در این پژوهش با استفاده از یک دستگاه پروفیلومتری تماسی (KLA-Tencor D-100, USA) مورد بررسی قرار گرفت. میانگین زبری ۰/۲۲ میکرومتر نشان از کیفیت بالای میکروکانال‌های مورد استفاده دارد.

### ارزیابی کمی غیریکنواختی الگوهای جریان در میکروکانال‌های موازی

غیریکنواختی جریان در این پژوهش بر اساس تعریف انحراف معیار نسبی<sup>۱</sup> مورد ارزیابی قرار گرفت. معادله ۲ نشان‌دهنده شاخص ارزیابی غیریکنواختی جریان برای جریان اسلاگ، قطره‌ای و موازی به ترتیب بر اساس طول اسلاگ ( $L_s$ )، اندازه قطره ( $L_{drop}$ ) و فاصله فصل مشترک از دیواره ( $L_{i.p.}$ ) می‌باشد. در این معادله  $\sigma$  درصد غیریکنواختی الگوی جریان،  $L_{s/drop./i.p.i}$  طول اسلاگ / اندازه قطره / فاصله فصل مشترک از دیواره در هر کانال،  $\overline{L_{s/drop./i.p.}}$  متوسط طول اسلاگ / اندازه قطره / فاصله فصل مشترک از دیواره

می‌دهد. تأثیر افزودن مایع یونی به حلال‌های آلی نیز بر روی میزان استخراج کلسیم مورد مطالعه قرار گرفت.

زمان اقامت سیال در میکروکانال نیز از معادله زیر به دست می‌آید:

$$t = \frac{V}{Q_{total}} \quad (5)$$

در این معادله  $V$  حجم میکروکانال می‌باشد که از حاصل ضرب سطح مقطع در طول میکروکانال به دست می‌آید.  $Q_{total}$  نیز شدت جریان حجمی دو فاز امتزاج‌ناپذیر می‌باشد.

## نتیجه‌ها و بحث

### الگوهای جریان متعارف

الگوهای جریان متداول مشاهده شده در این پژوهش عبارت‌اند از: الگوی جریان اسلاگ، الگوی جریان قطره‌ای و الگوی جریان موازی. در همه آزمایش‌های انجام شده در این پژوهش فاز آبی به عنوان فاز پیوسته و فاز آلی به عنوان فاز پراکنده در میکروکانال جریان پیدا کردند. علت این امر جنس میکروکانال‌های مورد استفاده بود که از شیشه انتخاب شده‌اند. این امر باعث می‌شود که فاز آبی تمایل بیشتری به خیس کردن دیواره میکروکانال داشته باشد و به عنوان فاز پیوسته عمل کند. همان‌گونه که اشاره شد یکی از عامل‌های تأثیرگذار بر روی رژیم جریان، شدت جریان فازهای آبی و آلی می‌باشد. با توجه به هدف اصلی این پژوهش یعنی افزایش مقیاس در سامانه‌های میکروفلوئیدیکی این الگوهای جریان باید در همه میکروکانال‌های افزایش مقیاس یافته یکنواخت باشند. الگوهای جریان اسلاگ، قطره‌ای و موازی به دست آمده در این پژوهش در شکل ۵ مشاهده می‌شود. این عکس‌ها به وسیله دوربین دینولایت گرفته شده است. با توجه به این که میدان دید این عکس‌ها برای مشاهده همه میکروچیپ زیاد می‌باشد، همه جزئیات این عکس‌ها مشخص نمی‌باشد. با این وجود تمایز نوع الگوهای جریان به خوبی مشخص می‌باشد. الگوی جریان یکنواخت مشاهده شده در هر سه الگوی جریان اسلاگ، قطره‌ای و موازی نشان از افزایش مقیاس موفق سامانه میکروفلوئیدیکی معرفی شده دارد.

رژیم جریان اسلاگ معمولاً در شدت جریان‌های کم و متوسط از هر دو فاز پیوسته و پراکنده تشکیل می‌شود. در این رژیم شدت جریان‌های هر دو فاز معمولاً قابل مقایسه می‌باشند. در رژیم جریان اسلاگ، تنش برشی اهمیت چندانی ندارد و کشش بین سطحی و

جدول ۲ - سطوح در نظر گرفته شده برای متغیرهای مستقل برای انجام طراحی آزمایش

مقدارهای کدگذاری شده	مقدارهای واقعی	
	غلظت اتر تاجی (مولار)	غلظت کلسیم (مولار)
-۱	۰/۰۱	۰/۰۱
۰	۰/۰۵۵	۰/۰۵۵
۱	۰/۱	۰/۱

در این معادله  $Y$  متغیر پاسخ می‌باشد.  $x_i$  ها نیز نشان‌دهنده متغیرهای مستقل هستند.  $\beta_0, \beta_i, \beta_{ij}$  و  $\beta_{ij}$  نیز به ترتیب ۱- ضریب‌های برازش مدل مربوط به جمله‌های عرض از مبدا، خطی ۲- توان دوم (مربعی) و اثرهای متقابل می‌باشد که به روش حداقل-مربع‌ها تخمین زده می‌شود.  $\epsilon$  خطای مدل را نشان می‌دهد و  $k$  تعداد کل متغیرهای مستقل می‌باشد. آنالیز واریانس<sup>۱</sup> برای بررسی میزان معناداری مدل انجام می‌شود. معنی‌دار بودن هر یک از ضریب‌های برازش نیز براساس مقدارهای احتمال<sup>۲</sup> (P-Value) تعیین می‌شود. علاوه بر این میزان هم‌خوانی پیش‌بینی‌های مدل برازش شده با نتیجه‌های تجربی به روش مقدارهای ضریب تشخیص<sup>۳</sup> ( $R^2$ ) معین می‌شود.

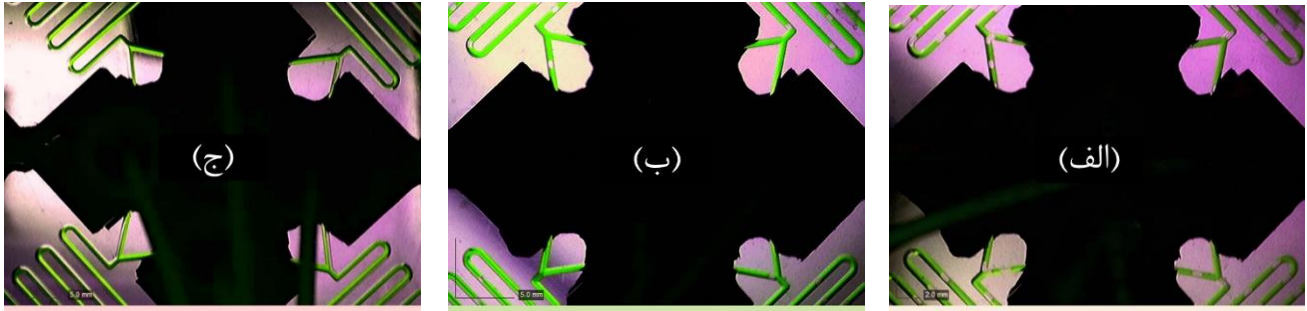
### روش انجام آزمایش و بهینه‌سازی

در این پژوهش برای طراحی آزمایش، تحلیل داده‌ها و بهینه‌سازی جداسازی کلسیم به کمک روش میکروفلوئیدیکی از نرم‌افزار Design Expert استفاده شد. در گام اول مناسب‌ترین نوع حلال آلی و اتر تاجی با مطالعه میزان استخراج کلسیم انتخاب شد. سپس آزمایش‌های اصلی برای استخراج کلسیم با استفاده از حلال و اتر تاجی انتخابی طراحی شد. متغیرهای مستقل مورد مطالعه در این بخش عبارت‌اند از غلظت اتر تاجی، غلظت کلسیم و pH فاز آبی. با توجه به آن چه که در منابع ذکر شده است نسبت استوکیومتری اتر تاجی و کلسیم در استخراج مایع-مایع ۱:۱ می‌باشد، بنابراین بازه مورد مطالعه برای این دو متغیر را ۰/۱-۰/۱ مولار شامل نقطه مرکزی در نظر گرفتیم. در مورد pH با توجه به تجربه کارهای پیشین، بازه مورد نظر بین ۳-۷ در نظر گرفته شد. کلسیم در pH‌های بالاتر از ۷ ممکن است رسوب کند و استخراج کلسیم در pH‌های کمتر از ۳ افت محسوسی می‌کند. جدول ۲ سطوح بالا و پایین متغیرهای ذکر شده شامل نقطه مرکزی را نشان

(۱) ANOVA

(۳) Coefficient of determination

(۲) Probability values



شکل ۵ - نمونه‌ای از الگوی جریان اسلاگ (الف)، قطره‌ای (ب) و موازی (ج) مشاهده شده در سامانه میکروفلوئیدیکی افزایش مقیاس یافته

ندارد. بنابراین در این حالت نیز هر دو فاز می‌توانند در کنار یکدیگر حرکت کنند بدون این که اسلاگ‌های فاز پراکنده ایجاد شود [۳۶].

#### کمی‌سازی غیریکنواختی جریان در میکروکانال‌های موازی

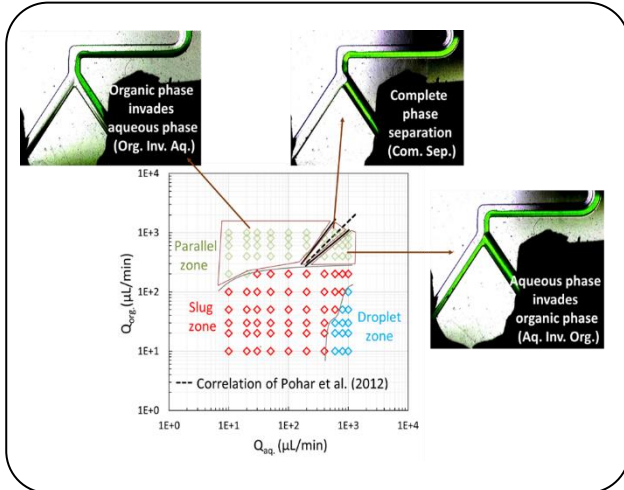
برای بررسی غیریکنواختی جریان در الگوهای جریان گوناگون از میکروسکوپ لوپ دوچشمی که قابلیت عکس و فیلم‌برداری با کیفیت بسیار بالا را دارد استفاده شد. همان‌گونه که پیش‌تر بیان شد، برای کمی‌سازی غیریکنواختی جریان در مورد رژیم جریان اسلاگ و قطره‌ای به ترتیب اندازه اسلاگ و قطره و در مورد رژیم جریان موازی فاصله فصل مشترک دو فاز از دیواره میکروکانال در نظر گرفته شد. شکل ۶ میزان درصد غیریکنواختی الگوی جریان برای الگوهای جریان اسلاگ، قطره‌ای و موازی را برحسب نسبت شدت جریان فاز آلی به آبی (q) برای سامانه آب-کلروفرم نشان می‌دهد. نمودار سایر سامانه‌های دو فاز نیز از الگوی همانندی تبعیت می‌کنند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود برای همه الگوهای جریان با کاهش نسبت شدت جریان دو فاز (به عبارتی افزایش شدت جریان فاز آبی) جریان یکنواخت‌تری در میکروکانال به‌وجود می‌آید. به نظر می‌آید که شدت جریان فاز پیوسته یک عامل مهم و تأثیرگذار بر روی یکنواختی الگوهای جریان در میکروکانال‌های موازی می‌باشد. در الگوهای جریان اسلاگ و قطره‌ای با افزایش شدت جریان فاز پیوسته (کاهش نسبت شدت جریان دو فاز) فرکانس تولید اسلاگ و قطره منظم‌تر می‌شود. در نتیجه توزیع اندازه‌ی یکنواخت‌تری از اسلاگ یا قطره مربوط به فاز آلی به‌دست می‌آید. در جریان موازی با افزایش شدت جریان فاز آبی نوسانات فصل مشترک دو فاز کاهش پیدا می‌کند و در نتیجه فصل مشترک پایدارتری ایجاد می‌شود که باعث افزایش یکنواختی جریان در جریان موازی می‌شود.

