

# جداسازی یون مس در سامانه‌های ریزسیالشی توسط فرآیند استخراج مایع - مایع

محمد اکبری، سید نظام‌الدین اشرفی‌زاده\*، احمد رهبر کلیشمی

آزمایشگاه تحقیقاتی فرآیندهای جداسازی پیشرفته، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

**چکیده:** با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد فلز مس در صنایع الکترونیکی و متالورژی و همچنین استفاده از آلیاژهای مس، استفاده از فلز مس و آلیاژهای آن در سایر کاربردها روز به روز در حال افزایش است. به همین دلیل استخراج این فلز از کانی‌ها با عیار پایین مس و پسماندهای صنعتی و خانگی با استفاده از روش‌های مختلف، از جمله سامانه‌های ریزسیالشی، بسیار مهم است. استفاده از سامانه‌های ریزسیالشی به خصوص در فرآیندهای جداسازی مایع-مایع از مزایایی چون کاهش مسافت نفوذ مولکولی و افزایش سطح ویژه فصل مشترک برخوردار است که منجر به انتقال جرم مؤثری در سامانه‌های ریزسیالشی می‌شود. در این مطالعه، سامانه ریزسیالشی از جنس شیشه با استفاده از روش برش لیزر ساخته شده و سپس با استفاده از استخراج کننده کاتیونی ۲-اتیل هگزایل فسفات (MDEHPA) در الگوی جریان موازی در میکروکانال Y-Y شکل، استخراج حلالی یون فلزی مس انجام شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، شرایط بهینه عملیاتی شامل غلظت حجمی استخراج کننده برابر با ۱۱٪ (Vol/Vol)، pH برابر ۵ و زمان اقامت برابر ۲۰ ثانیه مشخص شده است. در شرایط بهینه، بازدهی استخراج مس از فاز آبی به مقدار ۸۸٪/۴۵ و با تغییر نسبت نرخ جریان‌های دوفاز آبی و آلی به ۰٫۵، بازدهی استخراج به ۹۰٪/۵۴ افزایش یافت. ضرایب کلی انتقال جرم حجمی  $K_{La}$  نیز تحت شرایط مختلف به منظور ارزیابی عملکرد انتقال جرم در سامانه ریزسیالشی محاسبه شد. نتایج نشان داد مقادیر  $K_{La}$  با افزایش زمان اقامت به صورت غیرخطی کاهش یافتند. بالاترین مقادیر  $K_{La}$  بین بازه ۰/۱۳-۰/۷۸ در طول زمان اقامت برابر ۲۰s مشاهده شد که نسبت به مقادیر  $K_{La}$  در استخراج ناپیوسته بسیار بزرگ‌تر می‌باشد که نشان‌دهنده عملکرد انتقال جرمی بهتر سامانه ریزسیالشی است.

**واژه‌های کلیدی:** فلز مس، استخراج حلالی، سامانه ریزسیالشی، میکروکانال Y-Y، ضریب انتقال جرم حجمی.

**KEYWORDS:** Copper metal, Solvent extraction, Microfluidic system, Y-Y microchannel, Volumetric mass transfer coefficient

## مقدمه

معمولاً یک ماده استخراج کننده در حلال مورد استفاده قرار می‌گیرد که مجموع آن‌ها به عنوان استخراج‌گر و محلول حاوی جزء منتقل شونده به عنوان خوراک شناخته می‌شود. لازم به ذکر است که در این عملیات،

استخراج مایع-مایع سنتی یک تکنیک جداسازی است، که برای انتقال یک جزء حل شونده بین دو مایع غیرقابل امتزاج که عموماً آب و یک حلال آلی می‌باشد، مورد استفاده قرار می‌گیرد.

\*E-mail: ashrafi@iust.ac.ir

\*عهدہ دار مکاتبات

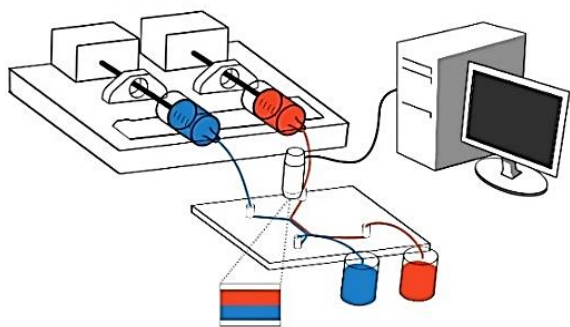
آن گذشته، می‌توان دریافت که این تکنولوژی در آینده گستره کاربردهای فراوانی را شامل خواهد شد [۷-۹]. در مطالعه‌ی کیم و همکاران<sup>۱</sup> فرآیند استخراج کمپلکس  $AL^{3+} - DHAB$  از آب به ۱- بوتانول با الگوی جریان موازی در یک میکروکانال پلیمری با عرض ۲۰۰ و عمق ۱۰ میکرومتر انجام شده است. از آنجایی که این کمپلکس در آب غیر فلوتورسنت است ولی در روغن فلوتورسنت قوی می‌باشد، بنابراین مانیتور کردن مکانی استخراج به وسیله طیف‌سنجی فلورسانس امکان‌پذیر بوده، به گونه‌ای که شدت فلورسانس کمپلکس در فاز بوتانول در جهت جریان و عرض کانال قابل اندازه‌گیری است [۱۰]. همچنین ژاو و همکاران<sup>۲</sup> تاثیر پارامترهای مختلف بر استخراج سوسینیک اسید از نرمال بوتانول به آب در یک میکروکانال T- شکل از جنس استیل به صورت آزمایشگاهی را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق، عرض کانال در ۳۰۰ تا ۶۰۰ میکرومتر تغییر داده می‌شود. جداسازی در خارج از سامانه ریزسیالشن انجام شده و فازها به وسیله تیتراسیون آنالیز شده‌اند. ضریب انتقال جرم محاسبه شده و تاثیر پارامترهای مختلف روی آن نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهند کاهش در عمق و طول کانال یا کاهش در دبی حجمی منجر به افزایش متوسط ضریب کلی حجمی انتقال جرم می‌شود. ساختارهای ورودی مختلف و اعداد رینولدز متفاوت نیز به طور قابل توجهی روی انتقال جرم اثرگذار هستند؛ بعلاوه، در این مطالعه نشان داده شد که در مقایسه با دیگر تماس دهنده‌های مایع-مایع میکروکانال با ساختار T- شکل انتقال جرم بیشتری را فراهم می‌کند [۱۱]. در مطالعه دیگری که توسط فنگ و همکاران<sup>۳</sup> برای استخراج فلزات یونی انجام شده است؛ از یک بستر ریزسیالشی پلیمری ساخته شده از PMMA با ابعاد  $140 \text{ mm} \times 100 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$  برای استخراج محلول حاوی یون‌های مس و آهن به درون حلال آلی حاوی استخراج‌کننده LIX984N استفاده شده است. تاثیر نرخ دبی حجمی بر روی گزینش‌پذیری و بازده استخراج بین مس (II) و آهن (II) مطالعه شده و با افزایش نرخ جریان، بازده استخراج مس به صورت نامطلوبی کاهش یافته و بازده استخراج آهن در حدود ۲٪ ثابت باقی ماند. بررسی‌ها نشان داد که تغییرات ساختار هندسی میکروکانال تاثیرات بزرگی روی الگوی جریان و شکل فصل مشترک بین فازهای مایع-مایع دارد. در نهایت بازده استخراج مس به ۷۸٪ و بازده استخراج آهن به مقدار ۲/۵٪ می‌رسد. در مقایسه با روش سنتی، مشاهده شد که بازده استخراج مس در دستگاه ریزسیالشی در مدت زمان ۰/۸۴ ثانیه برابر با بازده استخراج

