



# Investigation of the Effect of Different Parameters on the Separation of Lead, Arsenic, and Cadmium Ions from Wastewater using Aqueous Two-phase Systems

Mohammad Reza Rahimipour <sup>1\*</sup>, Afshin Hamta <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Professor, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

<sup>2</sup> Assistant Professor, Young Researchers and Elite Club, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

\*Corresponding Author's Email: [m-rahimi@merc.ac.ir](mailto:m-rahimi@merc.ac.ir) (M. R. Rahimipour)

## Paper History:

Received: 2022-07-03  
Revised in revised form: 2022-07-15  
Scientific Accepted: 2022-07-17

## Keywords:

Heavy Metals,  
Refinery Effluent,  
Two-Phase Aqueous System,  
Thermodynamic Modeling

**Abstract** In this study, dextran-based Aqueous Two-Phase Systems (ATPS) were used as the environmentally-friendly systems for extraction of metal ions. To this end, sodium citrate or sodium phosphate was used to create the two-phase region. The temperature, pH, metal ion concentration in wastewater, and amount of extractant were among the factors affecting the extraction efficiency in aqueous two-phase systems that were investigated in this study. For this purpose, the effect of pH on the extraction of lead, arsenic, and cadmium ions was investigated at the pH levels of 7-10, and the experiments were repeated at the temperatures ranging from 5 to 45 degrees Celsius. The laboratory results showed that cadmium and lead ions could be removed up to 100 % in the dextran/sodium phosphate system while the maximum separation of the lead ions was 60 % in the dextran/sodium citrate system. The maximum separation of arsenic ions was found to be 88 %. The UNIQUAC model was used to investigate the thermodynamic equilibrium in the aqueous two-phase systems. According to the obtained results, the proposed model could accurately predict the distribution coefficient of the metal ions in the ATPS. The error rate of the model was approximately 1 %. The proposed model can also be used to predict the distribution coefficient of the metal ions in the ATPS.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.349039.1232>

URL: [https://www.jamt.ir/article\\_153568.html](https://www.jamt.ir/article_153568.html)

## 1. INTRODUCTION

The progressive development of industrial activities leads to an increase in the entry of polluted wastewater into the environment [1]. Among these pollutants that have received a great deal of attention in recent years is heavy metals pollution mainly because these substances have quite high stability and non-biodegradable features in the environment due to their toxic effects [2]. It should also be noted that unlike other organic pollutants, heavy metals tend to accumulate in the human body and other living organisms, hence carcinogenic in nature. Chromium, mercury, lead, nickel, arsenic, cadmium, and cobalt are among the most common pollutants that are usually found in high concentrations in the wastewater of different industries [3].

In this research, a dextran-based aqueous two-phase system was used as an environmentally-friendly system for extraction of metal ions. Sodium citrate or sodium phosphate was used to create the two-phase region. Temperature, pH, metal ion concentration in wastewater, and amount of extractant were among the factors affecting the extraction efficiency in aqueous two-phase systems, which were investigated in this study. For this purpose, the effect of pH on the extraction

of lead, arsenic, and cadmium ions was studied at the pH levels of 7-10, and the experiments were repeated in the temperature range of 5-45 degrees of Celsius [4]. In addition, to investigate the thermodynamic equilibrium in the mentioned aqueous two-phase systems, the UNIQUAC model was employed, and the interaction coefficients of the metal ions in different systems were reported. Finally, the obtained results were compared with the laboratory results. In 2013, a two-phase aqueous system consisting of PEG1500 and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  was used to extract different metal ions. Another study (2000) investigated the effect of temperature on the separation of a specific copper complex. They found that the extraction rate increased upon increasing the temperature probably due to the expansion of the two-phase region and deviation of the operating point from the binodal curve. In other words, with an increase in the temperature and deviation from the two-phase curve, the difference in the physical properties of the two phases would increase. In this regard, if the metal ion tends to be in the upper phase, its tendency will increase, hence more extraction. Conversely, if the heavy metal tends to disperse in the lower phase, less extraction will occur while increasing the temperature.

Please cite this article as: Rahimipour, M. R., Hamta, A., "Investigation of the effect of different parameters on the separation of lead, arsenic, and cadmium ions from wastewater using aqueous two-phase systems", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 12, No. 2, (2023), 29-38. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.349039.1232>).



## 2. MATERIALS AND METHODS

While conducting the experiments, dextran (solid in form and a product of Merck company, Germany) with an average molecular weight of 8000 g/mol was used. Sodium phosphate and sodium citrate (both products of Merck company, Germany) with the purity of 99 % were used. Before use, they were dried completely in an oven at the constant temperature of 115 degrees of Celsius for 24 hours. Additionally, potassium iodide with the purity of 99.5 % from Sinchem, Japan, was used. In this study, nitrate or chloride salts of cadmium, arsenic, and lead metal ions (all produced by Merck company, Germany, were used as the sources of heavy metals. Of note,

double-distilled water was used in all experiments to prepare the solutions.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 shows the extraction rate of each heavy metal investigated in this study in the absence of any extractant. As observed, in the absence of a suitable extractant, the extraction rate was negligible and not satisfactory at all. The reason for the low extraction, as mentioned before, is the weak interaction between the metal ion and polymer. Meanwhile, the interaction between the metal ion and salt anion that leads to a phase formation is relatively strong, thus creating a relatively stable complex.

**Table 1.** Percentage of extraction of heavy metals in the absence of an extractant

Metal ion	Dextran/sodium citrate system	Dextran/sodium phosphate system
$\text{Cd}^{2+}$	16 %	6 %
$\text{As}^{2+}$	8 %	11 %
$\text{Pb}^{2+}$	12 %	9 %

The experimental results of the dextran/sodium citrate system at the temperature of 25 degrees Celsius and pH 9 show that the extraction percentage increases with an increase in the amount of extractant. Although this may seem obvious at first glance, in reality, the stability constant of the complexes plays a significant role in the distribution of the metal ions between the two phases. In other words, if an inappropriate extractant is used, there will be no increase in extraction whatsoever.