گرادیان فشار باعث شکست فاز پراکنده و تشکیل اسلاگ می‌شود. اسلاگ در حال رشد در مقابل فاز پیوسته به عنوان یک مانع عمل می‌کند و سبب ایجاد گرادیان فشار می‌شود. اسلاگ ایجاد شده به تقریب همه سطح مقطع میکروکانال را اشغال می‌کند به نحوی که یک لایه خیلی نازک از فاز پیوسته بین اسلاگ و دیواره میکروکانال تشکیل می‌شود [۳۴].

در رژیم جریان قطره‌ای، اندازه قطره‌هایی که تشکیل می‌شود از عرض میکروکانال کم‌تر است. رژیم جریان قطره‌ای به‌وسیله نیروهای ویسکوز کنترل می‌شود. در واقع نیروی برشی (تنش ویسکوز) که از اینرسی پر قدرت فاز پیوسته ناشی می‌شود باعث ایجاد قطره‌هایی با اندازه کوچک می‌شود. این رژیم جریان معمولاً در شدت جریان‌های بالا از فاز پیوسته (آبی) و شدت جریان‌های نسبتاً پایین از فاز پراکنده (آلی) تشکیل می‌شود. در این شرایط نیروی اینرسی وارد شده به فاز آلی از طرف فاز آبی به اندازه‌ای زیاد است که فاز پراکنده به قطره‌های کوچک تقسیم می‌شود. در این حالت مقاومت فاز آلی به علت شدت جریان پایین آن در مقابل فاز آبی کم می‌باشد [۳۵].

رژیم جریان موازی در شدت جریان‌های بالا از هر دو فاز آبی و آلی تشکیل می‌شود. به دلیل بالا بودن شدت جریان‌های هر دو فاز نیروی اینرسی بر نیروی کشش سطحی غلبه می‌کند و هر دو فاز می‌توانند بدون ایجاد پراکندگی<sup>۱</sup> در کنار یکدیگر عبور کنند. بنابراین نیروی اینرسی به علت هر دو فاز در این حالت کنترل‌کننده هیدرودینامیک جریان می‌باشد. رژیم جریان موازی در بعضی مواقع در نسبت شدت جریان‌های پایین نیز مشاهده می‌شود. در این حالت شدت جریان فاز آبی نسبتاً پایین می‌باشد در حالی که شدت جریان فاز آلی نسبتاً بالا می‌باشد. در چنین مواردی اینرسی به‌دست آمده از فاز پراکنده باعث کشیده شدن دنباله فاز پراکنده می‌شود اما فاز پیوسته به‌دلیل پایین بودن شدت جریان آن توانایی شکستن این دنباله را

(۱) Dispersion

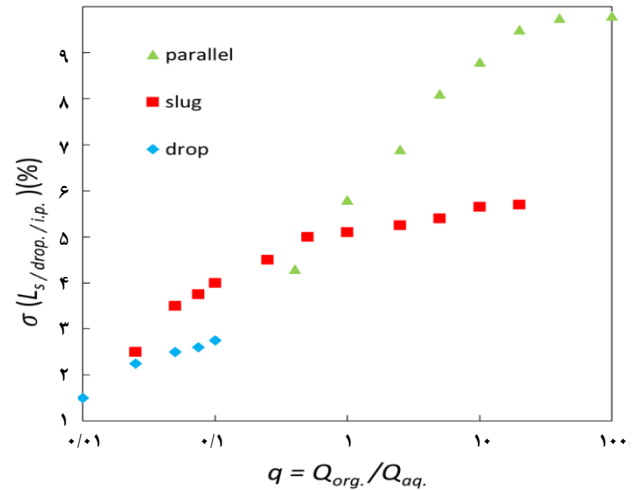


شکل ۷ - ناحیه‌های گوناگون الگوی جریان موازی برای سامانه آب-کلروفرم

میکروفلوئیدیکی بتواند به صورت پیوسته کار کند. با توجه به نقشه‌های الگوی جریان معرفی شده تنها الگوی جریانی که چنین قابلیت را دارد الگوی جریان موازی می‌باشد. بسته به میزان شدت جریان هر یک از فازهای آبی و آلی، الگوی جریان موازی خود به سه ناحیه تقسیم می‌شود. شکل ۷ ناحیه‌های گوناگون الگوهای جریان موازی را برحسب شدت جریان فازهای آبی و آلی مربوط به سامانه آب-کلروفرم نشان می‌دهد. این تقسیم‌بندی براساس خروج فازهای آبی و آلی از هر یک از خروجی‌های مختص به آن‌ها انجام شده است. ناحیه‌ای که در آن هر یک از فازهای آبی و آلی از ورودی مخصوص خودشان عبور می‌کنند را ناحیه جداسازی کامل فازها<sup>۱</sup> می‌نامیم. همان‌گونه که مشخص است تنها ناحیه باریکی از الگوی جریان موازی مربوط به جداسازی کامل فازها می‌باشد.

سمت چپ ناحیه جداسازی کامل فازها را ناحیه تخطی فاز آلی به فاز آبی<sup>۲</sup> می‌نامیم. همان‌گونه که در شکل ۷ مشاهده می‌شود مقداری از فاز آلی از خروجی مخصوص فاز آبی خارج می‌شود. همه نقطه‌های این ناحیه نسبت شدت جریان فاز آلی به آبی بزرگ‌تری نسبت به  $q$  نقطه‌های ناحیه جداسازی کامل فازها دارند. این ناحیه به هیچ وجه برای جداسازی پیوسته میکروفلوئیدیک مناسب نمی‌باشد، زیرا مقداری از فاز آلی وارد فاز آبی می‌شود. از آن‌جا که فاز آبی باید برای آنالیز به مرکز آنالیز سپرده شود، فاز آلی باید به وسیله دکانتور از فاز آبی جدا شود و فرایند ناپیوسته می‌شود.

سمت راست ناحیه جداسازی کامل فازها، ناحیه تخطی فاز آبی به فاز آلی<sup>۳</sup> نامیده می‌شود. در این ناحیه مقداری از فاز آبی وارد



شکل ۶ - غیریکنواختی جریان برحسب تابعی از نسبت شدت جریان‌ها برای سامانه آب-کلروفرم

روند جالب دیگری که در شکل ۶ مشاهده می‌شود تأثیر نوع الگوی جریان بر روی یکنواختی جریان می‌باشد. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود الگوی جریان موازی دارای بیش‌ترین مقدار غیریکنواختی جریان نسبت به الگوهای جریان اسلاگ و قطره‌ای می‌باشد. علت این موضوع می‌تواند وابستگی زیاد حرکت فصل مشترک دو فاز در الگوی جریان موازی به موازنه فشار در خروجی میکروکانال باشد. از آن‌جا که میکروکانال‌ها خروجی‌های مشترکی دارند، کوچک‌ترین نوسان‌های فشار در خروجی میکروکانال می‌تواند باعث جابه‌جایی فصل مشترک دو فاز شود. بنابراین الگوی جریان موازی غیریکنواختی بیش‌تری نسبت به دو الگوی جریان دیگر دارد. نتیجه‌های همانندی توسط *فروزان* و *همکاران* [۳۷] گزارش شده است که ایجاد فشار وارون در خروجی میکروکانال در جریان موازی باعث تغییر موقعیت فصل مشترک دو فاز می‌شود. اما تشکیلات قطره‌ها در الگوهای جریان اسلاگ و قطره‌ای، بیش‌تر به جریان فاز پیوسته در ورودی میکروکانال وابسته می‌باشد. از آن‌جا که شدت جریان هر دو فاز در ورودی میکروکانال به تقریب یک مقدار ثابت با کم‌ترین میزان نوسان می‌باشد، بنابراین غیریکنواختی جریان در الگوهای جریان اسلاگ و قطره‌ای کم‌تر از جریان موازی می‌باشد.

### الگوی جریان مناسب در جداسازی کلسیم

گام اول در جداسازی کلسیم انتخاب الگوی جریان مناسب می‌باشد. الگوی جریان مناسب بدین معناست که فرایند جداسازی در دستگاه

(۱) Complete phase separation

(۳) Aqueous phase invades organic phase

(۲) Organic phase invades aqueous phase



همکاران [۳۸] نیز اشاره کرده‌اند خطای این معادله در نسبت‌های گرانروی  $(\frac{\mu_{org}}{\mu_{aq}})$  بزرگ‌تر افزایش پیدا می‌کند.

### انتخاب مناسب‌ترین حلال آلی در استخراج کلسیم

تاکنون بازه الگوی جریان مناسب در جداسازی کلسیم با استفاده از یک فرایند پیوسته مشخص شده است. گام پسین انتخاب بهترین نوع حلال برای انجام آزمایش‌های جداسازی اصلی می‌باشد. با توجه به شکل‌های ۷ و ۸ باید یک شدت جریان مشترک از فاز آبی و آلی به‌نحوی برای همه سامانه‌های دو فازی انتخاب شود که در بازه جداسازی کامل دو فاز قرار داشته باشد. بدین منظور شدت جریان فاز آبی برابر با  $Q_{aq} = 600 \frac{\mu l}{min}$  و شدت جریان فاز آلی  $Q_{org} = 900 \frac{\mu l}{min}$  انتخاب شدند. در این‌جا از اتر تاجی DCH18C6 استفاده شده است. سایر شرایط عملیاتی نیز بر روی شکل ۹ نمایش داده شده است.