نیروی محرکه انتقال جرم تفاوت در فعالیت اجزای درون فازها است [۱]. راندمان استخراج را می‌توان با بیشینه کردن سطح فصل مشترک و کاهش مقاومت انتقال جرم افزایش داد. یکی از روش‌های افزایش سطح به حجم، جهت افزایش راندمان استخراج استفاده از سامانه‌های ریزسیالشی می‌باشد [۲]. ریزسیالشن، فناوری کنترل سیال در کانال‌ها با ابعاد میکرو تا نانومتر است که در سال‌های اخیر به عنوان یک حوزه جدید در پژوهش با توجه به کاربردهای آن در زمینه‌های مختلفی از جمله در مهندسی شیمی، داروسازی، پزشکی، زیست‌فناوری و علوم فیزیکی پدید آمده است. پردازش مستمر در دستگاه‌های ریزسیالشی نقش اساسی در ره‌گیری کارآمدتر، مقرون به صرفه‌تر، ایمن‌تر و فرآیندهای سازگارتر با محیط‌زیست را دارد که از آن به عنوان تقویت فرآیندها یاد می‌شود [۳، ۴]. بر اساس تحقیقات صورت گرفته فلز مس پس از آهن و آلومینیوم به عنوان سومین فلز صنعتی و پرمصرف جهان شناخته می‌شود. به دلیل ویژگی‌های خاص این فلز، از آن در بسیاری از بخش‌های اقتصادی از قبیل زیرسازی بناها، سیم‌کشی، لوله‌کشی، حمل‌ونقل و صنایع الکتریکی استفاده شده است. استخراج حلالی یک روش مناسب و مهم برای اطمینان از خلوص فلزات تولید شده می‌باشد؛ با این حال این روش معایبی از قبیل نیاز به فضای بزرگ، انرژی بالا و امولسیون‌سازی فازها را شامل می‌شود [۵]. بنابراین توسعه یک فناوری جدید سازگار با محیط‌زیست، با مقیاس کوچکتر، مصرف انرژی پایین‌تر و راندمان بالاتر برای غلبه بر مشکلات ذکر شده در روش استخراج حلالی معمول در چند سال اخیر مورد توجه قرار گرفته است [۶]. یکی از این روش‌ها استخراج حلالی در سامانه‌های ریزسیالشی می‌باشد که علاوه بر غلبه بر مشکلات استخراج حلالی معمول، به دلیل نسبت بالای سطح به حجم، سرعت و مقدار انتقال جرم افزایش یافته است. سامانه‌هایی که از این تکنولوژی استفاده می‌کنند مزایای زیادی دارند، جریان در این سامانه‌ها غالباً به صورت آرام (عدد رینولدز پایین) می‌باشد که موجب می‌شود انتقال جرم بین دو مایع فقط بر مبنای نفوذ باشد، نسبت سطح به حجم بالایی دارند، تجهیزات آن نسبت به تجهیزات سنتی بسیار کوچک‌تر است و مصرف مواد اولیه و ضایعات کمتری دارند، توانایی این سامانه در حمل مایعاتی که در سامانه‌های پخش سنتی با مشکل مواجه است، با توجه به ابعاد کوچک آن‌ها امکان چندین آزمایش به طور هم‌زمان و مقایسه آن‌ها فراهم می‌شود. به علاوه به دلیل حذف پارامتر آلودگی احتمال شکست در آزمایش‌ها را به حداقل می‌رساند. با نگاه به پیشرفت‌های چشمگیر و سریع این تکنولوژی در مدت زمان کوتاهی که از پیدایش

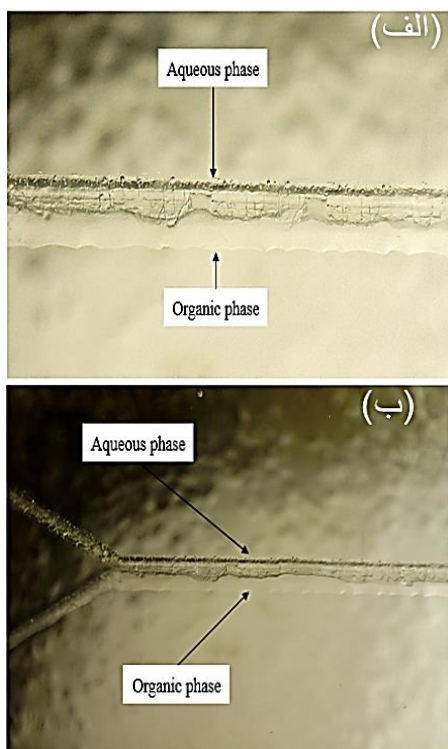
(۱) Kim et al.

(۳) Feng et al

(۲) Jiao et al.



شکل ۱- شماتیکی از سامانه ریزسیالشی مورد استفاده در این پژوهش



شکل ۲- الگوی جریان موازی مورد استفاده در این پژوهش  
الف) کانال اصلی، ب) خروجی کانال

محکم شده‌اند وارد میکروکانال شده و در تماس با هم قرار می‌گیرند. فرآیند انتقال جرم به دلیل نسبت سطح به حجم بالای مقیاس میکرو در نتیجه طول نفوذ بسیار کوتاه در میکروکانال‌ها در مدت زمان بسیار اندکی صورت گرفته و استخراج یون مس انجام می‌شود. در شکل ۱ شماتیکی از سامانه ریزسیالشی و در شکل ۲ الگوی جریان موازی در میانه و انتهای میکروکانال مورد استفاده در این پژوهش به منظور درک بهتر الگوی جریان نشان داده شده‌اند.

دستگاه سستی در مدت ۴ دقیقه می‌شود. کاملاً واضح است که میکروراکتورها زمان واکنش را به‌صورت قابل توجهی کاهش دادند [۱۲]. همان‌طور که محققین بیان کردند، استخراج مایع-مایع از مزایای ابعاد میکرو به‌خوبی بهره‌مند می‌شود. طول نفوذ کوتاه و سطح فصل مشترک زیاد بین دوفاز مایع باعث افزایش راندمان استخراج و دستیابی به تعادل در عرض چند ثانیه می‌شود. علاوه بر کاربرد استخراج مایع-مایع به‌وسیله سامانه‌های ریزسیالشی در آنالیز، از آن در استخراج یون‌های فلزی و همچنین مواد با ارزش و دارویی در حجم کم می‌توان استفاده کرد. به منظور استفاده از دستگاه‌های ریزسیالشی در فرآیند استخراج با حلال، در تولید حجم بالای محصول، افزایش مقیاس هزینه‌بر است؛ بنابراین ساخت سامانه‌های ریزسیالشی به روشی ساده و مقرون‌به‌صرفه ضروری است [۱۳].

روش‌هایی که برای ایجاد الگوی جریان موازی و جداسازی فازها توسط محققین پیشنهاد شده است هر کدام محدودیت‌هایی ایجاد می‌کنند که یا هزینه‌بر هستند و یا روی راندمان استخراج اثرگذارند؛ از این رو ارائه یک روش مناسب ضروری به نظر می‌رسد. که در این پژوهش به بررسی اثر پارامترهای مختلف بر الگوی جریان موازی در استخراج یون مس توسط سامانه‌های ریزسیالشی پرداخته شده است [۱۳].

## مواد و روش‌ها

در این پژوهش، برای تهیه فاز آبی از نمک مس سولفات پنج آبه با خلوص ۹۸ درصد و به منظور تنظیم pH خوراک آبی و با توجه به وجود سولفات در نمک مس، از سولفوریک اسید با خلوص ۹۵ درصد استفاده شد. نرمال هگزان با درصد خلوص بالا به عنوان حلال آلی با خلوص ۹۸ درصد و همچنین از مخلوط دی-۲-اتیل‌هگزیل فسفریک اسید (D2EHPA-CAS Number: 298-07-7) و مونو-۲-اتیل‌هگزیل فسفریک اسید (M2EHPA- CAS Number: 4376-20-9) با ترکیب نسبی ۵۵ درصد به ۴۵ درصد به عنوان استخراج‌کننده در فاز آلی استفاده شد. این ماده با نام تجاری ۲-اتیل‌هگزیل فسفات یا به اختصار MDEHPA از شرکت مرک خریداری شد. نحوه انجام آزمایش بدین صورت است که محلول‌های آبی و آلی در سرنگ‌های مربوطه پر می‌شوند و به وسیله پمپ سرنگی به دستگاه ریزسیالشی شیشه‌ای تزریق می‌شوند. سیالات از طریق لوله‌هایی از جنس پلی اتیلن ترفتالات<sup>۱</sup> به قطر خارجی ۱/۵ میلی‌متر و داخلی ۰/۷۵ میلی‌متر و طول ۲۰ سانتی‌متر که توسط اتصالاتی به دستگاه ریزسیالشی