The binary interaction parameters in the Ex-UNIQUAC model for the studied systems were fitted using the Rachford-Rice algorithm and the proposed fitting algorithm. In this section, the fitted binary interaction parameters between the components present in each aqueous two-phase system are reported.

## 4. CONCLUSION

In this study, sodium citrate or sodium phosphate salts were used to create aqueous two-phase systems owing to their high solubility in water and strong salting-out effect on dextran. The current research also examined the separation of cadmium, arsenic, and lead metal ions in aqueous two-phase systems as well as the effect of the temperature, amount of extractant, pH, and heavy metal concentration in wastewater on extraction. The modeling results were also reported that included the fitted binary interaction parameters, modeling error, and

model evaluation parameters such as the correlation coefficient and RMSE. Both the model and proposed algorithm used for predicting the extraction behavior of heavy metals in aqueous two-phase systems as well as the distribution coefficients of the metal ions in such systems proved to be suitable and applicable.

## ACKNOWLEDGEMENT

This research has received no external funding.

## REFERENCES

- Hamta, A., Dehghani, M. R., Gholami, M., "Novel experimental data on aqueous two-phase system containing PEG-6000 and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  at  $T = (293.15, 303.15 \text{ and } 313.15) \text{ K}$ ", *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 241, (2017), 144-149. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.149>
- Wen, X., Li, F., Zhao, X., "Removal of nuclides and boron from highly saline radioactive wastewater by direct contact membrane distillation", *Desalination*, Vol 394, (2016), 101-107. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.05.001>
- Zaslavsky, B. Y., "Bioanalytical applications of partitioning in aqueous polymer two-phase systems", *Analytical Chemistry*, Vol. 64, No. 15, (1992), 765-773. <https://doi.org/10.1021/ac00039a718>
- Velho, P., Oliveira, I., Gómez, E., Macedo, E. A., "pH study and partition of riboflavin in an ethyl lactate-based aqueous two-phase system with sodium citrate", *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 67, No. 8, (2022), 1985-1993. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00909>



## مقاله کامل پژوهشی

## بررسی اثر پارامترهای مؤثر بر جداسازی فلزات سنگین سرب، آرسنیک و کادمیم از پساب با استفاده از سیستم‌های دوفازی آبی

محمد رضا رحیمی پور<sup>۱\*</sup>، افشین همتا<sup>۲</sup><sup>۱</sup>استاد، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران<sup>۲</sup>استادیار، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

## تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۴/۱۲

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۰۴/۲۴

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۰۴/۲۶

## کلیدواژه‌ها:

فلزات سنگین،  
پساب پالایشگاهی،  
سیستم های دوفازی آبی،  
مدلسازی ترمودینامیکی

**چکیده** در این پژوهش، سیستم‌های دوفازی آبی بر پایه دکستران، به‌منزله سیستم دوستدار محیط زیست، برای استخراج یون‌های فلزی به‌کار رفته است که در آن از نمک سدیم سیترات یا سدیم فسفات برای ایجاد منطقه دوفازی استفاده شده است. دما، pH، میزان یون فلزی موجود در پساب و میزان استخراج‌کننده از جمله عوامل تأثیرگذار بر استخراج در سیستم‌های دوفازی آبی هستند که در این تحقیق بررسی شده است. بدین‌منظور اثر pH بر استخراج یون‌های فلزی سرب، آرسنیک و کادمیم در سطوح ۷ تا ۱۰ بررسی شده و آزمایش‌ها در دماهای ۵ تا ۴۵ درجه سلسیوس تکرار شده است. نتایج آزمایشگاهی حاکی از آن است که یون‌های فلزی کادمیم و سرب در سیستم دکستران/سدیم فسفات می‌توانند تا ۱۰۰ درصد حذف شوند، ولی یون فلزی آرسنیک حداکثر ۸۸ درصد قابلیت جداسازی دارد. در سیستم دکستران/سدیم سیترات، امکان جداسازی ۱۰۰ درصدی یون‌های فلزی کادمیم و آرسنیک وجود دارد، ولی حداکثر جداسازی سرب ۶۰ درصد خواهد بود. برای بررسی تعادل ترمودینامیکی در سیستم‌های دوفازی آبی، از مدل UNIQUAC استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد که این مدل توانایی مدلسازی سیستم‌های دوفازی آبی حاوی یون‌های فلزی را دارد و میزان خطای آن‌ها از نتایج تجربی حدود ۱ درصد است. خط برازش شده بین ضریب توزیع تجربی و ضریب توزیع به‌دست‌آمده از داده‌های مدلسازی دارای  $R^2$  بالاتر از ۰/۹۹ است. این نتایج توانایی مدل پیشنهادی را برای پیش‌بینی ضریب توزیع یون فلزی در سیستم‌های بررسی شده نشان می‌دهد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.349039.1232> URL: [https://www.jamt.ir/article\\_153568.html](https://www.jamt.ir/article_153568.html)

## ۱- مقدمه

به‌شمار می‌روند. کروم، جیوه، سرب، نیکل، آرسنیک، کادمیم و کبالت جزء رایج‌ترین آلاینده‌هایی هستند که معمولاً در غلظت بالا در فاضلاب صنایع گوناگون یافت می‌شوند [۱]. بنابراین، با توجه به ماهیت خطرناک این‌گونه فلزات و اثرات آن‌ها بر محیط زیست و بدن موجودات زنده و همچنین افزایش حجم این آلاینده‌ها در پساب‌های صنعتی و پالایشگاهی در پی گسترش صنایع، تصفیه پساب‌های صنعتی امری اجتناب‌ناپذیر خواهد بود [۲ و ۳]. در سال‌های اخیر، مطالعات گسترده‌ای درباره روش‌های متعدد حذف فلزات سنگین از

توسعه فعالیت‌های صنعتی سبب افزایش ورود فاضلاب‌های آلوده به محیط زیست می‌شود. این آلودگی‌ها شامل آلودگی ناشی از فلزات سنگین نیز هستند که در سال‌های اخیر توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده است؛ چراکه این مواد، به‌دلیل اثرات سمی، پایداری بسیار زیادی نیز دارند و در محیط زیست، تجزیه‌ناپذیر هستند. همچنین، باید توجه داشت که فلزات سنگین، برخلاف دیگر آلاینده‌های آلی، به تجمع در بدن انسان و موجودات زنده تمایل دارند و از عوامل سرطان‌زا