همان‌گونه که در این شکل مشخص است بالاترین میزان جداسازی کلسیم مربوط به کلروفرم می‌باشد. بوتیل‌استات، اتیل‌استات، کروسن، بوتانول و اکتانول در جایگاه‌های پسین قرار دارند. به‌نظر می‌آید قطبی بودن حلال‌های مورد استفاده تأثیر زیادی بر میزان استخراج کلسیم دارد. با افزایش میزان قطبیت حلال میزان استخراج کلسیم کاهش پیدا می‌کند. علت این امر را می‌توان در تجزیه زوج یون تشکیل شده جست و جو کرد. هر چه میزان قطبیت حلال بیش‌تر باشد تجزیه زوج یون تشکیل شده نیز بیش‌تر می‌شود و بنابراین میزان استخراج کلسیم کاهش می‌یابد [۳۹]. شایان ذکر است که کروسن از این قاعده تبعیت نمی‌کند و پژوهش‌های بیش‌تری در این زمینه لازم است. زیرا کم‌ترین میزان قطبیت در بین حلال‌های مورد استفاده مربوط به کروسن می‌باشد. شاید ماهیت متفاوت کروسن که ترکیبی از چند نوع هیدروکربن نفتی می‌باشد باعث چنین تفاوتی شده است. بنابراین کلروفرم به عنوان حلال اصلی برای انجام آزمایش‌های جداسازی انتخاب می‌شود.

### انتخاب مناسب‌ترین اتر تاجی در استخراج کلسیم

با توجه به اندازه شعاع یونی کلسیم اترهای تاجی که دارای ۶ عدد اکسیژن در حلقه اصلی خود می‌باشند، مناسب جداسازی این یون هستند. چهار نوع از این گونه اترهای تاجی در دسترس ما قرار داشتند (18C6، B18C6، DB18C6 و DCH18C6). بنابراین گام پسین انتخاب بهترین اتر تاجی در جداسازی کلسیم می‌باشد. برای انتخاب شدت جریان مناسب از فازهای آلی و آبی از نقشه الگوی

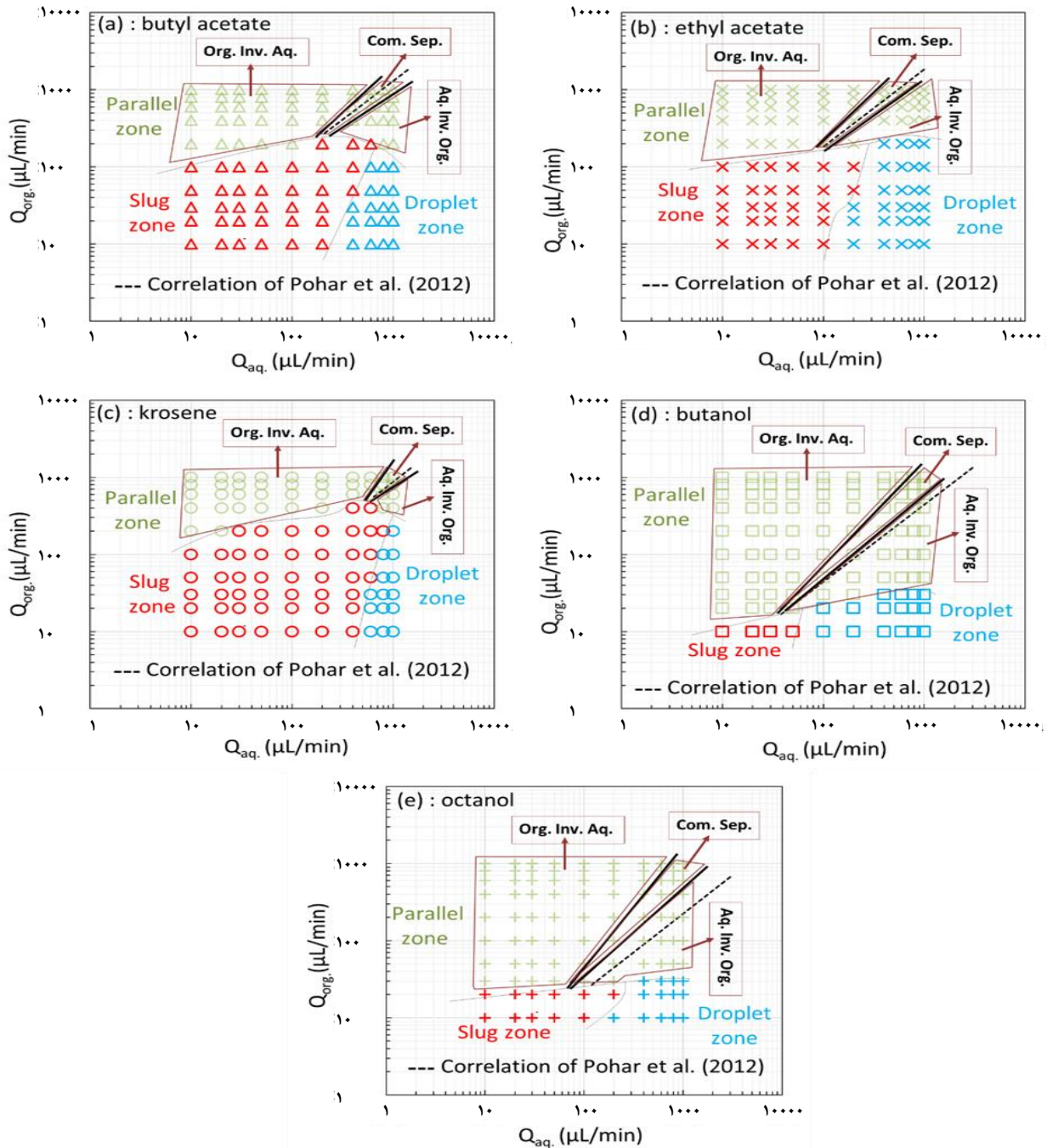
خروجی مخصوص فاز آلی می‌شود. همه نقطه‌های این ناحیه q کوچک‌تری نسبت به q نقطه‌های ناحیه جداسازی کامل فازها دارند. اگر هدف ما تنها آنالیز نمونه آبی خروجی از چپ میکروفلوئیدیک باشد، این ناحیه مناسب می‌باشد. زیرا فاز آلی وارد فاز آبی نمی‌شود. اما از آن‌جا که در جداسازی‌های ایزوتوپی و مسائل مربوط به بررسی سینتیک آنالیز فاز آلی نیز اهمیت پیدا می‌کند، این ناحیه ایده‌آل نمی‌باشد. ناحیه ایده‌آل برای جداسازی یون کلسیم همان ناحیه جداسازی کامل فازی می‌باشد که نه فاز آبی وارد خروجی مخصوص فاز آلی می‌شود و نه برعکس این اتفاق رخ می‌دهد.

براساس پژوهشی که توسط پُهار<sup>۱</sup> و همکاران [۳۸] انجام شده است در سامانه‌های گوناگون مایع-مایع مکان فصل مشترک دو فاز در رژیم جریان موازی بستگی به نسبت‌های گرانروی دو فاز دارد. براساس این پژوهش زمانی که نسبت شدت جریان دو فاز از معادله ۶ تبعیت کند مکان فصل مشترک دو فاز به تقریب در وسط میکروکانال قرار دارد. به عبارت دیگر جداسازی کامل فازها در این حالت اتفاق می‌افتد. این معادله نشان‌دهنده یک خط می‌باشد که در نقشه‌های الگوی جریان به صورت خط‌چین نمایش داده می‌شود. همان‌گونه که در شکل ۷ نشان داده شده است، این خط‌چین برای سامانه آب-کلروفرم در ناحیه جداسازی کامل دو فاز این پژوهش قرار دارد.

$$\frac{Q_{org}}{Q_{aq}} = \left(\frac{\mu_{org}}{\mu_{aq}}\right)^{-0.76} \quad (6)$$

انواع گوناگون الگوی جریان موازی برای سایر سامانه‌های مورد مطالعه در این پژوهش در شکل ۸ نمایش داده شده است. همان‌گونه که واضح است همانند سامانه آب-کلروفرم تنها ناحیه باریکی از الگوی جریان موازی مختص جداسازی کامل فازها می‌باشد. بخش گسترده‌ای از الگوی جریان موازی را ناحیه‌های تخطی فازها به یکدیگر شامل می‌شود که مناسب جداسازی پیوسته در سامانه‌های میکروفلوئیدیک نمی‌باشد. خط‌چین مربوط به معادله (۶) نیز برای همه سامانه‌های مورد مطالعه در این پژوهش رسم شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در سامانه‌های آب-بوتیل-استات/اتیل‌استات/کروسن خط‌چین پیش‌بینی‌کننده جداسازی کامل فازها در بازه تعیین شده این پژوهش قرار دارد. اما این معادله برای سامانه‌های آب-بوتانول و آب-اکتانول پیش‌بینی خوبی ارایه نمی‌دهد. علت این موضوع را می‌توان در گرانروی بزرگ‌تر این دو حلال آلی نسبت به سایرین جست‌وجو کرد. همان‌گونه که پُهار و

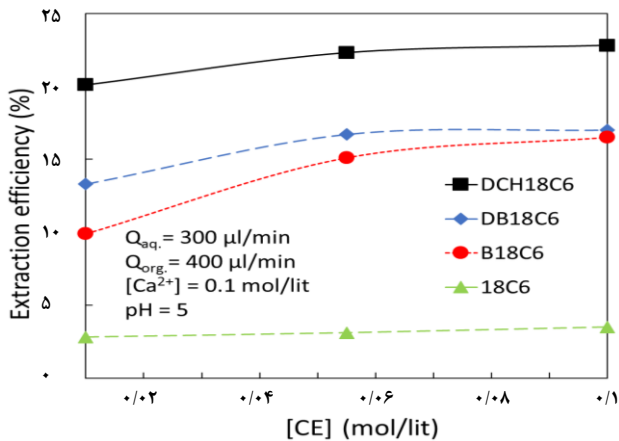
(۱) Pohar



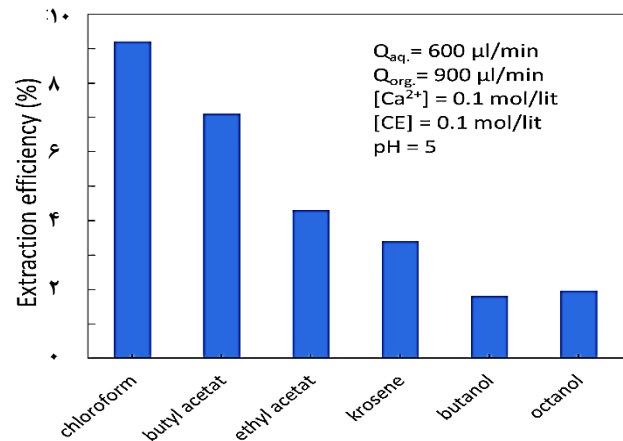
شکل ۸ - ناحیه‌های گوناگون الگوی جریان موازی برای سامانه‌های آب-بوتیل استات (a) / اتیل استات (b) / کروسن (c) / بوتانول (d) / اکتانول (e)