(۱) Polytetrafluoroethylene (PTFE)

همزده می‌شوند. در نهایت فازها در قیف دکانتور ریخته شده و یک ساعت زمان داده می‌شود تا بر اساس اختلاف دانسیته از هم جدا شوند [۱۷]. برای محاسبه درصد استخراج صورت گرفته از هر دو روش، غلظت مس نمونه‌های آبی ورودی و خروجی با دستگاه طیف‌سنجی نشری پلاسمای جفت شده القایی<sup>۳</sup> اندازه‌گیری شده و راندمان استخراج از رابطه ۲ به دست می‌آید [۱۸].

$$EE = \frac{C_{org,out} \times Q_{org}}{C_{aq,in} \times Q_{aq}} \quad (2)$$

در روابط بالا EE همان بازدهی استخراج<sup>۴</sup>، C غلظت جزء منتقل‌شونده و Q دبی حجمی فازها می‌باشد. زیرنویس aq و org به ترتیب نشان‌دهنده محلول‌های آبی و آلی و زیرنویس in و out نشان‌دهنده نمونه‌ها در ورودی و خروجی میکروکانال یا استخراج سنتی هستند. با نوشتن موازنه جرمی جزء منتقل‌شونده برای میکروکانال Y-شکل در حالت جداسازی کامل دو فاز خواهیم داشت:

$$Q_{aq}C_{aq,in} + Q_{org}C_{org,in} = Q_{aq}C_{aq,out} + Q_{org}C_{org,out} \quad (3)$$

با توجه به این که غلظت مس در فاز آلی ورودی صفر می‌باشد، رابطه نهایی برای محاسبه راندمان استخراج به صورت معادله ۴ درمی‌آید.

$$EE = 1 - \frac{C_{aq,out}}{C_{aq,in}} \quad (4)$$

## نتایج

### طراحی آزمایش طرح مرکب مرکزی

با به کارگیری روش سطح-پاسخ، مدل چندجمله‌ای درجه دوم، برای استخراج یون مس به روش ریزسیالشی و به عنوان تابعی از متغیرهای مستقل فرآیند به صورت رابطه ۵ به دست می‌آید.

$$Y = 66.96 + 8.91A + 3.12B + 4.81C - 0.61AB + 1.47AC + 2.22BC + 0.37A^2 - 0.26B^2 - 0.38C^2 \quad (5)$$

که در این رابطه، Y نشان‌دهنده درصد استخراج یون فلزی مس به روش ریزسیالشی است و A و B و C نیز به ترتیب بیانگر مقادیر کدگذاری شده‌ی غلظت حجمی استخراج‌کننده، pH فاز خوراک و زمان اقامت هستند. همان‌طور که ذکر شد، در رابطه ۵ ضرایب معادله‌ی

جدول ۱- محدوده و سطوح متغیرهای عملیاتی به صورت کدشده و کدنشده.

محدوده و سطوح					متغیر مستقل
-۲	-۱	۰	۱	۲	
۲	۵	۸	۱۱	۱۴	غلظت استخراج‌کننده (حجمی-حجمی)
۲	۳	۴	۵	۶	pH فاز آبی
۵	۱۰	۱۵	۲۰	۲۵	زمان اقامت بر حسب ثانیه

جهت طراحی آزمایش از نرم‌افزار Design Expert و روش سطح پاسخ<sup>۱</sup> (RSM) برای این پژوهش استفاده شد. این روش با کشف میزان سطح پاسخ بهینه هر یک از متغیرهای طراحی به بهترین سطح پاسخ دست می‌یابد. اصولاً روش سطح پاسخ شامل گام‌های مقابل است: (الف) آزمایش‌های دوعاملی برای غربالگری متغیرهای ورودی موثر؛ (ب) تجزیه و تحلیل رگرسیون برای برآورد تابع برازش خروجی‌ها بر حسب ورودی‌ها؛ و (ج) بهینه‌سازی به منظور تعیین سطوح بهینه متغیرهای ورودی [۱۴]. غلظت استخراج‌کننده (A)، pH محلول آبی (B) و زمان اقامت (C) به عنوان متغیرهای مستقل جهت بررسی راندمان استخراج در ریزکانال انتخاب شدند. محدوده و سطوح متغیرهای عملیاتی به صورت کدشده و کدنشده در جدول ۱ نشان داده شده است.

تعداد ۱۷ تست شامل ۷ نقطه فاکتوریل، ۶ نقطه محوری و ۳ نقطه تکرار در مرکز بر طبق طرح مرکب مرکزی<sup>۲</sup> (CCD) جهت بررسی تاثیر متغیرها و بهینه‌سازی آن‌ها برای استخراج یون مس انجام شدند [۱۵]. CCD به صورت کد شده در جدول ۲ نشان داده شده است. ارتباط بین درصد استخراج مس و متغیرهای فرآیندی با استفاده از یک مدل درجه دوم بر طبق معادله ۱ بیان گردید.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^a \beta_i X_i + \sum_{i=1}^a \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=2}^a \beta_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

که در این عبارت Y پاسخ پیش‌بینی شده  $X_i$  و  $X_j$  متغیرهای مستقل،  $\beta_i$ ،  $\beta_{ii}$  و  $\beta_{ij}$  به ترتیب ضرایب تخمین زده شده از تحلیل رگرسیون برای تاثیرات خطی، تاثیرات مرتبه دوم و تاثیرات ناشی از برهم‌کنش‌های دوتایی و  $\beta_0$  ثابت مدل می‌باشند [۱۶].

علاوه بر استخراج مس به روش ریزسیالشی، استخراج به روش قدیمی یعنی استخراج حالالی بزرگ مقیاس نیز انجام شده است. در این روش مقادیر برابر از دو فاز (۵ میلی‌لیتر) در شرایط بهینه (غلظت استخراج‌کننده برابر ۱٪ (vol/vol)، pH برابر ۵ با هم مخلوط می‌شوند و به مدت یک ساعت به وسیله هم‌زن مغناطیسی در سرعت ۲۰۰ rpm

(۱) Response Surface Methodology

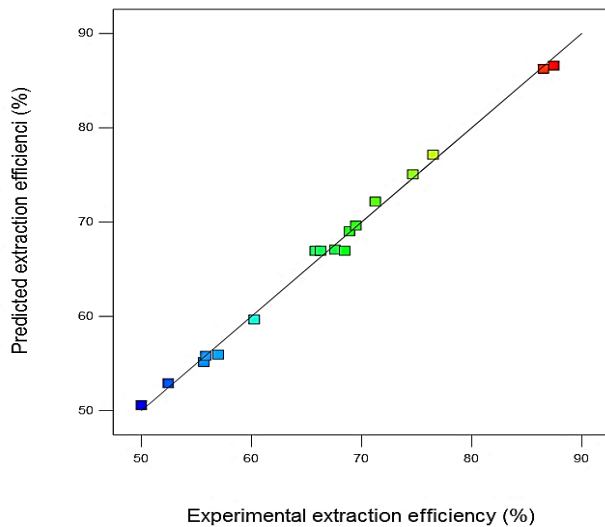
(۳) Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)

(۲) Central Composite Design

(۴) Extraction Efficiency (EE)

جدول ۲- نتایج محاسبه شده و پیش‌بینی شده بازده استخراج یون مس.