\*عهده دار مکاتبات: محمد رضا رحیمی پور

نشانی: ایران، کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک، تلفن: ۰۲۶-۳۶۲۸۰۰۴۰، دورنگار: ۰۲۶-۱۸۸۸-۳۶۲۰

پیام‌نگار: [m-rahimi@merc.ac.ir](mailto:m-rahimi@merc.ac.ir)

پساب انجام شده است و روش‌های بسیاری معرفی شده‌اند. هرکدام از این روش‌ها براساس سادگی، انعطاف‌پذیری، قیمت و مشکلات فنی و نگهداری دارای مزایا و معایبی هستند که باید در خصوص استفاده از یکی از روش‌های جداسازی فلزات سنگین از پساب با توجه به شرایط عملیاتی، مسائل اقتصادی و نوع یون فلزی تصمیم گرفته شود [۴ و ۵].

یکی از بارزترین نوآوری‌های سیستم دوفازی آبی (ATPS) در استفاده از آب به جای حلال‌های آلی است؛ چراکه حلال‌های آلی بسیار آتش‌گیر و فرار هستند و عدم استفاده از آن‌ها مزیت محسوب می‌شود. در سال‌های اخیر، کوشش‌هایی برای تعمیم این سیستم به نمک‌ها و پلیمرهای گوناگون انجام شده است [۶].

به‌طورکلی تشکیل سیستم‌های دوفازی آبی شامل دو قسمت تعادل فازی و جداسازی دو فاز است. تعادل در این نوع سیستم‌های جداسازی بسیار سریع رخ می‌دهد، ولی مرحله جداسازی فازی تحت نیروی ثقل بسیار کندتر از سیستم‌های آلی/آبی انجام می‌شود که با توجه به خصوصیات هر فاز بین چند دقیقه تا چند ساعت متغیر است. در این مرحله، معمولاً استفاده از سانتریفیوژ برای تسریع جداسازی دو فاز بسیار رایج است [۱]. اگرچه داده‌های تجربی پژوهش‌های زاسلاوسکی تعادل کامل مایع-مایع سیستم‌های آبی پلیمر/پلیمر را گزارش می‌کنند، درخصوص تعادل در سیستم‌های پلیمر/نمک کمتر مطالعه شده است. در دهه ۱۹۵۰، آلبرستون برای اولین بار سیستم‌های دوفازی پلیمر/نمک را بررسی کرد، اما در آن زمان اصول نظری آن به‌خوبی تبیین نشد [۷ و ۸]. اگرچه سیستم دوفازی آبی مزایای بسیاری دارد، چالش‌های جدیدی پدید می‌آورد، از جمله این‌که تعداد متغیرهای لازم برای توصیف فرایند آن بسیار بیشتر از روش‌های سنتی استخراج آبی/آلی است. انتخاب جرم مولکولی مناسب و نوع پلیمر، نوع و غلظت نمک، pH و دما از جمله عوامل تأثیرگذار بر نتایج آزمایش است [۹ و ۱۰]. با توجه به مزایای سیستم پلیمر/نمک در مقایسه با پلیمر/پلیمر، تحقیقاتی که تاکنون در زمینه استخراج یون‌های فلزی با استفاده از سیستم‌های دوفازی آبی انجام شده متشکل از پلیمر و نمک بوده است. تفاوت زیاد در آب‌گریزی بین دو فاز یکی دیگر از دلایل استفاده از سیستم پلیمر/نمک است [۱۱ و ۱۲]. اگرچه

پلیمرهای بسیار زیادی برای تشکیل سیستم‌های دوفازی آبی استفاده و آزمایش شده‌اند، بیشتر پژوهشگران از پلی‌اتیلن گلیکول برای استخراج یون‌های فلزی استفاده کرده‌اند؛ چراکه پلی‌اتیلن گلیکول، علاوه بر داشتن خصوصیتی همچون غیرسمی بودن، غیرقابل اشتعال و غیرفرار بودن، پلیمری دوستدار محیط‌زیست به‌شمار می‌رود [۱۳ و ۱۴]. اما باید توجه داشت، در صورت عدم استفاده از استخراج‌کننده در سیستم دوفازی آبی، اکثر یون‌های فلزی در فاز سنگین باقی‌مانده و استخراج نمی‌شوند که می‌توان آن را به دو عامل نسبت داد: الف) تشکیل کمپلکس یون فلزی با آنیون نمک مورد استفاده در سیستم و ب) هیدراته شدن یون‌های فلزی. یون‌های فلزی به این دلیل هیدراته می‌شوند که انرژی آزاد گیبس هیدراسیون آن‌ها خیلی منفی است. بنابراین، برای استخراج فلزات سنگین در سیستم‌های دوفازی آبی، بایستی از ماده‌ای استفاده کرد که، علاوه بر جلوگیری از هیدراته شدن یون‌های فلزی، مانع تشکیل کمپلکس با آنیون نمک شود. بدین منظور از استخراج‌کننده‌هایی استفاده می‌شود که با فلزات تشکیل کمپلکس می‌دهند و هم‌زمان انرژی آزاد گیبس هیدراسیون را نیز به صفر نزدیک می‌کنند [۱۵]. در صورت استفاده از استخراج‌کننده مناسب، انتقال یون‌های فلزی به فاز بالا و در نتیجه بازدهی استخراج بیشتر می‌شود. انتقال یون‌های فلزی به فاز بالا را می‌توان نتیجه دو فرایند دانست: ابتدا به دلیل برهم‌کنش آنیون استخراج‌کننده با یون‌های فلزی و تشکیل گونه‌هایی که درجه هیدراسیون آن‌ها کمتر منفی است و سپس به دلیل تشکیل گونه‌هایی با پایداری بیشتر با استفاده از استخراج‌کننده‌ها [۱۶]. تاکنون پژوهشگران بسیاری، در بررسی سیستم‌های دوفازی آبی پلیمر-نمک برای استخراج فلزات سنگین، نوع پلیمر را به‌عنوان عامل اثرگذار در میزان استخراج بررسی و به‌منظور یافتن راهی برای بهبود و بهینه‌سازی فرایند از پلیمرهای گوناگون استفاده کرده‌اند. در سال ۲۰۱۱، دلموس<sup>۱</sup> و همکاران [۱۷] اثر نوع پلیمر بر استخراج آهن، کبالت و نیکل را بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که میزان استخراج نیکل در دو پلیمر L35 (با وزن مولکولی ۱۹۰۰) و پلی‌اتیلن اکسید (با وزن مولکولی ۱۵۰۰) متفاوت است. روی و لاهیری<sup>۲</sup> [۱۸]، در سال ۲۰۰۹، اثر نمک‌های گوناگون بر استخراج نمک‌های جیوه را بررسی کردند. آن‌ها، به‌منظور بررسی اثر نوع نمک بر سیستم‌های