افزایش پیدا می‌کند و به بازده تعادلی نزدیک‌تر می‌شود. با توجه به نقشه الگوی جریان آب-کلروفرم شدت جریان فاز آبی ۳۰۰ و شدت جریان فاز آلی ۴۰۰ میکرولیتر بر دقیقه انتخاب شدند. سایر شرایط عملیاتی نیز بر روی شکل ۱۰ نمایش داده شده است. همان‌گونه که در این شکل مشخص است بهترین عملکرد را در جداسازی کلسیم اترتاجی DCH18C6 دارد. پایین‌ترین میزان

جریان آب-کلروفرم (شکل ۰۷) استفاده کردیم. شدت جریان‌های مورد نظر علاوه بر این که باید در بازه جداسازی کامل دو فاز باشد، تا حد ممکن باید کوچک باشند. زیرا یکی از عوامل مهم در جداسازی با استفاده از روش میکروفلوئیدیک زمان اقامت دو فاز در میکروکانال می‌باشد. با کاهش میزان شدت جریان فازهای آبی و آلی زمان اقامت افزایش پیدا می‌کند و به تبع آن بازده استخراج



شکل ۱۰ - اثر نوع اتر تاجی در جداسازی کلسیم در سامانه دو فاز آبی-کروفرم



شکل ۹ - اثر نوع حلال آلی در جداسازی کلسیم با استفاده از DCH18C6

بهینه‌سازی فرایند انجام شد. همان‌گونه که اشاره شد اثر پارامترهای غلظت کلسیم در فاز آبی ورودی، غلظت اتر تاجی در فاز آلی ورودی و pH فاز آبی مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که پیش‌تر بیان شد غلظت کلسیم و اتر تاجی در بازه‌ی ۰/۱ تا ۰/۱ مولار تغییر می‌کند. بازه تغییرهای pH نیز ۳ تا ۷ در نظر گرفته شده است. برای کاهش تعداد آزمایش‌ها از فناوری طراحی آزمایش با نرم‌افزار Design Expert استفاده شد. ساختار استاندارد طراحی آزمایش به روش باکس بنکن (با ۳ فاکتور) و نتیجه‌های به‌دست آمده از استخراج در میکروکانال‌های موازی در جدول ۳ نمایش داده شده است. در روش باکس-بنکن تعداد آزمایش‌ها بدون کاهش دقت در تحلیل داده‌ها به حداقل تعداد ممکن می‌رسد. البته این مزیت برای تعداد فاکتورهای ۴ عدد به بالا از بین می‌رود [۱۸]. همان‌گونه که در این جدول مشخص است تعداد ۱۵ آزمایش به صورت تصادفی با در نظر گرفتن سه نقطه مرکزی توسط نرم‌افزار پیشنهاد شده است. مقدار پاسخ (بازده استخراج) مربوط به هر یک از آزمایش‌های طراحی شده نیز در این جدول در ستون آخر آمده است.

اولین گام پس از ارایه مدل توسط نرم‌افزار بررسی اعتبار و معنادار بودن مدل پیشنهاد شده می‌باشد. اعتبار مدل معمولاً به‌وسیله ضریب‌های تعیین مرتبه دوم ( $R^2$ ) سنجیده می‌شود. نتیجه‌های آماری برازش مدل با داده‌های تجربی در جدول ۴ لیست شده است. داده‌های این جدول اعتبار بالایی مدل پیشنهادی را نشان می‌دهد. زیرا مقدار  $R^2$  بسیار به ۱ نزدیک می‌باشد. اختلاف مقادیر ضریب تعیین پیش‌بینی شده<sup>۲</sup> و ضریب تعیین تنظیم‌شده<sup>۳</sup> اگر کم‌تر از ۰/۲ باشد تطابق معقول مدل با داده‌های تجربی را نشان می‌دهد. اختلاف کم این مقادیر در این پژوهش نشان از پایداری مدل ارایه شده دارد.

استخراج نیز به 18C6 تعلق دارد. اترهای تاجی ساده مانند 18C6 که دارای گروه استخلافی<sup>۱</sup> نمی‌باشند، انحلال‌پذیری بالایی در آب دارند. بنابراین میزان استخراج با این نوع اتر تاجی به شدت پایین می‌باشد و در نتیجه کاربرد عملی در استخراج مایع-مایع ندارد. با اضافه‌شدن گروه‌های استخلافی آب‌گریز مانند بنزو و سایکلوهگزو به ساختار اتر تاجی انحلال‌پذیری اتر تاجی در فاز آبی به شدت کاهش پیدا می‌کند و در نتیجه بازده استخراج افزایش پیدا می‌کند. بازده استخراج در مورد DB18C6 تا حدی بالاتر از B18C6 می‌باشد زیرا گروه استخلافی آن آب‌گریزی بالاتری نسبت به B18C6 دارد و در نتیجه کم‌تر در آب انحلال‌پذیر است. بالاترین میزان استخراج متعلق به اتر تاجی DCH18C6 می‌باشد. انعطاف‌پذیری بالاتر گروه سایکلوهگزو نسبت به گروه بنزو تشکیل کمپلکس اتر تاجی و یون فلزی را تسهیل می‌کند. از طرف دیگر حلقه‌های بنزن الکتروگیرنده‌های قوی‌تری هستند و در نتیجه قابلیت الکترون‌دهندگی اکسیژن‌های حلقه اتر مجاور را کم می‌کند [۳۹]. در نتیجه بازدهی استخراج در مورد اتر تاجی DCH18C6 از سایر اترهای تاجی بالاتر می‌باشد. نتیجه‌های همانندی توسط مک‌دوول [۴۰] گزارش شده است که اترهای تاجی دارای گروه استخلافی سایکلوهگزو برای استخراج یون‌های فلزی قلیایی خاکی از اترهای تاجی دارای گروه استخلافی بنزو مناسب‌تر می‌باشند که با نتیجه‌های این پژوهش هم‌خوانی دارد.

### نتیجه‌های طراحی آزمایش

با انتخاب کروفرم به عنوان بهترین حلال آلی و DCH18C6 به عنوان مناسب‌ترین اتر تاجی آزمایش‌های اصلی جداسازی برای

(۱) Substituent  
(۳) Adjusted  $R^2$

(۲) Predicted  $R^2$

جدول ۳ - ساختار طراحی آزمایش و نتیجه‌های استخراج کلسیم در میکروکانال‌های موازی

Run	A: pH	B: [CE] mol/lit	C: [Ca <sup>2+</sup> ] mol/lit	Response Extraction efficiency %
۱	۷	۰/۰۵۵	۰/۱	۱۷/۸
۲	۷	۰/۰۵۵	۰/۰۱	۳۷/۲
۳	۳	۰/۰۱	۰/۰۵۵	۱۷/۹
۴	۳	۰/۰۵۵	۰/۱	۱۲/۷
۵	۷	۰/۰۱	۰/۰۵۵	۲۵/۵
۶	۷	۰/۱	۰/۰۵۵	۲۹/۹
۷	۵	۰/۱	۰/۰۱	۴۲/۵
۸	۵	۰/۰۵۵	۰/۰۵۵	۳۰/۷
۹	۳	۰/۰۵۵	۰/۰۱	۳۰/۴
۱۰	۵	۰/۰۱	۰/۰۱	۳۱/۲
۱۱	۵	۰/۰۱	۰/۱	۲۰/۱
۱۲	۳	۰/۱	۰/۰۵۵	۲۳/۵
۱۳	۵	۰/۰۵۵	۰/۰۵۵	۳۰/۹
۱۴	۵	۰/۰۵۵	۰/۰۵۵	۳۱/۸
۱۵	۵	۰/۱	۰/۱	۲۲/۸

بودن مدل دارد و احتمال وجود نویز در مقدار F کم‌تر از ۰/۰۲ درصد می‌باشد. همان‌گونه که در این جدول مشاهده می‌شود مقدارهای P برای همه ترم‌های خطی مرتبط با اثرهای اصلی متغیرهای مستقل کم‌تر از ۰/۰۵ می‌باشد. این بدان معناست که تغییرهای هر سه متغیر pH (A)، غلظت اتر تاجی (B) و غلظت کلسیم (C) در مدل معنی‌دار می‌باشد. مقدارهای P برای برهمکنش بین متغیرها تنها در حالت برهمکنش بین غلظت اتر تاجی و غلظت کلسیم (BC) معنی‌دار می‌باشد. در سایر حالت‌ها (AB و AC) مقدارها P بزرگ‌تر از ۰/۰۵ می‌باشد. در مورد ترم‌های درجه دوم (A<sup>2</sup>، B<sup>2</sup> و C<sup>2</sup>) که نشان از وجود انحنای در مدل می‌باشند نیز تنها پارامتر A<sup>2</sup> معنی‌دار می‌باشد. با توجه به آنالیز واریانس انجام شده و بی‌معنی بودن پارامترهای AB، AC، B<sup>2</sup> و C<sup>2</sup> این پارامترها از مدل ارایه شده حذف می‌شود تا مدل اصلاح شده به دست آید. نتیجه‌های نوین آنالیز واریانس مدل نوین در جدول ۶ آمده است. در مدل نوین (اصلاح شده) پارامترهای بی‌اهمیت حذف شدند و همه پارامترها دارای مقدارهای P کم‌تر از ۰/۰۵ می‌باشند و در نتیجه معنی‌دار هستند. معادله اصلاح شده با ضریب‌های نوین برای پیش‌بینی بازده استخراج نیز در معادله ۷ آمده است. همان‌گونه که مشخص است در این معادله ترم‌های بی‌اهمیت حذف شده‌اند.