شماره آزمایش	غلظت حجمی استخراج‌کننده (حجمی/حجمی)	میزان اسیدیته فاز خوراک	زمان اقامت (s)	بازده استخراج آزمایشگاهی (%)	بازده استخراج پیش‌بینی شده (%)	خطا (%)
۱	۸	۶	۱۵	۷۱/۲۴	۷۲/۱۷	۱/۳۱
۲	۸	۴	۲۵	۷۴/۶۵	۷۵/۰۶	۰/۵۵
۳	۲	۴	۱۵	۵۰	۵۰/۰۶	۱/۲۱
۴	۵	۵	۲۰	۶۷/۵۸	۶۷/۰۷	۰/۷۵
۵	۵	۳	۲۰	۵۵/۶۸	۵۵/۱۷	۰/۹۱
۶	۸	۲	۱۵	۶۰/۲۵	۵۹/۶۸	۰/۹۴
۷	۸	۴	۱۵	۶۵/۷۹	۶۶/۹۶	۱/۷۸
۸	۸	۴	۵	۵۵/۸۷	۵۵/۸۲	۰/۰۹
۹	۵	۵	۱۰	۵۶/۹۷	۵۵/۹۴	۱/۸
۱۰	۱۱	۵	۱۰	۶۹/۴۸	۶۹/۶۲	۰/۲۱
۱۱	۵	۳	۱۰	۵۲/۴۵	۵۲/۹۲	۰/۹
۱۲	۸	۴	۱۵	۶۶/۲۸	۶۶/۹۶	۱/۰۳
۱۳	۱۱	۵	۲۰	۸۸/۴۵	۸۶/۶۱	۲/۰۷
۱۴	۱۱	۳	۲۰	۷۶/۴۹	۷۷/۱۵	۰/۸۶
۱۵	۱۴	۴	۱۵	۸۶/۵	۸۶/۲۶	۰/۲۸
۱۶	۸	۴	۱۵	۶۸/۴۶	۶۶/۹۶	۲/۱۹
۱۷	۱۱	۳	۱۰	۶۸/۸۹	۶۹/۰۳	۰/۲۱



شکل ۳- تطابق بین مقادیر پیش‌بینی شده و آزمایشگاهی بازده استخراج.

نشان داده شده است.

به منظور اعتبارسنجی مدل و همچنین بررسی اهمیت متغیرهای فرآیند و میزان تأثیرگذاری آن‌ها روی بازده استخراج مس، از تحلیل واریانس (ANOVA) استفاده شد؛ که نتایج آن در جدول ۳ نشان داده شده است.

حاصل از رگرسیون، بر مبنای مقادیر کدگذاری شده متغیرها به دست آمده است. این ضرایب را می‌توان برحسب مقادیر واقعی متغیرهای فرآیند نیز محاسبه کرد. رابطه ۶ مدل چندجمله‌ای درجه دوم برای استخراج یون مس به روش ریزسیالشی را به عنوان تابعی از مقادیر واقعی متغیرها نشان می‌دهد.

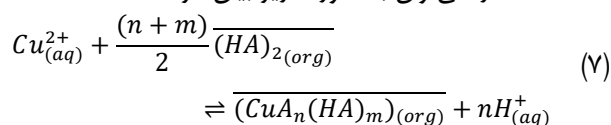
$$\begin{aligned}
 Y = & 43.17 + 1.66C_{MDEHPA} + 0.16pH - 1.14time \\
 & - 0.21C_{MDEHPA} * pH \\
 & + 0.07C_{MDEHPA} * time \\
 & + 0.44pH * time \\
 & + 0.02C_{MDEHPA}^2 - 0.26pH^2 \\
 & - 0.02time^2
 \end{aligned} \quad (6)$$

که در این رابطه  $C_{MDEHPA}$  و  $pH$  و  $time$  به ترتیب مقادیر واقعی غلظت استخراج‌کننده،  $pH$  فاز آبی و زمان اقامت فاز خوراک می‌باشد. پس از تعیین مدل باید صحت نتایج آن بررسی شده و توانایی آن در پیش‌بینی پاسخ ارزیابی شود. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده، تطابق مناسبی بین مقادیر پیش‌بینی شده و آزمایشگاهی بازده استخراج وجود دارد. علاوه بر این نتیجه آزمایش و مقدار پیش‌بینی شده پژوهش حاضر در جدول ۲

جدول ۳- تحلیل واریانس برای استخراج ریزسیالشی مس

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	P-value	
Model	۱۸۶۷/۷۸	۹	۲۰۷/۵۳	۱۶۴/۴۶	<./۰۰۰۱	significant
A - C <sub>MDEHPA</sub>	۱۲۷۱/۴۶	۱	۱۲۷۱/۴۶	۱۰۰۷/۶۰	<./۰۰۰۱	
B - pH	۱۵۵/۹۴	۱	۱۵۵/۹۴	۱۲۳/۵۸	<./۰۰۰۱	
C - time	۳۷۰/۲۷	۱	۳۷۰/۲۷	۲۹۳/۴۳	<./۰۰۰۱	
AB	۲/۹۶	۱	۲/۹۶	۲/۳۵	۰/۱۶۹۲	
AC	۱۷/۲۰	۱	۱۷/۲۰	۱۳/۶۳	۰/۰۰۷۷	
BC	۳۹/۳۸	۱	۳۹/۳۸	۳۱/۲۱	۰/۰۰۰۸	
A <sup>2</sup>	۲/۶۱	۱	۲/۶۱	۲/۰۷	۰/۱۹۳۸	
B <sup>2</sup>	۱/۳۰	۱	۱/۳۰	۱/۰۳	۰/۳۴۳۳	
C <sup>2</sup>	۲/۸۱	۱	۲/۸۱	۲/۲۲	۰/۱۷۹۵	
Residual	۸/۸۳	۷	۱/۲۶			
Lack of Fit	۴/۷۹	۵	۰/۹۶	۰/۴۷	۰/۷۸۳۲	not significant
Pure Error	۴/۰۴	۲	۰/۰۲			
Cor Total	۱۸۷۶/۶۲	۱۶				

استخراج کننده MDEHPA رقیق شده در هگزان استفاده شده است. واکنش استخراج تعادلی یون مس (Cu(II)) توسط استخراج کننده MDEHPA را می توان به صورت زیر بیان کرد.



که در آن (HA)<sub>2</sub> مولکول MDEHPA در نرمال هگزان، n ظرفیت شیمیایی یون مس، m تعداد مولکول های MDEHPA شرکت کننده در واکنش و علامت بار نشان دهنده فاز آلی می باشد. همچنین به طور کلی ثابت تعادل به صورت:

$$K = \frac{a_{RM_p}^n a_{H^+}^{p.n}}{a_{RH_p}^n a_{M^{n+}}^p} \quad (۸)$$

تعریف می شود. که در آن a<sub>i</sub> بیانگر فعالیت جزء i ام در رابطه تعادلی بالا است. اگر به جای مقدار اکتیویته مقدار ضریب اکتیویته و جزء مولی i ام (در استاندارد مولالی) جایگزین شود، رابطه ۸ به صورت:

$$K = \frac{[RM_{p(org)}]^n [H_{(aq)}^+]^{p.n} \gamma_{RM_{p(org)}}^n \gamma_{H^+}^{p.n}}{[RH_{p(org)}]^n [M_{(aq)}^{n+}]^p \gamma_{RH_{p(org)}}^n \gamma_{M^{n+}(aq)}^p} \quad (۹)$$

$$= \frac{[RM_{p(org)}]^n [H_{(aq)}^+]^{p.n}}{[RH_{p(org)}]^n [M_{(aq)}^{n+}]^p} \cdot Q$$

در این جدول، مقادیر F و مقادیر P مربوط به هر فاکتور بیان شده است. با توجه به این که در این آنالیز بازه اطمینان ۹۵٪ در نظر گرفته شده است، مقدار پارامتر P در واقع پراهمیت یا کم اهمیت بودن هر فاکتور را در مدل نشان می دهد [۱۹]. با توجه به تحلیل واریانس (ANOVA)، مقدار P در مدل انتخاب شده برای استخراج یون مس، کمتر از ۰/۰۵ است، این مقدار نشان می دهد که مدل انتخابی از اهمیت آماری مناسبی برخوردار است. از طرفی مقدار ضریب تعیین<sup>۱</sup> مدل برای مدل برازش شده ۰/۹۹۵۳ بوده و مقادیر ضریب تعیین تنظیم شده<sup>۲</sup> و ضریب تعیین پیش بینی شده<sup>۳</sup> به ترتیب برابر ۰/۹۸۹۲ و ۰/۹۷۴۹ به دست آمد که نشان می دهد مدل انتخابی به طور نسبتاً مناسبی داده های آزمایشگاهی را پوشش می دهد. منظور از Lack of fit همان میزان عدم تناسب بین مجموع خطا و مربع خطا می باشد.