<sup>2</sup>Roy & Lahiri<sup>1</sup>de Lemos

ترمودینامیکی در سیستم‌های دوفازی آبی یادشده از مدل UNIQUAC استفاده و ضرایب برهم‌کنش یون‌های فلزی در سیستم‌های گوناگون گزارش شده است. در انتها نیز، نتایج هرکدام با نتایج آزمایشگاهی مقایسه شده است.

## ۲- روش تحقیق

در انجام آزمایش‌ها از دکستران با متوسط جرم مولکولی ۸۰۰۰ گرم بر مول استفاده شد که به صورت جامد و محصول شرکت مرک آلمان است. سدیم فسفات و سدیم سترات استفاده شده دارای خلوص ۹۹ درصد و ساخت شرکت مرک آلمان است که به مدت ۲۴ ساعت، قبل از استفاده، در دمای ثابت ۱۱۵ درجه سلسیوس در آون کاملاً خشک شد. همچنین، پتاسیم یدید ساخت شرکت Sinchem ژاپن با خلوص ۹۹/۵ درصد استفاده شد. در این پژوهش، نمک نیترات یا کلرید یون‌های فلزی کادمیم، آرسنیک و سرب، تولید شرکت مرک آلمان، به عنوان منابع فلزات سنگین استفاده شدند. شایان ذکر است که در تمام آزمایش‌ها و برای ساخت محلول‌ها از آب دو بار تقطیر استفاده شده است.

منحنی باینودال سیستم‌های مورد بررسی با استفاده از روش تعیین نقطه ابری شدن به دست آمد. برای این کار، ابتدا مقدار مناسبی از پلیمر با استفاده از ترازوی Sartorius مدل GL124 با دقت  $\pm 0.001$  توزین و در آب حل شد تا محلول شفاف غلیظ پلیمری تهیه شود. سپس، این محلول با استفاده از محلول سدیم فسفات یا سدیم سترات تیتراشد که از یک پیپت پاستور برای این کار استفاده شد تا محلول کدر شود. این نقطه یکی از نقاط منحنی باینودال است که با اندازه‌گیری وزن محلول سدیم کربنات اضافه شده به دست می‌آید. سپس، با استفاده از یک پیپت پاستور دیگر، آب قطره‌قطره به محلول اضافه شد تا مجدداً محلول شفاف شود و مجدداً این محلول با محلول سدیم فسفات یا سدیم سترات تیترا شد و این عمل تکرار شد تا دیگر نقاط منحنی باینودال به دست آید. این کار به منظور بالا رفتن دقت آزمایش و همچنین مصرف کمتر مواد شیمیایی انجام شده است. در تمام این مراحل، دمای محلول با استفاده از حمام آب در

دوفازی آبی، سیستم‌های دوفازی آبی متشکل از نمک‌های مختلف را در دما و فشار ثابت تهیه و بررسی کردند. آن‌ها دریافتند که نمک سدیم سولفات در استخراج کادمیم بسیار مؤثرتر از پتاسیم فسفات، سدیم فسفات و سدیم هیدروکسید عمل می‌کند و میزان استخراج در این حالت بالاتر از ۸۰ درصد است. به منظور استخراج یون فلزی، آنیون نمک با یون فلزی واکنش می‌دهد و اغلب کمپلکس ایجاد می‌کند. در نتیجه، می‌توان گفت نوع آنیون نمک مهم‌تر از کاتیون است، ولی می‌توان تأثیر کاتیون را نیز تأمل و بررسی کرد. بالگاریو<sup>۱</sup> و بالگاریو [۱۹]، در سال ۲۰۱۳، از سیستم دوفازی آبی متشکل از PEG1500 و  $(NH_4)_2SO_4$  برای استخراج فلزات گوناگون استفاده کردند. پژوهش فوتنانا<sup>۲</sup> و همکاران [۲۰] جزء معدود پژوهش‌هایی است که اثر دما بر جداسازی کمپلکسی خاص از مس را بررسی کرده است. آن‌ها با بررسی تغییرات دما از ۱۰ تا ۷۰ درجه سلسیوس دریافتند که میزان استخراج با افزایش دما افزایش می‌یابد که ممکن است به علت گسترده شدن منطقه دوفازی و دور شدن نقطه عملیاتی از منحنی باینودال<sup>۳</sup> باشد. به عبارت دیگر، اختلاف خواص فیزیکی دو فاز از یکدیگر با افزایش دما و دور شدن از منحنی دوفازی بیشتر می‌شود. در نتیجه، اگر یون فلزی به فاز بالا تمایل داشته باشد، تمایلش بیشتر و استخراج بیشتری انجام می‌شود. بالعکس، اگر فلز سنگین تمایل به پخش در فاز پایین داشته باشد، با افزایش دما استخراج کمتری انجام می‌شود.