جدول ۴ - داده‌های آماری برازش مدل با داده‌های تجربی

R <sup>2</sup>	۰/۹۹۰۷
Adjusted R <sup>2</sup>	۰/۹۷۴۱
Predicted R <sup>2</sup>	۰/۸۶۲۵
Adeq Precision	۲۸/۲۷

پارامتر دقت مکفی<sup>۱</sup> نشان‌دهنده نسبت سیگنال به نویز می‌باشد. مقدارهای بزرگ‌تر از ۴ برای این نسبت دلخواه می‌باشد [۴۱]. مقدار ۲۸/۲۷ نشانه کافی بودن سیگنال می‌باشد و این که مدل می‌تواند به خوبی فضای طراحی را هدایت کند.

از دیگر ابزارهای مناسب برای بررسی اعتبار مدل پیشنهاد شده توسط نرم‌افزار، آنالیز واریانس (ANOVA<sup>۲</sup>) می‌باشد. با استفاده از این آنالیز می‌توان معنادار بودن مدل و پارامترهای آن را بررسی کرد. نتیجه‌های مربوط به آنالیز واریانس مدل اصلی در جدول ۵ آمده است. از مهم‌ترین پارامترهای این جدول مقدار P<sup>۳</sup> می‌باشد. معمولاً اگر مقدار P برای یک پارامتر کم‌تر از ۰/۰۵ باشد آن پارامتر را معنی‌دار در نظر می‌گیرند. بی‌اهمیت بودن پارامتر نیز در صورتی قطعی در نظر گرفته می‌شود که مقدار P بزرگ‌تر از ۰/۱ باشد. مقدار بسیار کم P برای مدل نشان از معنی‌دار بودن بالای مدل پیشنهاد شده دارد. مقدار F<sup>۴</sup> ۵۹/۴۵ برای مدل پیشنهاد شده نیز اشاره به با اهمیت

(۱) Adeq precision

(۳) P-value

(۲) Analysis of Variances

(۴) F-value

جدول ۵ - نتیجه‌های آنالیز واریانس مدل اصلی

Source	Sum of Squares	Mean Square	F-Value	P-value	
Model	۸۷۷/۳۳	۹۷/۴۸	۵۹/۴۵	۰/۰۰۰۲	significant
A-pH	۸۳/۸۵	۸۳/۸۵	۵۱/۱۳	۰/۰۰۰۸	
B-CE	۷۲	۷۲	۴۳/۹۱	۰/۰۰۱۲	
C-Ca <sup>2+</sup>	۵۷۶/۳	۵۷۶/۳	۳۵۱/۴۴	< ۰/۰۰۰۱	
AB	۰/۳۶	۰/۳۶	۰/۲۱۹۵	۰/۶۵۹۱	
AC	۰/۷۲۲۵	۰/۷۲۲۵	۰/۴۴۰۶	۰/۵۳۶۲	
BC	۱۸/۴۹	۱۸/۴۹	۱۱/۲۸	۰/۰۲۰۲	
A <sup>2</sup>	۱۲۳/۳۲	۱۲۳/۳۲	۷۵/۲	۰/۰۰۰۳	
B <sup>2</sup>	۴/۹۲	۴/۹۲	۳	۰/۱۴۳۸	
C <sup>2</sup>	۲/۵۴	۲/۵۴	۱/۵۵	۰/۲۶۸۶	
Residual	۸/۲	۱/۶۴			
Lack of Fit	۷/۵۱	۲/۵	۷/۲۹	۰/۱۲۳	not significant
Pure Error	۰/۶۸۶۷	۰/۳۴۳۳			
Cor Total	۸۸۵/۵۳				

جدول ۶ - نتیجه‌های آنالیز واریانس مدل اصلاح شده

Source	Sum of Squares	Mean Square	F-Value	P-value	
Model	۸۶۹/۲۹	۱۷۳/۸۶	۹۶/۳۷	< ۰/۰۰۰۱	significant
A-pH	۸۳/۸۵	۸۳/۸۵	۴۶/۴۸	< ۰/۰۰۰۱	
B-CE	۷۲	۷۲	۳۹/۹۱	۰/۰۰۰۱	
C-Ca <sup>2+</sup>	۵۷۶/۳	۵۷۶/۳	۳۱۹/۴۵	< ۰/۰۰۰۱	
BC	۱۸/۴۹	۱۸/۴۹	۱۰/۲۵	۰/۰۱۰۸	
A <sup>2</sup>	۱۱۸/۶۵	۱۱۸/۶۵	۶۵/۷۷	< ۰/۰۰۰۱	
Residual	۱۶/۲۴	۱/۸			
Lack of Fit	۱۵/۵۵	۲/۲۲	۶/۴۷	۰/۱۴۰۴	not significant
Pure Error	۰/۶۸۶۷	۰/۳۴۳۳			
Cor Total	۸۸۵/۵۳				

پژوهش از پیکریک اسید برای تنظیم pH فاز آبی استفاده شده است، غلظت H<sup>+</sup> در pHهای کم در فاز آبی بسیار زیاد است. پایین بودن بازده استخراج در pHهای پایین را می‌توان به ایجاد رقابت بین H<sup>+</sup> و یون کلسیم در تشکیل کمپلکس با اتر تاجی نسبت داد.

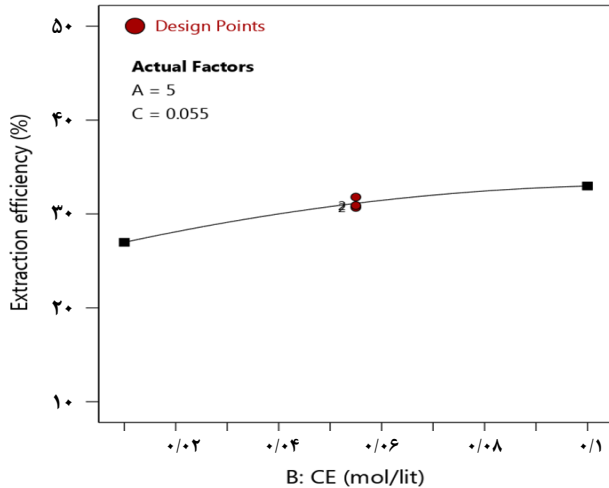
از طرف دیگر در pHهای بالا غلظت پیکریک اسید در فاز آبی پایین می‌باشد که منجر به پایین بودن یون پیکرات در فاز آبی می‌شود. همان‌گونه که پیش‌تر اشاره شد یون پیکرات با انتقال به فاز آلی و خنثی نگه‌داشتن بار مخلوط دو فاز (که در اثر انتقال یون مثبت کلسیم به فاز آلی به هم می‌خورد) تأثیر بسزایی در افزایش میزان استخراج کلسیم دارد. از طرف دیگر یون پیکرات با بخش آبی خود می‌تواند با کمپلکس اترتاجی-کلسیم پیوند تشکیل دهد و

Extraction efficiency (%)

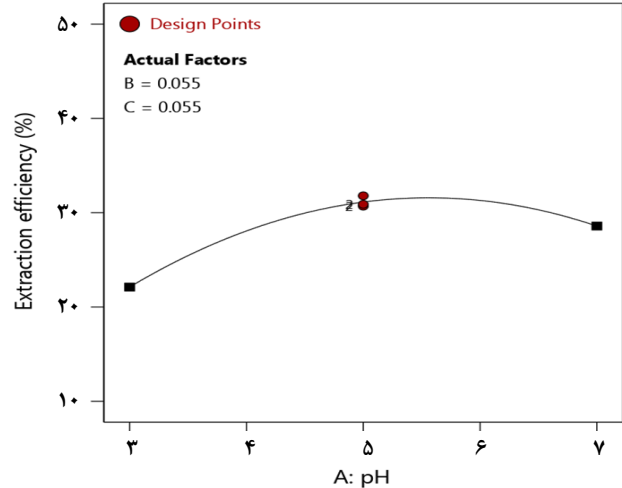
$$= -9.83 + 15.7 * pH + 125.06 * [CE] - 130.22 * [Ca^{2+}] - 1061.72 * [CE] * [Ca^{2+}] - 1.41 * pH^2 \quad (7)$$

در ادامه به بررسی اثر پارامترهای اصلی و برهمکنشی بر روی بازده استخراج می‌پردازیم.

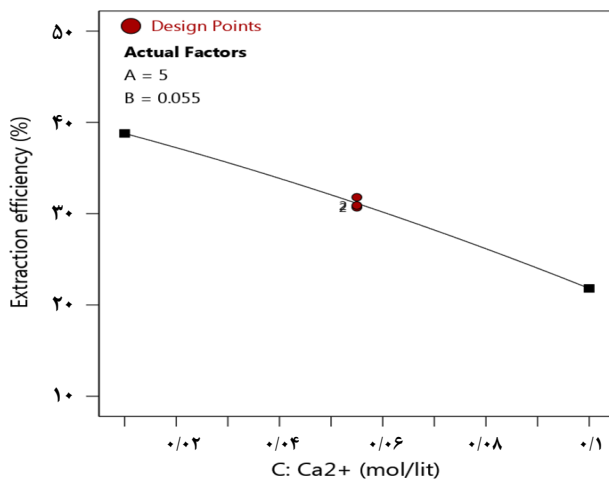
نمودار تغییرهای بازده استخراج کلسیم بر حسب pH در بازه ۳ تا ۷ در شکل ۱۱ آمده است. این نمودار در غلظت‌های ثابت از کلسیم و اترتاجی برابر با ۰/۰۵۵ مولار ارایه شده است. همان‌گونه که در این نمودار مشخص است با افزایش pH درصد استخراج نخست افزایش پیدا می‌کند. اما پس از آن به تدریج با افزایش pH از شیب این نمودار کاسته می‌شود و سپس نزولی می‌شود. با توجه به این که در این



شکل ۱۰ - نمودار تغییرات بازده استخراج بر حسب غلظت اتر تاجی



شکل ۱۱ - نمودار تغییرات بازده استخراج بر حسب pH



شکل ۱۲ - نمودار تغییرات بازده استخراج بر حسب غلظت کلسیم

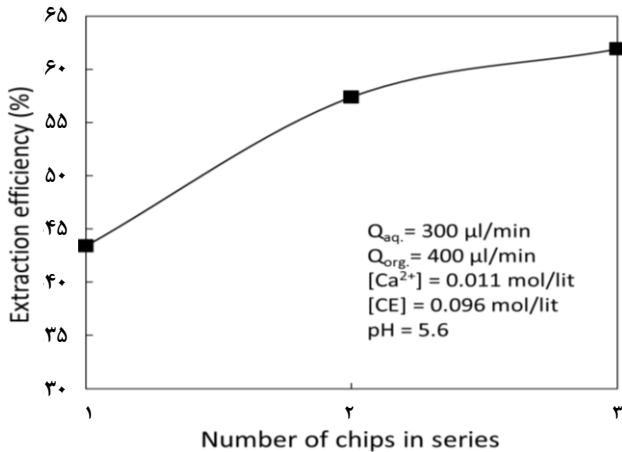
به دلیل داشتن یک بخش آلی باعث افزایش آب‌گریزی کمپلکس و در نتیجه بازده استخراج می‌شود. بنابراین نبود یا کمبود آنیون آب‌گریز پیکرات باعث کاهش درصد استخراج می‌شود. این بدان معناست که بیشینه درصد استخراج در pH های متوسط رخ می‌دهد. نتیجه‌های همانندی توسط آوووال<sup>۱</sup> و همکاران [۴۲] در جداسازی سزیوم بر پایه اترهای تاجی مشاهده شده است که بیشینه درصد استخراج این یون فلزی در pH های متوسط گزارش شده است. آن‌ها برای تنظیم pH فاز آبی از هیدروکلریدریک اسید استفاده کرده‌اند. با توجه به توضیحات مطرح شده pH یکی از عامل‌های مهم در استخراج کلسیم می‌باشد و لزوم بهینه‌سازی فرایند را مشخص می‌کند [۲۴].