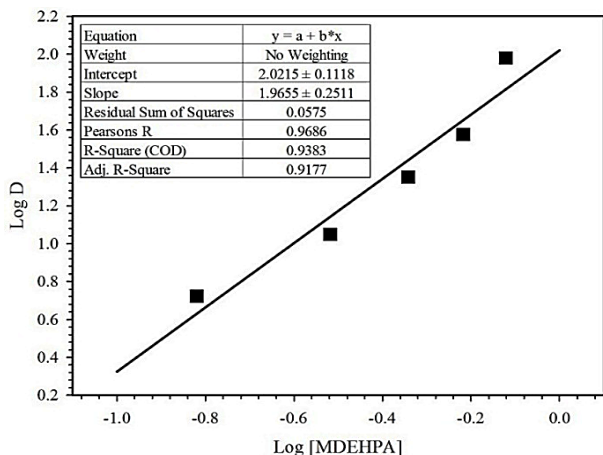
### تأثیر غلظت استخراج کننده

در مرحله استخراج حلالی کاتیون های فلزی باید از فاز آبی وارد فاز آلی شود. فاز آلی شامل دو جزء است، استخراج کننده و رقیق کننده. استخراج کننده ماده ای است که می تواند با کاتیون های فلزی ترکیب شود و کاتیون را وارد فاز آلی کند. رقیق کننده ماده ای است مثل هگزان که استخراج کننده را در خود حل می کند تا ویسکوزیته آن کاهش یابد. استخراج کننده اغلب یک اسید آلی است که می تواند به فاز آبی یون H<sup>+</sup> بدهد و از آن کاتیون فلزی دریافت کند. در این پژوهش از

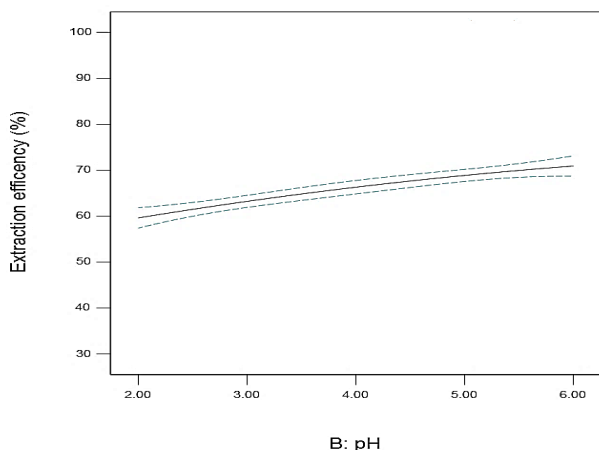
(۱) Coefficient of determination (R2)

(۲) Adjusted R2

(۳) Predicted R2



شکل ۴- نمودار ارتباط لگاریتمی D برحسب لگاریتم [MDEHPA] در pH برابر ۴ و زمان اقامت برابر ۱۵ ثانیه.



شکل ۵- تأثیر pH فاز خوراک بر بازده استخراج در غلظت استخراج‌کننده برابر ۱۲ درصد حجمی/حجمی و زمان اقامت برابر ۱۵ ثانیه.

محدوده pH فاز خوراک در این پژوهش بین ۲ تا ۶ در نظر گرفته شده است. به منظور بررسی تغییرات pH، از سولفوریک اسید برای کاهش pH و از سدیم هیدروکسید برای افزایش pH استفاده شد. طبق شکل ۵ با افزایش pH از ۲ تا ۵ بازده استخراج افزایش یافته و سپس حتی با افزایش pH توسط سدیم هیدروکسید، تغییرات قابل ملاحظه‌ای در روند استخراج قابل رؤیت نیست. بنابراین pH بهینه در این فرآیند حدوداً ۵ می‌باشد.

به طور کلی اثر pH بستگی به نوع واکنش حل شدن و خواص ذاتی فلز مورد استخراج دارد. عموماً در واکنش‌های جانشینی که با آزاد شدن یون  $H^+$  همراه است، افزایش pH (کاهش یون  $H^+$ ) تا حد معینی، باعث تسهیل واکنش و بالا رفتن ضریب توزیع می‌گردد و بعد از آن ثابت می‌ماند و دیگر تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر روند استخراج نخواهد گذاشت [۲۰].

نوشته می‌شود، که در آن Q نسبت ضرایب اکتیویته اجزاء تشکیل‌دهنده محلول است. برای واکنش تعریف شده ۷ ثابت تعادل واکنش به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$K = \frac{[(CuA_n(HA)_m)_{(org)}][H_{(aq)}^+]^n}{[Cu_{(aq)}^{2+}][HA]_{2(org)}^{\frac{(m+n)}{2}}} \quad (10)$$

همچنین ضریب توزیع هر نوع فلزی در حالت کلی به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$D_M = \frac{\sum[M]_{(org)}}{\sum[M]_{(aq)}} \quad (11)$$

برای واکنش ۷ ضریب توزیع به صورت زیر به دست آمده است.

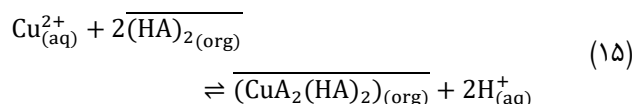
$$D = \frac{[(CuA_n(HA)_m)_{(org)}]}{[Cu_{(aq)}^{2+}]} \quad (12)$$

سپس با جایگذاری معادله ۱۲ در معادله ۱۰ معادله زیر برای ضریب توزیع به دست آمده است. سپس از طرفین معادله به دست آمده برای یافتن مقدار m لگاریتم گرفته شده و معادله ۱۴ به دست آمده است.

$$D = \frac{K [(HA)_{2(org)}]^{\frac{(n+m)}{2}}}{[H_{(aq)}^+]^n} \quad (13)$$

$$\log D = \log K + \frac{(2 + m)}{2 \log[(HA)_{2(org)}]} - 2 \log[H_{(aq)}^+] \quad (14)$$

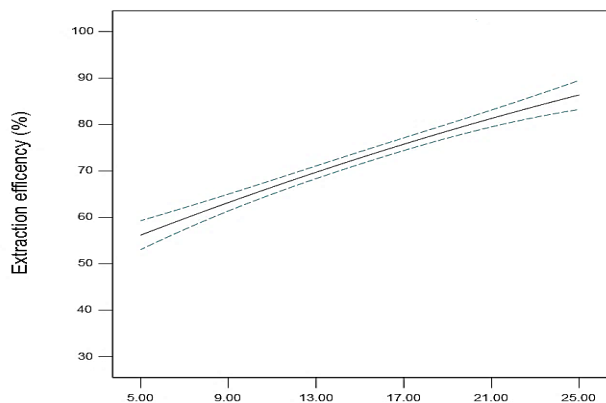
از آنجایی که ظرفیت فلز مس مورد استفاده در این پژوهش برابر با ۲ بوده است، بنابراین در واکنش ۷ n برابر با ۲ می‌باشد. همچنین در شکل ۴ تغییرات لگاریتم غلظت استخراج‌کننده در برابر تغییرات لگاریتم ضریب توزیع نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش غلظت استخراج‌کننده موجب افزایش استخراج یون مس می‌گردد. با توجه به شکل، مقدار شیب خط تقریباً برابر با ۲ محاسبه شده است و بنابراین مقدار m برابر با ۲ می‌گردد. بنابراین، واکنش تعادلی استخراج یون مس با MDEHPA به صورت زیر بیان می‌شود.