در این مقاله، سیستم‌های دوفازی آبی بر پایه دکستران<sup>۴</sup> به عنوان سیستم دوستدار محیط زیست برای استخراج یون‌های فلزی به کار رفته است که در آن برای ایجاد منطقه دوفازی از نمک سدیم سترات<sup>۵</sup> یا سدیم فسفات استفاده شده است. دما، pH، میزان یون فلزی موجود در پساب و میزان استخراج‌کننده از جمله عوامل تأثیرگذار بر استخراج در سیستم‌های دوفازی آبی هستند که در این مقاله بررسی شده است. بدین منظور، اثر pH بر استخراج یون‌های فلزی سرب، آرسنیک و کادمیم در سطوح ۷ تا ۱۰ بررسی شده است و آزمایش‌ها در دماهای ۵ تا ۴۵ درجه سلسیوس تکرار شده‌اند. همچنین، به منظور بررسی تعادل

<sup>4</sup>Dextran

<sup>5</sup>Sodium Citrate

<sup>6</sup>Titre

<sup>1</sup>Bulgariu

<sup>2</sup>Fontana

<sup>3</sup>Binodal Curve

دمای دلخواه تنظیم شد.

پس از آنکه سیستم به تعادل رسید و هر دو فاز کاملاً شفاف شدند، درست قبل از آنالیز، از هر دو فاز نمونه برداشته و در ظروف جداگانه ذخیره شد. غلظت یون‌های فلزی در هر دو فاز توسط دستگاه جذب اتمی AA7000 شیمادزو اندازه‌گیری شد.

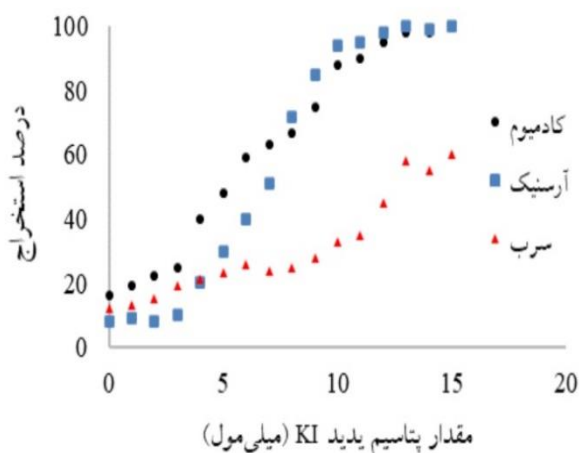
### ۳- نتایج و بحث

جدول (۱) میزان استخراج هریک از فلزات سنگین بررسی شده در این پژوهش را در غیاب هرگونه استخراج‌کننده نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، در صورت عدم استفاده از استخراج‌کننده مناسب، میزان استخراج ناچیز است و به‌هیچ‌وجه رضایت‌بخش نیست. همان‌طور که گفته شد، استخراج پایین به دلیل برهم‌کنش ضعیف بین یون فلزی و پلیمر است، درحالی‌که برهم‌کنش بین یون فلزی و آنیون نمک تشکیل‌دهنده فاز نسبتاً قوی است و کمپلکس نسبتاً پایدار ایجاد می‌کند.

برای به‌دست‌آوردن تعادل بین دو فاز، مخلوط‌های مختلفی از دکستران و هریک از نمک‌های سدیم فسفات یا سدیم سترات تهیه شد و به‌مدت ۲۴ ساعت در حمام آب در دمای ثابت باقی ماند. سپس، غلظت  $Na^+$  در هر فاز با استفاده از دستگاه یون‌سنج دیجیتالی Milwaukee Mi160 اندازه‌گیری شد. درنهایت، غلظت دکستران با استفاده از منحنی فازی به‌دست آمد. به‌دلیل آن‌که اندازه‌گیری‌های حجمی دارای دقت پایینی است، ترکیب درصد مواد براساس درصد وزنی انجام شد. سیستم استخراجی برای هرکدام از یون‌های فلزی به‌صورت ناپیوسته و در لوله آزمایش ۱۵ میلی‌لیتری انجام شد. محلول یون‌های فلزی کادمیم، آرسنیک و سرب با حل کردن مقدار موردنیاز از نمک کلراید یا نیترات این فلزات در آب دو بار تقطیر به‌دست آمد. پس‌از آن، یک میلی‌لیتر از محلول یون فلزی موردنظر با غلظت ۰/۰۲ گرم بر لیتر به سیستم اضافه و تکان داده شد. به‌منظور دستیابی به تعادل ترمودینامیکی و حرارتی، محلول به‌مدت ۲۴ ساعت در حمام آب با دمای ثابت قرار گرفت.

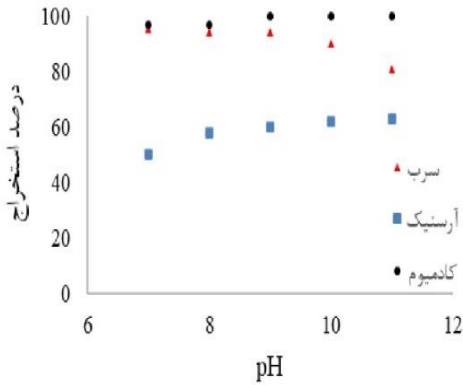
جدول ۱. درصد استخراج فلزات سنگین در غیاب استخراج‌کننده

یون‌های فلزی	سیستم دکستران / سدیم سترات (%)	سیستم دکستران / سدیم فسفات (%)
کادمیم	۱۶	۶
آرسنیک	۸	۱۱
سرب	۱۲	۹



شکل ۱. اثر مقدار یدید (نمک KI) بر میزان استخراج کادمیم، آرسنیک و سرب در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و  $pH = 9$