نمودار تغییرات غلظت اتر تاجی بر روی بازده استخراج کلسیم در شکل ۱۲ نشان داده شده است. این نمودار در غلظت ۰/۰۵۵ مولار از اتر تاجی و pH برابر ۵ رسم شده است. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اتر تاجی بازده استخراج اندکی افزایش پیدا می‌کند. با توجه به این که اتر تاجی خود عامل استخراج می‌باشد طبیعی است با افزایش غلظت اتر تاجی بازده استخراج افزایش پیدا کند. زیرا نیروی محرکه استخراج افزایش پیدا می‌کند. اما با توجه به این که زمان اقامت در میکروکانال پایین می‌باشد فرصت تشکیل کمپلکس اتر تاجی-کلسیم نسبت به روش‌های استخراج سنتی کمتر می‌باشد. از طرف دیگر از آن جا که فرایند استخراج با استفاده از الگوی جریان موازی انجام شده است و سازوکار انتقال جرم در این رژیم جریان نفوذ مولکولی می‌باشد،

اتر تاجی فرصت کافی برای شرکت در واکنش تشکیل کمپلکس در زمان اقامت‌های پایین را ندارد. بنابراین افزایش غلظت اتر تاجی نسبت به سایر پارامترها تأثیر کم‌تری بر روی بازده استخراج دارد [۲۵].

نمودار تغییرات بازده استخراج با افزایش غلظت کلسیم در غلظت اتر تاجی ۰/۰۵۵ مولار و pH برابر ۵ در شکل ۱۳ نمایش داده شده است. واضح است که با افزایش غلظت کلسیم بازده استخراج به شدت کاهش پیدا می‌کند. با توجه به این که کلسیم باید از فاز آبی به فاز آلی منتقل شود، طبیعی است که در یک غلظت ثابت از اتر تاجی با افزایش غلظت کلسیم نیروی محرکه انتقال جرم کاهش پیدا می‌کند و در نتیجه بازده استخراج کم می‌شود. از طرف دیگر افزایش غلظت کلسیم سبب کاهش ضریب توزیع کلسیم بین

(۱) Awual

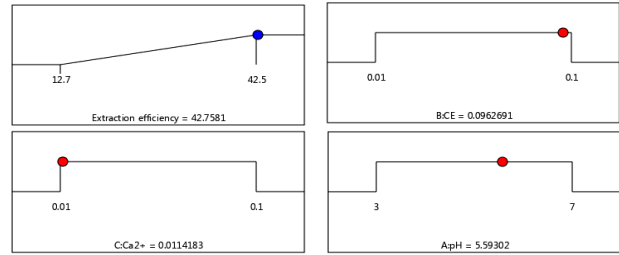


شکل ۱۵ - نتیجه‌های جداسازی کلسیم با استفاده از زنجیره ۳ تایی میکروفلوئیدیک

برای میکروچیپ سوم نیز تکرار می‌شود. نمودار تغییرهای بازده استخراج کلسیم در شرایط بهینه، با استفاده از سه مرحله متوالی در شکل ۱۵ نمایش داده شده است. شرایط عملیاتی فازهای آبی و آلی ورودی به میکروچیپ اول بر روی شکل نمایش داده شده است. محاسبه زمان اقامت سیال نشان می‌دهد که زمان تماس دو سیال در سه میکروچیپ متوالی حدود ۳/۵ ثانیه می‌باشد. همان‌گونه که در شکل ۱۵ مشاهده می‌شود با استفاده از سه میکروچیپ متوالی، درصد استخراج کلسیم تنها در مدت زمان اقامت حدود ۳/۵ ثانیه به بیش‌تر از ۶۰ درصد از استخراج تعادلی رسیده است. این در حالی است که انجام این فرایند با استفاده از روش استخراج سنتی به حداقل ده دقیقه زمان برای انجام واکنش تعادلی نیاز دارد. علاوه بر این زمان مربوط به جداسازی فازها را باید به این عدد اضافه کرد.

#### استفاده از مایع‌های یونی در جداسازی کلسیم

با توجه به این که بیشینه بازده استخراج به‌دست آمده در شرایط بهینه با استفاده از حلال‌های آلی متداول ۴۳/۴ درصد می‌باشد، در این بخش استفاده از مایع‌های یونی برای افزایش درصد استخراج در میکروکانال‌ها به‌منظور نزدیک شدن به بازده تعادلی در دستور کار قرار گرفت. تجربه استفاده از مایع‌های یونی در پژوهش‌های پیشین نشان می‌دهد که مایع یونی EMIM NTf<sub>2</sub> نتیجه‌های بهتری نسبت به حلال‌های آلی معمولی در جداسازی یونی کلسیم با استفاده از روش میکروفلوئیدیک ارائه می‌دهد. با توجه به گرانی و بسیار زیاد این مایع یونی (به صورت خالص) نسبت به آب، کنترل جریان، ایجاد جریان پایدار یکنواخت در میکروکانال‌های موازی و همچنین جداسازی فازی در خروجی میکروکانال‌ها دشوار می‌باشد.



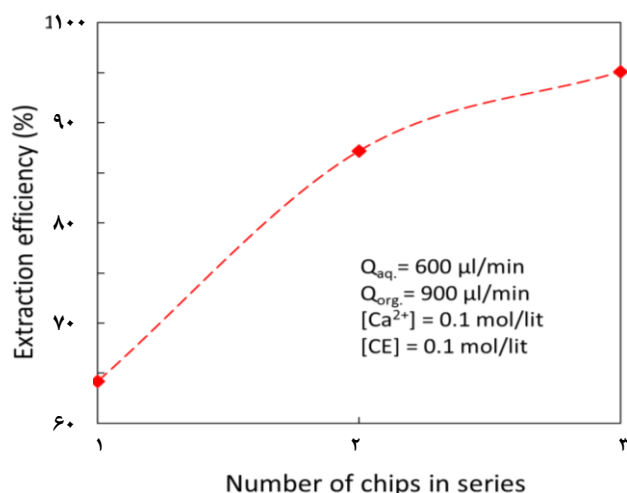
شکل ۱۴ - نمودارهای بهینه‌سازی فرایند استخراج کلسیم به‌وسیله نرم‌افزار Design Expert

دو فاز می‌شود که خود عامل مهمی در کاهش درصد استخراج می‌باشد. کاهش ضریب توزیع بدین معناست که کلسیم سخت‌تر وارد فاز آلی می‌شود. در میان پارامترهای اصلی غلظت کلسیم ورودی بیش‌ترین تأثیر را بر روی بازده استخراج دارد [۲۵].

#### استخراج با استفاده از زنجیره در شرایط بهینه استخراج

با توجه به مشخص شدن اثرهای هر یک از پارامترهای مورد بررسی بر روی بازده استخراج، اکنون زمان بهینه‌سازی فرایند برای انجام استخراج چند مرحله‌ای در چیپ‌های متوالی می‌باشد. بهینه‌سازی با استفاده از نرم‌افزار Design Expert برای بیشینه کردن درصد بازده استخراج انجام شد. شکل ۱۴ نمودارهای مربوط به بهینه‌سازی فرایند می‌باشد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در pH برابر با ۵/۶، غلظت اتر تاجی ۰/۰۹۶ مولار و غلظت کلسیم ۰/۰۱۱ مولار درصد استخراج کلسیم بیشینه و برابر با ۴۲/۷۶ درصد می‌باشد. با انجام آزمایش‌های آزمایشگاهی در شرایط بهینه به‌دست آمده از نرم‌افزار بازدهی استخراج کلسیم ۴۳/۴ درصد به‌دست آمد که نشان از دقت و صحت مدل پیشنهادی توسط نرم‌افزار دارد.

با توجه به این که جداسازی کلسیم در شرایط بهینه در ناحیه جداسازی کامل فازی انجام شده‌است، خروجی‌های فاز آبی از میکروچیپ اول، وارد ورودی‌های مربوط به فاز آبی از میکروچیپ دوم می‌شوند. با توجه به فشار وارون ایجاد شده در ورودی‌های آبی میکروچیپ دوم، خروجی‌های میکروچیپ اول از ناحیه جداسازی کامل دو فازی انحراف پیدا می‌کنند. بنابراین با جابه‌جایی ارتفاع لوله‌های خروجی فاز آلی در میکروچیپ اول و ایجاد فشار وارون در این خروجی‌ها جداسازی کامل فازی را دوباره برقرار می‌کنیم. در میکروچیپ دوم، فاز آلی (حلال تازه) با شرایط یکسان با میکروچیپ اول وارد ورودی‌های مختص فاز آلی می‌شوند و با حلال آبی خروجی از میکروچیپ اول تماس پیدا می‌کنند. بنابراین درصد جداسازی در میکروچیپ دوم افزایش پیدا می‌کند. روندی همانند



شکل ۱۷ - عملکرد زنجیره میکروفلوئیدیک در جداسازی یون کلسیم با استفاده از DCH18C6 در نسبت حجمی  $\frac{\text{butyl acetate}}{\text{EMIM NTf}_2} = \frac{7}{3}$

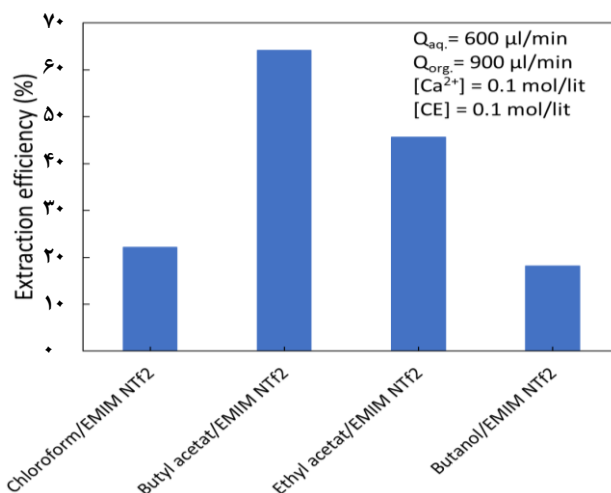
(1-Ethyl-3-methylimidazolium) به فاز آبی باعث انتقال راحت‌تر کاتیون  $\text{Ca}^{2+}$  به فاز آلی می‌شود و در نتیجه بازده استخراج افزایش پیدا می‌کند. عملکرد عالی مخلوط مایع یونی و دو حلال بوتیل استات و اتیل استات را می‌توان به هم‌افزایی ایجاد شده بین گروه استات و مایع یونی نسبت داد. بدین معنا که اکسیژن گروه استات باعث تسهیل انتقال کاتیون مایع یونی به فاز آبی می‌شود و در نتیجه بازده استخراج افزایش چشم‌گیری پیدا می‌کند.