### تأثیر pH خوراک

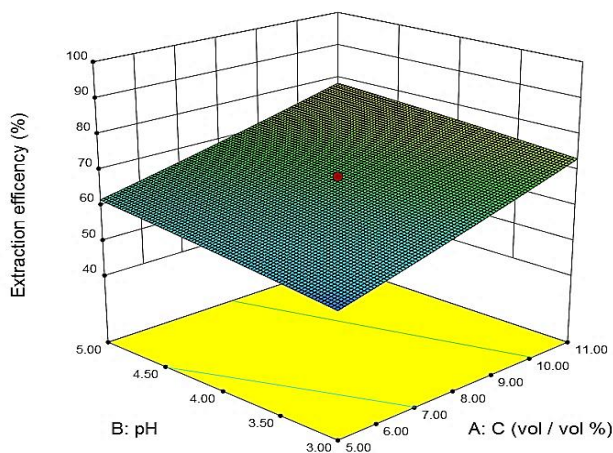
با ثابت نگه‌داشتن سایر پارامترهای بهینه شده، تأثیر تغییرات pH و به دست آوردن مقدار بهینه آن در سامانه، مورد مطالعه قرار گرفته است.





C: time (s)

شکل ۶- تأثیر زمان اقامت بر بازده استخراج در غلظت استخراج کننده برابر ۱۲ درصد حجمی/حجمی و pH برابر ۵



شکل ۷- نمودار سطح پاسخ استخراج یون مس. تأثیر متقابل بین غلظت استخراج کننده و pH فاز خوراک در زمان اقامت برابر ۱۵ ثانیه.

#### تأثیر متقابل غلظت استخراج کننده و pH فاز خوراک

تأثیر برهم کنش بین غلظت استخراج کننده و pH فاز خوراک در زمان اقامت ۱۵ ثانیه در شکل ۷ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۷، اثر گذاری غلظت استخراج کننده بر بازدهی استخراج یون مس از تأثیر pH فاز خوراک بیشتر است. همچنین با افزایش غلظت استخراج کننده و pH فاز خوراک بازدهی استخراج افزایش یافته است. علاوه بر این در مقادیر بالاتر غلظت استخراج کننده، تغییرات pH تأثیر کمتری بر بازدهی استخراج داشته و با کاهش pH، بازده استخراج کاهش اندکی پیدا می کند.

#### تأثیر متقابل غلظت استخراج کننده و زمان اقامت

تأثیر برهم کنش بین غلظت استخراج کننده و زمان اقامت در pH برابر ۴ در شکل ۸ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۸

#### تأثیر زمان اقامت

زمان اقامت یکی از پارامترهای معمول و مؤثر در سامانه های ریزسیالشی بوده که به راحتی نیز قابل کنترل می باشد. زمان اقامت در میکروکانال ها توسط تنظیم نرخ جریان مختلف در میکروکانال ها کنترل می شود. بدین منظور ابتدا باید حجم فاز آبی درون میکروکانال را محاسبه کرد. حجم فاز آبی درون میکروکانال ( $V_{aq}$ ) طبق رابطه زیر محاسبه می شود [۲۱].

$$V_{aq} = d \times L \times w \quad (16)$$

که در این معادله  $d$  عمق میکروکانال،  $L$  طول میکروکانال و  $w$  عرضی از کانال است که فاز آبی آن را اشغال می کند. سپس میزان دبی حجمی مورد نیاز برای رسیدن به زمان اقامت مورد نظر از رابطه زیر محاسبه می شود [19].

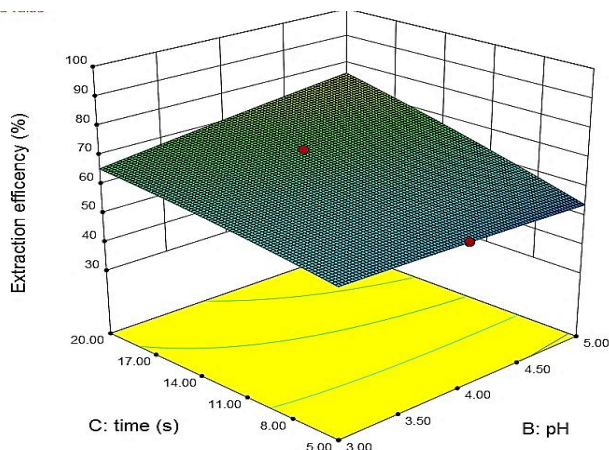
$$Q = \frac{V_{aq}}{t} \quad (17)$$

که در این معادله  $Q$  دبی حجمی و  $t$  زمان اقامت در هر آزمایش می باشد. در این پژوهش ابتدا نرخ جریان فاز آبی با نرخ جریان فاز آلی برابر در نظر گرفته شده است. برای بررسی تأثیر سرعت جریان بر روی استخراج یون مس، زمان اقامت بین ۵ تا ۲۵ ثانیه در نظر گرفته شد. میزان تأثیر زمان اقامت در استخراج یون مس در شکل ۴-۵ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۶ بازده استخراج یون مس با افزایش زمان اقامت، افزایش می یابد. افزایش بازده استخراج با افزایش زمان اقامت را می توان به افزایش زمان تماس دو فاز آبی و آلی در طول میکروکانال و میزان سطح ویژه بالای که در آزمایش ها حاصل می شود، نسبت داد. در زمان اقامت ۲۰ ثانیه و شرایط بهینه سایر پارامترها بازدهی استخراج یون مس در سامانه ریزسیالشی برابر ۸۸/۶۱٪ به دست آمده است، در حالی که در استخراج سنتی در زمان اقامت ۶۰ ثانیه و شرایط مشابه بازدهی استخراج برابر ۷۵/۳۳٪ به دست آمده است، که این نشان می دهد که میزان سینتیک استخراج یون مس در استخراج سنتی بسیار پایین تر از استخراج در سامانه ریزسیالشی می باشد.

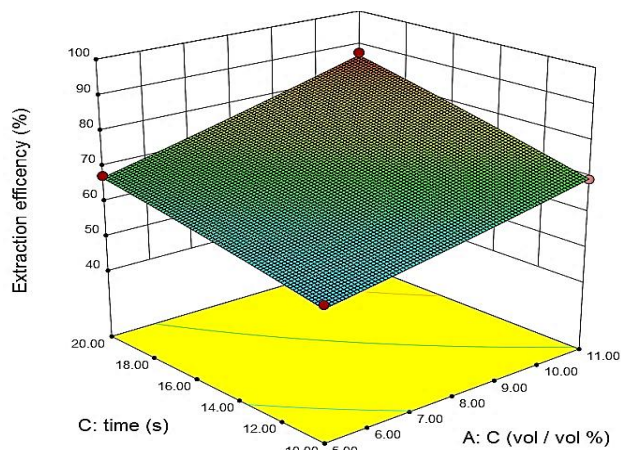
#### تأثیر متقابل پارامترها

پس از بررسی تأثیر هر پارمتر به صورت جداگانه بر بازدهی استخراج یون مس و به دست آوردن مقدار بهینه، به منظور بررسی اثرات متقابل متغیرها، نمودارهای سه بعدی اثر پارامترها بر بازدهی استخراج یون مس با تغییر مقادیر دو پارامتر و ثابت قرار دادن پارامتر دیگر، ترسیم شدند.

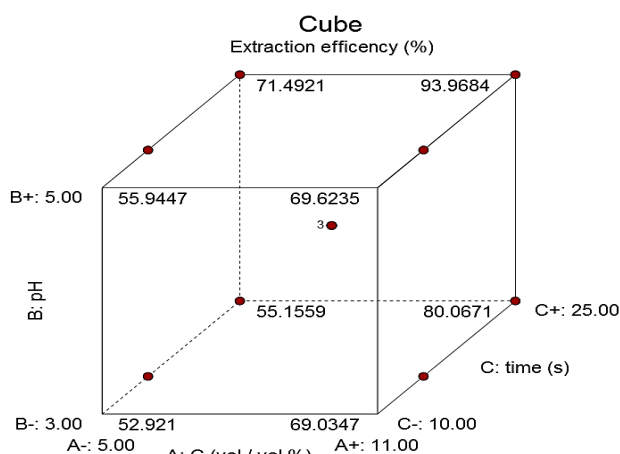




شکل ۹- نمودار سطح پاسخ استخراج یون مس. تأثیر متقابل بین pH و زمان اقامت در غلظت استخراج کننده برابر ۸ درصد حجمی / حجمی.



شکل ۸- نمودار سطح پاسخ استخراج یون مس. تأثیر متقابل بین غلظت استخراج کننده و زمان اقامت در pH برابر ۵.