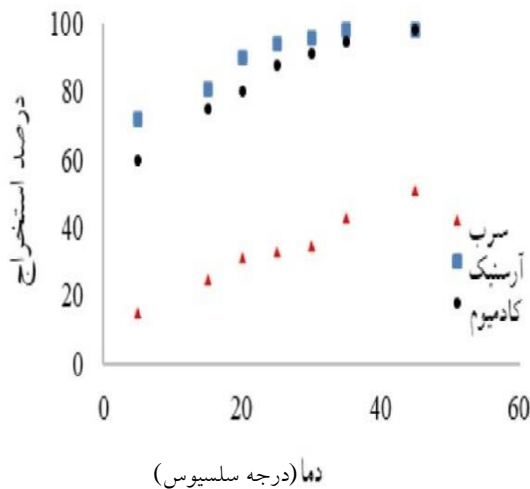
نکته دیگری که می‌توان از جدول فوق به‌دست آورد مربوط به استخراج یون کادمیم است که در مقایسه با دیگر مواد قابل ملاحظه است. این مورد، با توجه به انرژی آزاد گیبس هیدراسیون یون‌های فلزی، قابل توجیه است. نتایج آزمایشگاهی سیستم دکستران/سدیم سترات در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و  $pH = 9$  ارائه‌شده در شکل (۱) نشان می‌دهد که درصد استخراج با افزایش میزان استخراج‌کننده افزایش می‌یابد. اگرچه در نگاه اول ممکن است این مورد بدیهی به نظر برسد، درحقیقت ثابت پایداری کمپلکس‌ها نقش پررنگی در توزیع یون‌های فلزی بین دو فاز ایفا می‌کند. به عبارت دیگر، اگر استخراج‌کننده نامناسبی استفاده شود، به‌هیچ‌وجه استخراج افزایش نخواهد یافت.



شکل ۴. اثر pH محلول استاک نمک بر میزان استخراج کادمیم،

آرسنیک و سرب در سیستم دکستران / سدیم فسفات در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و KI = 10 mmol

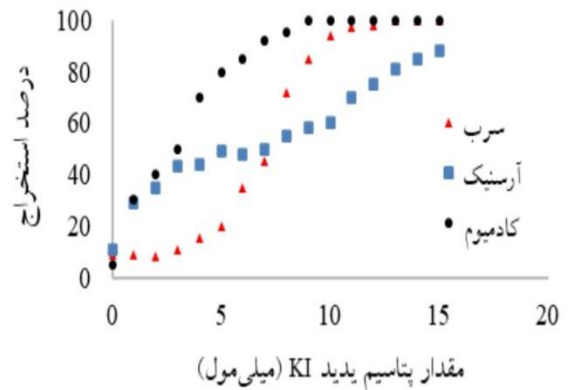
شکل (۵) درصد استخراج کادمیم، آرسنیک و سرب را به صورت تابعی از دما در سیستم دکستران/سدیم سیترات نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، تغییر دما اثر کمی بر استخراج دارد و میزان آن با شیب بسیار ملایم افزایش می‌یابد که این افزایش به دو علت است: اول، پایداری کمپلکس و در نتیجه جداسازی بهتر در دماهای بالاتر و، دوم، گسترده‌تر شدن منحنی فازی به دلیل افزایش دما. شکل (۶) اثر دمای محلول استاک نمک را بر میزان استخراج کادمیم، آرسنیک و سرب در سیستم دکستران/ سدیم فسفات در pH = 9 و KI = 10 mmol نشان می‌دهد که بیشترین اثر بر استخراج کادمیم است و میزان استخراج از ۲۰ درصد به حدود ۸۰ درصد رسیده است.



شکل ۵. اثر دمای محلول استاک نمک بر میزان استخراج کادمیم،

آرسنیک و سرب در سیستم دکستران / سدیم سیترات در pH = 9 و KI = 10 mmol

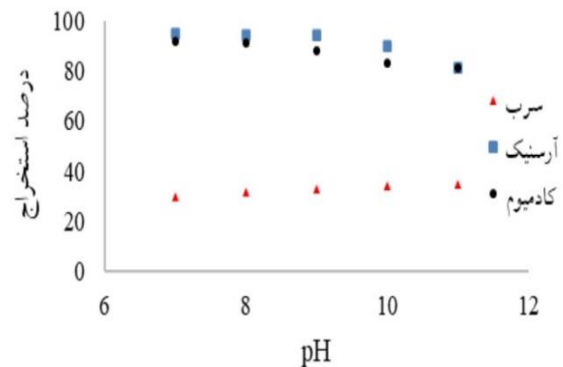
نتایج آزمایشگاهی مربوط به سیستم دکستران/سدیم فسفات در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و pH = 9 در شکل (۲) نشان داده شده است. برای بهبود استخراج فلزات سنگین کادمیم، آرسنیک و سرب، اثر pH محلول نمک بر سیستم دوفازی آبی بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که میزان استخراج کادمیم، آرسنیک و سرب با افزایش مقدار یدید (نمک KI) افزایش می‌یابد، به طوری که میزان استخراج با افزایش غلظت یدید به ۱۰۰ درصد هم می‌رسد.



شکل ۲. اثر مقدار یدید (نمک KI) بر میزان استخراج کادمیم،

آرسنیک و سرب در سیستم دکستران / سدیم فسفات در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و pH = 9

انتظار می‌رود که میزان استخراج، با تغییر pH و درجه هیدراسیون، تغییر قابل ملاحظه‌ای داشته باشد. شکل (۳) و (۴) نشان می‌دهند که اثر pH محلول استاک نمک بر میزان استخراج فلزات سنگین در دو سیستم دکستران/سدیم سیترات و دکستران/سدیم فسفات کم است.



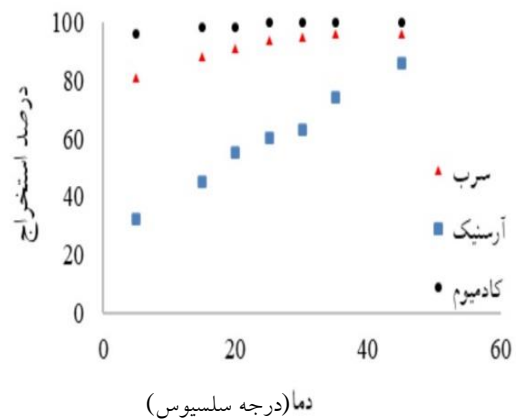
شکل ۳. اثر pH محلول استاک نمک بر میزان استخراج کادمیم،

آرسنیک و سرب در سیستم دکستران / سدیم سیترات در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و KI = 10 mmol

به ترتیب مقادیر پارامترهای برازش شده برای سیستم‌های دوفازی آبی دکستران/سدیم سیترات و دکستران/سدیم فسفات را در حضور یون‌های فلزی متفاوت نشان می‌دهند.