عملکرد زنجیره میکروفلوئیدیک در جداسازی کلسیم با استفاده از مایع‌های یونی نیز مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۱۷). روند راه‌اندازی زنجیره همانند آن چه پیش‌تر توضیح داده شده می‌باشد. محاسبه زمان اقامت برای زنجیره سه تایی نشان می‌دهد که در مدت زمان حدود  $\frac{1}{6}$  ثانیه به بیش از ۹۵ درصد از بازده تعادلی دست پیدا کردیم. این در حالی است که انجام استخراج تعادلی به شیوه سنتی به مدت زمانی به مراتب بیش‌تر از این مقدار نیاز دارد.

تعدادی از پژوهشگران [۴۳-۴۶، ۲۵] به بررسی جداسازی یون‌های فلزی قلیایی و قلیایی خاکی در میکروکانال‌ها پرداخته‌اند. جدول ۷ مقایسه نتیجه‌های این پژوهش با کارهای آن‌ها را نشان می‌دهد.

### نتیجه‌گیری

با توجه به اهمیت جداسازی پیوسته در سامانه‌های میکروفلوئیدیک انتخاب الگوی جریان مناسب از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. در میان الگوهای جریان مشاهده شده در این پژوهش الگوی جریان موازی تنها الگویی می‌باشد که سراسر است و بدون نیاز به دستگاه‌های اضافه چنین امکانی را در اختیار می‌گذارد. الگوی جریان



شکل ۱۶ - اثر اضافه کردن مایع یونی EMIM NTf2 به حلال‌های آلی متداول در جداسازی کلسیم با استفاده از DCH18C6 در نسبت حجمی  $\frac{\text{diluent}}{\text{EMIM NTf}_2} = \frac{7}{3}$

همچنین، گرانروی بالای این مایع یونی باعث سرعت پایین سازوکار انتقال جرم نفوذ می‌شود. اثرهای تاجی نیز در مایع‌های یونی خالص به صورت جزئی انحلال‌پذیر هستند. از طرف دیگر قیمت مایع‌های یونی بسیار زیاد می‌باشد. بنابراین در این پژوهش با مخلوط کردن مایع‌های یونی با حلال‌های آلی نه تنها بر همه این محدودیت‌ها غلبه شد، بلکه با کاهش فشار بخار حلال‌های آلی از مشکل‌های احتمالی این حلال‌ها بر سلامت انسان و محیط‌زیست کاسته شد.

با اضافه کردن مایع یونی به حلال‌های آلی مشخص شد که EMIM NTf2 در کروسن و اکتانول به‌خوبی حل نمی‌شود و مخلوط سه‌فازی در استخراج ایجاد می‌کنند. بنابراین با حذف این دو مورد، عملکرد اضافه کردن مایع یونی به سایر حلال‌های آلی مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۱۶ بازده استخراج کلسیم را برای مخلوط مایع یونی و حلال‌های آلی (۳۰ درصد حجمی از فاز آلی را مایع یونی تشکیل می‌دهد) نشان می‌دهد. برای بررسی عملکرد مایع یونی شرایط عملیاتی با شکل ۹ یکسان می‌باشد.

مقایسه این دو شکل نشان می‌دهد که بهبود شگرفی با اضافه کردن مایع یونی در بازده استخراج مخصوصاً در مورد بوتیل استات و اتیل استات ایجاد می‌شود. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود بازده استخراج کلسیم در مورد بوتیل استات به حدود ۶۵ درصد می‌رسد که در مقایسه با شکل ۹ (حدود ۷ درصد) افزایش بسیار شایان توجهی دارد. معمولاً بهبود عملکرد سامانه استخراج به کمک مایع‌های یونی به سازوکار تبادل کاتیونی مایع یونی بین فاز آبی و آلی مربوط می‌باشد. انتقال کاتیون ایمیدازالیوم



جدول ۷ - مقایسه نتیجه‌های جداسازی یون‌های فلزی در کارهای دیگران و این پژوهش

ردیف	یون فلزی	عامل استخراج	مشخصه‌های میکروکانال			درصد استخراج (%)	زمان اقامت (s)	منبع
			طول (mm)	عرض (mm)	نوع			
۱	کلسیم	DCH18C6	۱۰۲	۰/۷	Y شکل	۹۵/۱	۱/۶	پژوهش حاضر
۲	کلسیم	DCH18C6	۲۰	۰/۵	Y شکل	۹۸/۲	۵/۷	[۲۵]
۳	کلسیم	DCH18C6	۱۳۰	۰/۴	Y شکل	۵۲	۶	[۴۶]
۴	سزیم	D2EHPA*	۲۲	۰/۷	Y شکل	۱۰۰	۴۰	[۴۳]
۵	لیتیم	D2EHPA + TBP**	۵۰۰	۱	Y شکل	۵۰	۵	[۴۴]
۶	لیتیم	1Ac***	۷۳	۰/۲	T شکل	۱۰۰	۴	[۴۵]

\* Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid, \*\* Tributyl phosphate, \*\*\* Monoacetic acid calix[4]arene derivative

نتیجه‌های بهینه‌سازی فرایند استخراج به کمک نرم‌افزار Design Expert نشان می‌دهد که بازده استخراج در pH برابر با ۵/۶، غلظت اتر تاجی ۰/۰۹۶ مولار و غلظت کلسیم ۰/۰۱۱ مولار بیشینه و برابر با ۴۲/۷۶ درصد می‌باشد. با انجام فرایند استخراج مایع-مایع در شرایط بهینه‌سازی شده در نرم‌افزار با استفاده از سه میکروکانال افزایش مقیاس یافته متوالی (زنجیره میکروفلوئیدیک) در مدت زمان اقامت حدود ۳/۵ ثانیه بازده استخراج کلسیم از ۴۳/۴ درصد (میکروچیپ اول) به بیش از ۶۰ درصد از غلظت تعادلی (میکروچیپ سوم) رسید. با توجه به ویژگی‌های یگانه و کارایی درخشان مایع‌های یونی در فرایند استخراج مایع-مایع، در گام پسین برای افزایش بازده استخراج از مایع یونی EMIM NTf<sub>2</sub> استفاده شد. نتیجه‌های استخراج در این حالت نشان می‌دهد که مخلوطی از این مایع یونی و بوتیل استات افزایش چشمگیری در بهبود فرایند استخراج نشان می‌دهد، به طوری که با استفاده از زنجیره میکروفلوئیدیک در این حالت در مدت زمان اقامت حدود ۱/۶ ثانیه می‌توان به بیش از ۹۵ درصد از استخراج تعادلی دست پیدا کرد.

جریان موازی خود به سه ناحیه تخطی فاز آبی به آلی، جداسازی کامل فاز آبی و تخطی فاز آلی به آبی تقسیم‌بندی می‌شود. ناحیه جداسازی کامل فاز آبی که بخش کوچکی از الگوی جریان موازی را اشغال می‌کند، الگوی جریان ایده‌آل برای جداسازی کلسیم انتخاب شد. پس از انتخاب الگوی جریان ایده‌آل با در نظر گرفتن یک نقطه مشترک بین همه سامانه‌های مورد مطالعه، عملکرد نوع فاز آلی در جداسازی کلسیم مورد مطالعه قرار گرفت. در میان فازهای آلی گوناگون کلروفورم بالاترین میزان بازده استخراج را ارائه داد. در میان اترهای تاجی نیز بالاترین بازدهی مربوط به DCH18C6 می‌باشد. با مشخص شدن فاز آلی (کلروفورم) و اتر تاجی مناسب (DCH18C6)، با انجام طراحی آزمایش و انتخاب pH، غلظت اتر تاجی و غلظت کلسیم به عنوان متغیرهای مستقل ساختار استاندارد آزمایش‌ها برای بهینه‌سازی فرایند مشخص شدند. با افزایش غلظت کلسیم بازده استخراج کاهش پیدا می‌کند که به علت کاهش نیروی محرکه و ضریب توزیع کلسیم بین دو فاز می‌باشد. با افزایش غلظت اتر تاجی بازده استخراج اندکی افزایش پیدا می‌کند زیرا اتر تاجی خود عامل اصلی استخراج می‌باشد. نمودار بازده استخراج کلسیم با تغییرهای pH دارای نقطه بیشینه می‌باشد. با افزایش pH از ۳ تا ۷ نخست درصد استخراج کلسیم افزایش و سپس کاهش پیدا می‌کند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۸/۱۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۰/۱۳

## مراجع

- [1] Su Y., Zhao Y., Chen G., Yuan Q., [Liquid-Liquid Two-Phase Flow and Mass Transfer Characteristics in Packed Microchannels](#), *Chem. Eng. Sci.*, **65(13)**: 3947-3956 (2010).
- [2] Burns J., Jamil J., Ramshaw C., [Process Intensification: Operating Characteristics of Rotating Packed Beds—Determination of Liquid Hold-Up for a High-Voidage Structured Packing](#), *Chem. Eng. Sci.*, **55(13)**: 2401-2415 (2000).
- [3] Van Gerven T., Stankiewicz A., [Structure, Energy, Synergy, Time-The Fundamentals of Process Intensification](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48(5)**: 2465-2474 (2009).