شکل ۱۰- نمودار مکعبی تأثیر پارامترهای غلظت استخراج کننده، pH فاز خوراک و زمان اقامت بر روی بازدهی استخراج یون مس.

#### تعیین مقدار پارامترها در حالت بهینه

پس از بررسی اثر متغیرهای فرآیند روی استخراج مس در حلال آلی، می‌توان مقدار این متغیرها را در حالت بهینه و با هدف دستیابی به حداکثر بازده به دست آورد. به این منظور از قسمت بهینه‌سازی نرم‌افزار Design Expert استفاده شد که در نتیجه آن شرایط بهینه فرآیند استخراج یون مس شامل ۱۱٪ (حجمی/حجمی) غلظت استخراج کننده، pH برابر ۵ و زمان اقامت برابر ۲۰ ثانیه می‌باشد. با توجه به این مقادیر، درصد استخراج به روش ریزسیالشی برابر ۶۱٪/۸۶ پیش‌بینی می‌شود. پس از انجام فرآیند استخراج در شرایط بهینه مقدار درصد استخراج ۸۸٪/۴۵ در روش ریزسیالشی و ۹۵٪/۲ در روش سنتی حاصل شد که نشان می‌دهد مدل برازش شده از دقت مناسبی برخوردار است. در جدول ۴ مقادیر بهینه پارامترها و درصد استخراج پیش‌بینی شده و آزمایشگاهی به دست آمده، نشان داده شده‌اند.

اثرگذاری غلظت استخراج کننده و زمان اقامت بر بازدهی استخراج یون مس تقریباً به یک اندازه بوده و یا به عبارت دیگر آن‌ها به صورت مستقل بر بازدهی استخراج یون مس تأثیر می‌گذارند. همچنین با افزایش غلظت استخراج کننده و زمان اقامت بازدهی استخراج افزایش یافته است. علاوه بر این در مقادیر پایین زمان اقامت، تغییرات غلظت استخراج کننده تأثیر بیشتری بر بازدهی استخراج نسبت حالتی که غلظت استخراج کننده پایین بوده و زمان اقامت تغییر کرده باشد، دارد.

#### تأثیر متقابل pH فاز خوراک و زمان اقامت

تأثیر برهم کنش بین pH فاز خوراک و زمان اقامت در غلظت استخراج کننده برابر ۱۲٪ (حجمی/حجمی) در شکل ۹ نشان داده شده است. با توجه به شکل اثرگذاری زمان اقامت بر بازدهی استخراج یون مس از تأثیر pH فاز خوراک بیشتر است. همچنین با افزایش pH فاز خوراک و زمان اقامت، بازدهی استخراج افزایش یافته است. علاوه بر این در زمان اقامت پایین، تغییرات pH تأثیر کمتری بر استخراج داشته و با کاهش pH بازده استخراج مقدار کمی کاهش پیدا می‌کند.

#### تأثیر هم‌زمان هر سه پارامتر

تأثیر هم‌زمان هر سه پارامتر غلظت استخراج کننده، pH فاز خوراک و زمان اقامت بر روی بازدهی استخراج یون مس در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همانطور که در این نمودار مکعبی نشان داده شده است با افزایش غلظت استخراج کننده و زمان اقامت، بازدهی استخراج یون مس افزایش یافته است.

جدول ۴- مقادیر بهینه پارامترها و درصد استخراج پیش‌بینی شده و تجربی

واحد	مقدار بهینه	پارامترهای عملیاتی
(vol/vol%)	۱۱	غلظت استخراج‌کننده
	۵	اسیدیته فاز آبی
S	۲۰	زمان اقامت
خطا (%)	تجربی (%)	پیش‌بینی شده (%)
۲/۰۷	۸۸/۴۵	۸۶/۶۱
		بازده استخراج

جدول ۵ - مقایسه بین کارهای انجام شده با کار حاضر.

حل شونده	سامانه		توضیحات			
	مرز مشترک	فاز آبی	تجهیز	جنس	میزان استخراج	منابع
Co + Cu	NN/m-xylene/aq	water	$\psi - \psi$ channels in sequence	glass	۷۸٪	[۲۲]
Cu	detc/cyclohexane/aq	HClO <sub>4</sub>	Y-Y	glass	۸۶٪/۱۵	[۲۳]
Cu	AD100/260 solvent oil/aq	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	T-shaped/s	PMMA	۷۹٪	[۲۴]
Cu	LIX84-IC/Shellsol 2046/aq	silica particles; leach solution from Cu ore	Y-Y/s	glass	۸۴٪/۳۶	[۲۵]
Cu + Fe	DZ988N/Mextral DT100/aq	water, ammonia, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Y-Y	glass	۷۹٪/۲۳	[۱۷]
Cu + Al	8HQ/o-xylene/aq	complex matrix	multiple inlets/outlets	glass	۸۱٪/۲۶	[۲۶]
Cu	MDEHPA	water	Y-Y	glass	٪۸۸/۴۵	کار حاضر

به ترتیب برابر با ۶ cm و ۴۰۰  $\mu\text{m}$  و ۴۰۰  $\mu\text{m}$  مورد بررسی قرار گرفت. میزان اثرگذاری و برهم‌کنش بین پارامترهای عملیاتی بر روی میزان استخراج مس به کمک تحلیل واریانس یا به صورت اختصار ANOVA مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. همچنین یک مدل ریاضی درجه دوم با ضریب اطمینان ۰/۹۷۴ برای پیش‌بینی میزان استخراج یون فلزی از محیط آبی در یک سامانه ریزسیالشی توسعه داده شد و پارامترهای طراحی بهینه‌سازی شدند. با توجه به نتایج به دست آمده، شرایط بهینه برای غلظت استخراج‌کننده، pH فاز خوراک و زمان اقامت به ترتیب برابر (vol/vol) ۱۱٪، ۵ و ۲۰ s تعیین شدند و تحت این شرایط، بازده استخراج برابر ۸۸/۴۵٪ به‌دست‌آمد. نتایج نشان می‌دهند که در تماس فازهای آبی و آلی، جهت جداسازی کامل فازها از یکدیگر، سیال با ویسکوزیته بیشتر، دبی کمتری باید داشته باشد که با آب‌گریز کردن نیمه‌ای از میکروکانال اثرات تا حدودی متفاوت می‌شوند. از این رو به منظور جداسازی کامل فازها و افزایش بازدهی استخراج نسبت دبی‌های فاز آبی و آلی تغییر داده شد که با توجه به نتایج آن در نسبت دبی آلی به آبی (Q<sub>org</sub>/Q<sub>aq</sub>) برابر ۲/۱ بازده بهینه استخراج برابر با ۹۰/۵۲ به‌دست‌آمد. به منظور بررسی عملکرد انتقال جرم در سامانه ریزسیالشی، ضریب کلی انتقال جرم حجمی (K<sub>La</sub>) در شرایط مختلف

مقایسه‌ای بین یافته‌های این مطالعه و ادبیات موضوع در جدول ۵ ارائه شده است و نشان می‌دهد که چگونه کار حاضر به مجموعه دانش موجود در این زمینه کمک می‌کند.

## نتیجه‌گیری

استفاده از تکنیک ریزسیالشی می‌تواند جایگزین مناسبی برای روش‌های سنتی استخراج مایع-مایع باشد؛ چرا که با وجود زمان تماس کوتاه فازها، امکان به‌کارگیری آن‌ها به صورت پیوسته نیز وجود دارد که برای این منظور باید جداسازی فازهای غیرقابل‌امتزاج نیز در کنار دیگر فرایندهای فیزیکی و شیمیایی، درون میکروکانال انجام گیرد. روش‌هایی که برای جداسازی فازها مورد استفاده قرار می‌گیرند غالباً با محدودیت‌هایی روبه‌رو هستند. از طرفی گستره دبی‌های عملیاتی را نیز محدود می‌کنند. روشی که در این پژوهش به منظور جداسازی فازهای غیرقابل‌امتزاج ارائه گردید، برگرفته از مفاهیم ذاتی مقیاس میکرو می‌باشد که با توجه به ساده بودن روش، برای تمامی سامانه‌های ریزسیالشی که خروجی مجزای مربوط به فاز آبی و آلی داشته باشند، قابل اعمال است. در این پژوهش تاثیر پارامترهایی از قبیل غلظت استخراج‌کننده، pH فاز خوراک و زمان اقامت بر بازدهی استخراج یون مس در میکروکانالی با طول، عرض و عمق

این شرایط ناشی از سطح ویژه بالا و میزان استخراج بیشتر فلز مس در زمان اقامت کوتاه‌تر در داخل میکروکانال است.