جدول (۴) مقادیر خطا ( $\Delta w \%$ ) را به عنوان شاخصی برای ارزیابی مدل برای سیستم‌های مورد بررسی نشان می‌دهد. همچنین، به منظور بررسی میزان دقت مدل به کاررفته در محاسبه ضریب توزیع یون فلزی در سیستم دوفازی آبی برای سیستم‌های مورد بررسی، مقادیر ضریب همبستگی و RMSE محاسبه شد. مقادیر محاسبه شده در جدول (۴) نشان داده شده است. آنچه از مقایسه ضریب همبستگی و RSME در این جدول حاصل می‌شود این است که مدل پیشنهادی در تمامی سیستم‌ها و برای همه یون‌های فلزی موفق عمل کرده است.

نتایج تجربی ضریب توزیع و نتایج حاصل از مدل‌سازی، برای هر سیستم، در شکل‌های (۷) و (۸) با هم مقایسه شده‌اند. در این نمودارها، مقادیر ضریب توزیع حاصل از مدل‌سازی برای هر سیستم در مقایسه با مقادیر متناظر از داده‌های تجربی رسم شده است.



شکل ۶. اثر دما محلول استاک نمک بر میزان استخراج کادمیم، آرسنیک و سرب در سیستم دکستران / سدیم فسفات در  $\text{pH} = 9$  و  $\text{KI} = 10 \text{ mmol}$

پارامترهای برهم‌کنش دوتایی در مدل Ex-UNIQUAC برای سیستم‌های مورد بررسی با استفاده از الگوریتم Rachford-Rice و به کمک الگوریتم پیشنهادی برازش شد. در این قسمت، پارامترهای دوتایی برازش شده، بین مواد موجود در هر سیستم دوفازی آبی مورد بررسی، گزارش شده است. جدول (۲) و (۳)

جدول ۲. پارامترهای برازش شده مدل Ex-UNIQUAC در سیستم دوفازی آبی دکستران/سدیم سیترات

$a_{ij} [j/\text{mol}]$	Water	Dextran	Citrate	$\text{As}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$
Water		۴۲۵/۲	۶۱۹/۹	۲۸۶/۵	۹۹۱/۶	۴۲۳/۲
Dextran	۴۲۵/۲		۷۹۳/۸	۸۴۵/۵	۸۲۵/۶	۱۳۴/۶
Citrate	۶۱۹/۹	۷۹۳/۸		۲۹۸/۴	-۶۲۴/۵	۹۱۴/۰
$\text{As}^{2+}$	۲۸۶/۵	۸۴۵/۲	۲۹۸/۴			
$\text{Pb}^{2+}$	۹۹۱/۶	۸۲۵/۶	-۶۲۴/۵			
$\text{Cd}^{2+}$	۴۲۳/۲	۱۳۴/۶	۹۱۴/۰			

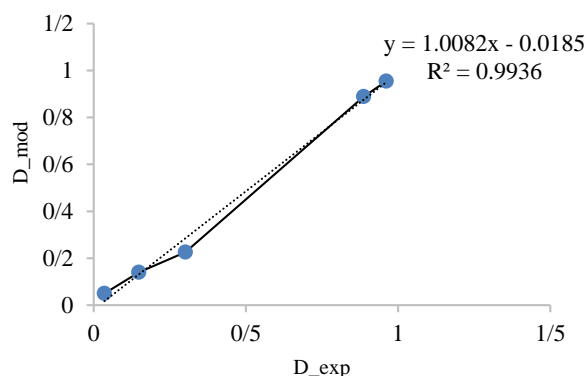
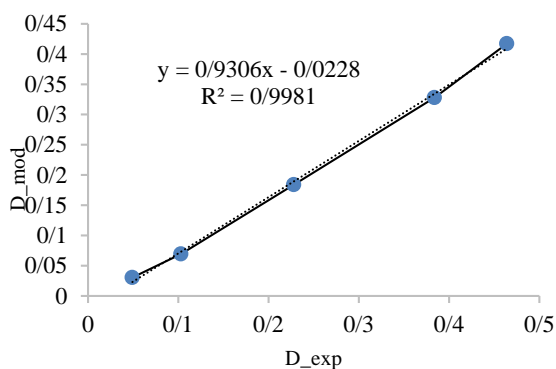
جدول ۳. پارامترهای برازش شده مدل Ex-UNIQUAC در سیستم دوفازی آبی دکستران/سدیم فسفات

$a_{ij} [j/\text{mol}]$	Water	Dextran	Citrate	$\text{As}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$
Water		۵۵۴/۰	۷۲/۸	-۶۳۵/۳	۱۶۳/۵	۸۶۵/۵
Dextran	۵۵۴/۰		۷۴۱/۱	۵۴۹/۲	۱۶۹/۲	۱۵۴۵/۵
Citrate	۷۲/۸	۷۴۱/۱		۴۱۸/۱	۲۱۵/۴	۵۳۳/۴
$\text{As}^{2+}$	-۶۳۵/۳	۵۴۹/۲	۴۱۸/۱			
$\text{Pb}^{2+}$	۱۶۳/۵	۱۶۹/۲	۲۱۵/۴			
$\text{Cd}^{2+}$	۸۶۵/۵	۱۵۴۵/۵	۵۳۳/۴			



جدول ۴. میزان خطای مدل Ex-UNIQUAC برای سیستم‌های دکستران / سدیم سیترات و دکستران / سدیم فسفات

پلیمر	نمک	یون فلزی	$\Delta w \%$	$R^2$	RMSE
دکستران	سدیم سیترات	$AS^{2+}$	۰/۶۸	۰/۹۹۱	۰/۶۲۵
		$Pb^{2+}$	۴/۲۸	۰/۹۰۸	۱/۵۱۳
		$Cd^{2+}$	۳/۰۳	۰/۸۸۸	۲/۰۸۶
دکستران	سدیم فسفات	$AS^{2+}$	۲/۰۲	۰/۹۹۱	۱/۰۷۹
		$Pb^{2+}$	۲/۷۸	۰/۹۱۶۲	۱/۲۱۱۲
		$Cd^{2+}$	۳/۳۴	۰/۹۰۱۴	۱/۵۴۹۹