- [4] Ge H., Chen G., Yuan Q., Li H., [Gas Phase Catalytic Partial Oxidation of Toluene in a Microchannel Reactor](#), *Catal. Today*, **110(1)**: 171-178 (2005).
- [5] Hessel V., Löwe H., [Microchemical Engineering: Components, Plant Concepts user Acceptance—Part I](#), *Chem. Eng. Technol.*, **26(1)**: 13-24 (2003).
- [6] Jähnisch K., Hessel V., Löwe H., Baerns M., [Chemistry in Microstructured Reactors](#), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43(4)**: 406-446 (2004).
- [7] Odedra A., Geyer K., Gustafsson T., Gilmour R., Seeberger P.H., [Safe, Facile Radical-based Reduction and Hydrosilylation Reactions in a Microreactor using Tris \(Trimethylsilyl\) Silane](#), *Chem Comm.*, **(26)**: 3025-3027 (2008).
- [8] Ciceri D., Perera J.M., Stevens G.W., [The use of Microfluidic Devices in Solvent Extraction](#), *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **89(6)**: 771-786 (2014).
- [۹] هجیر کریمی؛ محمدمهدی سبزه میدانی، مطالعه عددی تأثیر عامل‌های هندسی بر انتقال گرمای نانو سیال آب -  $Al_2O_3$  در یک میکروکانال، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۵(۴): ۱۳۷-۱۵۰** (۱۳۹۵).
- [۱۰] صفورا جلیل زاده؛ ندا عظیمی، مدل سازی CFD تشدید اختلاط در میکرومخلوط کننده ها با تحریک نانوذره‌های مغناطیسی تحت تاثیر میدان مغناطیسی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۸(۱): ۲۶۷-۲۷۹** (۱۳۹۸).
- [۱۱] علی پوراصغر محمدی؛ علی اصغر محمدی؛ داریوش باستانی، یک تراشه میکروسالی برای انجام پیوسته واکنش تبادل برم - لیتیم و جداسازی فازهای واکنش، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۴۰(۲): ۲۳۱-۲۳۸** (۱۴۰۰).
- [12] Assmann N., Ładosz A., Rudolf von Rohr P., [Continuous Micro Liquid-Liquid Extraction](#), *Chem. Eng. Tech.*, **36(6)**: 921-936 (2013).
- [13] Asadi-Saghandi H., Karimi-Sabet J., Ghorbanian S., Moosavian S.M.A., [Dimensionless Analysis on Liquid-Liquid Two-Phase Flow Patterns in a Numbered-Up Microfluidic Device](#), *Chem. Eng. J.*, **429**: 132428 (2022).
- [14] Umehara S., Kishimoto T., Kakubata H., Nomura M., Kaneshiki T., Suzuki T., Fujii Y., Nemoto S., [A Basic Study on the Production of Enriched Isotope Formula Ca by using Crown-Ether Resin](#), *Prog. Theor. Exp. Phys.*, **2015(5)**: 053C03 (2015).
- [15] Okumura S., Umehara S., Fujii Y., Nomura M., Kaneshiki T., Ozawa M., Kishimoto T., [Separation of Calcium-48 Isotope by Crown ether Chromatography using Ethanol/Hydrochloric Acid Mixed Solvent](#), *Journal of chromatography. A*, **1415**: 67-72 (2015).
- [16] Kockmann N., Gottsponer M., Roberge D.M., [Scale-Up Concept of Single-Channel Microreactors from Process Development to Industrial Production](#), *Chem. Eng. J.*, **167(2-3)**: 718-726 (2011).
- [17] Kashid M.N., Gupta A., Renken A., Kiwi-Minsker L., [Numbering-Up and Mass Transfer Studies of Liquid-Liquid Two-Phase Microstructured Reactors](#), *Chem. Eng. J.*, **158(2)**: 233-240 (2010).
- [18] Khuri A.I., Mukhopadhyay S., [Response Surface Methodology](#), *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, **2(2)**: 128-149 (2010).
- [19] Azarang A., Rahbar-Kelishami A., Norouzbeigi R., Shayesteh H., [Modeling and Optimization of Pertraction Performance of Heavy Metal Ion from Aqueous Solutions using](#)

- M2EHPA/D2EHPA: Application of Response Surface Methodology, *Environ. Technol. Innov.*, **15**: 100432 (2019).
- [20] Guezzen B., Didi M., Medjahed B., Optimization of Process Parameters using Response Surface Methodology for the Removal of Zinc (II) by Solvent Extraction, *IJCME*, **11(2)**: 126-129 (2017).
- [21] Lakshmi D.S., Muthukumar M., Mohan D., Extraction of Zinc (II) using Liquid Membrane and Performance Optimization using Response Surface Methodology, **63(1)**: 74-79 (2004).
- [۲۲] اسماعیل عیوضی؛ سید محمدعلی موسویان؛ پریسا تاجرمحمد قزوینی؛ علیرضا کشتکار؛ هژبر صحبت زاده لنبر، بهینه‌سازی جذب‌زیستی تلوریم توسط باکتری سودوموناس پوتیدا به روش سطح پاسخ (RSM)، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۴۱(۱)**: ۲۴۷-۲۵۸ (۱۴۰۱).
- [۲۳] ساناز محمدپور ولنی؛ حسین بنی‌اسدی؛ شیما افشار، ساخت فیلم‌های نانوکامپوزیت آلیاژی بر پایه نشاسته/ژلاتین/نانورس به روش ریخته‌گری و تحلیل ویژگی‌های آن‌ها با روش سطح پاسخ، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۸(۳)**: ۳۳-۴۶ (۱۳۹۸).
- [24] Abdollahi P., Karimi-Sabet J., Moosavian M.A., Amini Y., Microfluidic Solvent Extraction of Calcium: Modeling and Optimization of the Process Variables, *Sep. Purif. Technol.*, **231**: 115875 (2020).
- [25] Foroozan Jahromi P., Karimi-Sabet J., Amini Y., Ion-Pair Extraction-Reaction of Calcium using Y-Shaped Microfluidic Junctions: An Optimized Separation Approach, *Chem. Eng. J.*, **334**: 2603-2615 (2018).
- [26] Sattari-Najafabadi M., Esfahany M.N., Hexavalent Chromium Extraction from Aqueous Solutions in a Liquid-Liquid Slug Flow Microreactor, *Chem. Eng. Process. -Pro. Int.*, 157108156 (2020).
- [27] Okubo Y., Maki T., Aoki N., Khoo T.H., Ohmukai Y., Mae K., Liquid-liquid Extraction for Efficient Synthesis and Separation by Utilizing Micro Spaces, *Chem. Eng. Sci.*, **63(16)**: 4070-4077 (2008).
- [28] Novak U., Pohar A., Plazl I., Žnidaršič-Plazl P., Ionic liquid-based Aqueous Two-Phase Extraction within a Microchannel System, *Sep. Purif. Technol.*, **(97)**: 172-178 (2012).
- [29] Ren Y., Advances in Microfluidic Technologies for Energy and Environmental Applications, 105988 (2020).
- [30] Mourabet M., El Rhilassi A., El Boujaady H., Bennani-Ziatni M., Taitai A., Use of Response Surface Methodology for Optimization of Fluoride Adsorption in an Aqueous Solution by Brushite, *Arab. J. Chem.*, **10**: S3292-S3302 (2017).
- [31] Liyana-Pathirana C., Shahidi F., Optimization of Extraction of Phenolic Compounds from Wheat using Response Surface Methodology, *Food Chem.*, **93(1)**: 47-56 (2005).
- [32] Benatti C.T., Tavares C.R.G., Guedes T.A., Optimization of Fenton's Oxidation of Chemical Laboratory Wastewaters using the Response Surface Methodology, *J. Environ. Manage.*, **80(1)**: 66-74 (2006).
- [33] Chowdhury S., Yusof F., Faruck M.O., Sulaiman N., Process Optimization of Silver Nanoparticle Synthesis using Response Surface Methodology, *Procedia Eng.*, **148**: 992-999 (2016).

- [34] Wu Z., Cao Z., Sunden B., [Flow Patterns and Slug Scaling of Liquid-Liquid Flow in Square Microchannels](#), *Int. J. Multiph. Flow*, **11(22)**: 37-39 (2019).
- [35] Dessimoz A.-L., Cavin L., Renken A., Kiwi-Minsker L., [Liquid-liquid Two-Phase Flow Patterns and Mass Transfer Characteristics in Rectangular Glass Microreactors](#), *Chem. Eng. Sci.*, **63(16)**: 4035-4044 (2008).
- [36] Darekar M., Singh K.K., Mukhopadhyay S., Shenoy K.T., [Liquid-liquid Two-Phase Flow Patterns in Y-Junction Microchannels](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56(42)**: 12215-12226 (2017).
- [37] Foroozan Jahromi P., Karimi-Sabet J., Amini Y., Fadaei H., [Pressure-Driven Liquid-Liquid Separation in Y-Shaped Microfluidic Junctions](#), *Chem. Eng. J.*, 3281075-1086 (2017).
- [38] Pohar A., Lakner M., Plazl I., [Parallel Flow of Immiscible Liquids in a Microreactor: Modeling and Experimental Study](#), *Microfluid Nanofluidics*, **12(1-4)**: 307-316 (2012).
- [39] Heumann K.G., "Isotopic Separation in Systems with Crown Ethers and Cryptands", *Organic Chemistry*, Springer, 77-132 (1985).
- [40] McDowell a., [Crown Ethers as Solvent Extraction Reagents: where do We Stand?](#), *Sep. Sci. Technol.*, **23(12-13)**: 1251-1268 (1988).
- [41] Cheng Q.-B., Zhang L.-W., [Highly Efficient Enzymatic Preparation of Daidzein in Deep Eutectic Solvents](#), *Molecules*, **22(1)**: 186 (2017).
- [42] Awual M.R., [Ring Size Dependent Crown Ether based Mesoporous Adsorbent for High Cesium Adsorption from Wastewater](#), *Chem. Eng. J.*, 303539-546 (2016).
- [43] Tamagawa O., Muto A., [Development of Cesium Ion Extraction Process using a Slug Flow Microreactor](#), *Chem. Eng. J.*, **167(2-3)**: 700-704 (2011).
- [44] Muto A., Hirayama Y., Tokumoto H., Matsuoka A., Noishiki K., [Liquid-Liquid Extraction of Lithium Ions using a Slug Flow Microreactor: Effect of Extraction Reagent and Microtube Material](#), *Solvent Extr. Ion Exch.*, **35(1)**: 61-73 (2017).
- [45] Kurniawan Y.S., Sathuluri R.R., Ohto K., Iwasaki W., Kawakita H., Morisada S., Miyazaki M., [A Rapid and Efficient Lithium-Ion Recovery from Seawater with Tripropyl-Monoacetic Acid Calix \[4\] Arene Derivative Employing Droplet-based Microreactor System](#), *Sep. Purif. Technol.*, **211**: 925-934 (2019).
- [46] Marsousi S., Karimi-Sabet J., Moosavian M.A., Amini Y., [Liquid-Liquid Extraction of Calcium using Ionic Liquids in Spiral Microfluidics](#), *Chem. Eng. J.*, **356**: 492-505 (2019).