محاسبه شد. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس دو فاز،  $K_{L,a}$  به صورت غیرخطی کاهش می‌یابد. همچنین ضریب انتقال جرم حجمی در استخراج ناپیوسته نیز در زمان‌های تماس مختلف محاسبه شد. آزمایش‌ها تایید کرد که ضریب انتقال جرم حجمی در سامانه ریزسیالشی به مراتب بالاتر از استخراج ناپیوسته بوده و

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۷/۲۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۱۴

## مراجع

- [1] Irannajad, M., Afzali, Z., Haghghi, H. K., [Solvent Extraction of Copper Using TBP, D2EHPA and MIBK](#). *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, **59**: 605-611 (2018).
- [2] Ciceri, D., Perera, J. M., Stevens, G. W., [The Use of Microfluidic Devices in Solvent Extraction](#). *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **89(6)**: 771-786 (2014).
- [3] Santigosa, E., MasPOCH, S., Payán, M. R., [Liquid Phase Microextraction Integrated into a Microchip Device for the Extraction of Fluoroquinolones from Urine Samples](#). *Microchemical Journal*, **145**: 280-286 (2019).
- [4] Darekar, M., Singh, K. K., Mukhopadhyay, S., Shenoy, K. T., [Liquid-Liquid Two-Phase Flow Patterns in Y-junction Microchannels](#). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **56(42)**: 12215-12226 (2017).
- [5] Maruyama, T., Matsushita, H., Uchida, J. I., Kubota, F., Kamiya, N., Goto, M., [Liquid Membrane Pperations in a Microfluidic Device for Selective Separation of Metal Ions](#). *Analytical chemistry*, **76(15)**: 4495-4500 (2004).
- [6] Yin, C. Y., Nikoloski, A. N., Wang, M., [Microfluidic Solvent Extraction of Platinum and Palladium from a Chloride Leach Solution Using Alamine 336](#). *Minerals Engineering*, **45**: 18-21 (2013).
- [7] Kagawa, T., Ohno, M., Seki, T., Chikama, K., [Online Determination of Copper in Aluminum Alloy by Microchip Solvent Extraction Using Isotope Dilution ICP-MS Method](#). *Talanta*, **79(4)**: 1001-1005 (2009).
- [8] Žnidaršič-Plazl, P., Plazl, I., [Steroid Extraction in a Microchannel System—Mathematical Modelling and Experiments](#). *Lab on a Chip*, **7(7)**: 883-889 (2007).
- [9] Plouffe, P., Roberge, D. M., Macchi, A., [Liquid-Liquid Flow Regimes and Mass Transfer in Various Micro-Reactors](#). *Chemical Engineering Journal*, **300**: 9-19 (2016).
- [10] Kim, H. B., Ueno, K., Chiba, M., Kogi, O., Kitamura, N., [Spatially-Resolved Fluorescence Spectroscopic Study on Liquid/Liquid Extraction Processes in Polymer Microchannels](#). *Analytical sciences*, **16(8)**: 871-876. (2000).
- [11] Imoberdorf, G. E., Vella, G., Sclafani, A., Rizzuti, L., Alfano, O. M., Cassano, A. E., [Radiation Model of a TiO<sub>2</sub>-coated, Quartz Wool, Packed-bed Photocatalytic Reactor](#). *AIChE journal*, **56(4)**: 1030-1044 (2010).

- [12] Feng, J., Chuanhua, L., Jinhui, P., Libo, Z., Shaohua, J., [Solvent Extraction of Cu 2+ with Laminar Flow of Microreactor from Leachant Containing Cu and Fe](#). *Rare Metal Technology* **2015**: 45-52 (2016).
- [13] Xu, C., Xie, T., [Review of Microfluidic Liquid–Liquid Extractors](#). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **56(27)**: 7593-7622.(2017).
- [14] Jalilvand, P., Rahbar-Kelishami, A., Mohammadi, T., Shayesteh, H., [Optimizing of Malachite Green Extraction from Aqueous Solutions using Hydrophilic and Hydrophobic Nanoparticles](#). *Journal of Molecular Liquids*, **308**: 113014. (2020).
- [15] Rahmaniyan, B., Mohammadi, T., Tofighy, M. A., [Development of High Flux PVDF/modified TNTs Membrane with Improved Properties for Desalination by Vacuum Membrane Distillation](#). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9(6)**: 106730 (2021).
- [16] Sarbisheh, F., Norouzbeigi, R., Hemmati, F., Shayesteh, H., [Application of Response Surface Methodology for Modeling and Optimization of Malachite Green Adsorption by Modified Sphagnum Peat Moss as a Low Cost Biosorbent](#). *Desalination and Water Treatment*, **59**: 230-242 (2017).
- [17] Jiang, F., Pei, J., Yin, S., Zhang, L., Peng, J., Ju, S., ... Wang, X., [Solvent Extraction and Stripping of Copper in a YY Type Microchannel Reactor](#). *Minerals Engineering*, **127**: 296-304 (2018).
- [18] Dong, B., Wu, J. H., Wu, J., Zhang, X. P., Zhai, J. J., [Solvent Extraction Process for the Selective Recovery of Copper and Cobalt from Carrollite Leach Solution](#). *Metallurgical Research & Technology*, **116(3)**: 309 (2019).
- [19] Heidari, B. S., Oliaei, E., Shayesteh, H., Davachi, S. M., Hejazi, I., Seyfi, J., ... Rashedi, H., [Simulation of Mechanical Behavior and Optimization of Simulated Injection Molding Process for PLA Based Antibacterial Composite and Nanocomposite Bone Screws using Central Composite Design](#). *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, **65**: 160-176 (2017).
- [20] Abbasi, A., Rahbar-Kelishami, A., Ghasemi, M. J., [Development of a Microfluidic-chip System Based on Parallel Flow for Intensified Gd \(III\) Extraction from Nitrate Media using Cationic Extractant](#). *Journal of Rare Earths*, **36(11)**: 1198-1204 (2018).
- [21] Plouffe, P., Roberge, D. M., Sieber, J., Bittel, M., Macchi, A., [Liquid–Liquid Mass Transfer in a Serpentine Micro-reactor using Various Solvents](#). *Chemical Engineering Journal*, **285**: 605-615 (2016).
- [22] Tokeshi, M., Minagawa, T., Uchiyama, K., Hibara, A., Sato, K., Hisamoto, H., Kitamori, T., [Continuous-flow Chemical Processing on a Microchip by Combining Microunit Operations and a Multiphase Flow Network](#). *Analytical Chemistry*, **74(7)**: 1565-1571 (2002).
- [23] Morita, K., Hagiwara, T., Hirayama, N., Imura, H., [Extraction of Cu \(II\) with Dioclyldithiocarbamate and a Kinetic Study of the Extraction using a Two-phase Microflow System](#). *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, **17**: 209-214 (2010).

- [24] Yang, L., Zhao, Y., Su, Y., Chen, G., [An Experimental Study of Copper Extraction Characteristics in a T-junction Microchannel](#). *Chemical Engineering & Technology*, **36(6)**: 985-992 (2013).
- [25] Priest, C., Zhou, J., Klink, S., Sedev, R., Ralston, J., [Microfluidic Solvent Extraction of Metal Ions and Complexes from Leach Solutions Containing Nanoparticles](#). *Chemical engineering & technology*, **35(7)**: 1312-1319 (2012).
- [26] Kagawa, T., Ohno, M., Seki, T., Chikama, K., [Online Determination of Copper in Aluminum Alloy by Microchip Solvent Extraction using Isotope Dilution ICP-MS Method](#). *Talanta*, **79(4)**: 1001-1005 (2009).