شکل ۸. مقایسه داده‌های تجربی و محاسبه‌شده (توسط مدل Ex-UNIQUAC) ضریب توزیع یون فلز ( $Pb^{2+}$ ) در سیستم دوفازی آبی دکستران/سدیم سیترات

شکل ۷. مقایسه داده‌های تجربی و محاسبه‌شده (توسط مدل Ex-UNIQUAC) ضریب توزیع یون فلز ( $Pb^{2+}$ ) در سیستم دوفازی آبی دکستران/سدیم فسفات

pH و غلظت فلز سنگین موجود در پساب بر استخراج بررسی شد. نتایج مدل‌سازی شامل پارامترهای برهم‌کنش دوتایی برازش‌شده، خطای مدل‌سازی و همچنین پارامترهای ارزیابی مدل شامل ضریب هم‌بستگی و RMSE بود. تمامی نتایج حاکی از آن است که مدل ذکر شده توانایی مدل‌سازی این سیستم را دارد. مدل به‌کاررفته و الگوریتم پیشنهادی برای پیش‌بینی رفتار استخراجی فلزات سنگین در سیستم‌های دوفازی آبی و همچنین ضریب توزیع یون فلزی در این‌گونه سیستم‌ها مناسب و مورد استفاده است. از این‌رو، می‌توان مدعی شد فرضیات اعمال شده بر سیستم فرضیات درست منطقی و پذیرفته‌شده بوده‌اند.

### ۵- سپاسگزاری

این مقاله هیچ حمایت مالی نداشته است.

همان‌طور که از نمودارهای رسم‌شده مشخص است، خط برازش‌شده بین ضریب توزیع تجربی و ضریب توزیع به‌دست‌آمده از داده‌های مدل‌سازی دارای  $R^2$  بالاتر از ۰/۹۹ است. انطباق تقریبی این خط روی خط  $x = y$  برابری تقریبی داده‌های تجربی و مدل‌سازی را نشان می‌دهد. به عبارت دیگر، توانایی مدل پیشنهادی برای پیش‌بینی ضریب توزیع یون فلزی در سیستم‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد.

### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، برای ایجاد سیستم‌های دوفازی، از نمک‌های سدیم سیترات یا سدیم فسفات استفاده شده است؛ چراکه حلالیت بالایی در آب و اثر خروج نمک قوی بر دکستران دارد. در این مقاله، جداسازی یون‌های فلزی کادمیم، آرسنیک و سرب در سیستم‌های دوفازی آبی و اثر دما، مقدار استخراج‌کننده،

مراجع

12. Yao, T., Li, H., Ren, Y., Feng, M., Hu, Y., Yan, H., Peng, L., "Extraction and recovery of phenolic compounds from aqueous solution by thermo-separating magnetic ionic liquid aqueous two-phase system", *Separation and Purification Technology*, Vol. 282, (2022), 120034. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120034>
13. Chen, Q., Zhang, Y., Chen, H., Liu, J., Liu, J., "Enhancing the sensitivity of DNA and aptamer probes in the dextran/PEG aqueous two-phase system", *Analytical Chemistry*, Vol. 93, No. 24, (2021), 8577-8584. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c01419>
14. Alves, R. O., de Oliveira, R. L., da Silva, O. S., Porto, A. L. F., Porto, C. S., Porto, T. S., "Extractive fermentation for process integration of protease production by *Aspergillus tamarii* Kita UCP1279 and purification by PEG-citrate aqueous two-phase system", *Preparative Biochemistry & Biotechnology*, Vol. 52, No. 1, (2022), 30-37. <https://doi.org/10.1080/10826068.2021.1904257>
15. Rodrigues Barreto, C. L., de Sousa Castro, S., Cardozo de Souza Júnior, E., Veloso, C. M., Alcântara Veríssimo, L. A., Sampaio, V. S., Ferreira Bonomo, R. C., "Liquid-liquid equilibrium data and thermodynamic modeling for aqueous two-phase system peg 1500+ sodium sulfate+ water at different temperatures", *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 64, No. 2, (2019), 810-816. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01113>
16. Zakhodyaeva, Y. A., Rudakov, D. G., Solov'ev, V. O., Voshkin, A. A., Timoshenko, A. V., "Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase system composed of poly (ethylene oxide) 1500 and sodium nitrate", *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 64, No. 3, (2019), 1250-1255. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01138>
17. de Lemos, L. R., da Rocha Patrício, P., Rodrigues, G. D., de Carvalho, R. M. M., da Silva, M. C. H., da Silva, L. H. M., "Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase systems composed of poly (ethylene oxide) 1500 and different electrolytes ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub> and K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>): Experimental and correlation", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 305, No. 1, (2011), 19-24. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.03.001>
18. Roy, K., Lahiri, S., "Extraction of Hg (I), Hg (II) and methylmercury using polyethylene glycol based aqueous biphasic system", *Applied Radiation and Isotopes*, Vol. 67, No. 10, (2009), 1781-1784. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.05.018>
19. Bulgariu, L., Bulgariu, D., "Selective extraction of Hg (II), Cd (II) and Zn (II) ions from aqueous media by a green chemistry procedure using aqueous two-phase systems", *Separation and Purification Technology*, Vol. 118, (2013), 209-216. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.07.007>
20. Fontana, D., Ricci, G., "Poly (ethylene glycol)-based aqueous biphasic systems: effect of temperature on phase equilibria and on partitioning of 1, 10-phenanthroline-copper (II) sulphate complex", *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, Vol. 743, No. 1-2, (2000), 231-234. [https://doi.org/10.1016/S0378-4347\(00\)00179-1](https://doi.org/10.1016/S0378-4347(00)00179-1)
1. Hamta, A., Dehghani, M. R., Gholami, M., "Novel experimental data on aqueous two-phase system containing PEG-6000 and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at T = (293.15, 303.15 and 313.15) K", *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 241, (2017), 144-149. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.149>
2. Wen, X., Li, F., Zhao, X., "Removal of nuclides and boron from highly saline radioactive wastewater by direct contact membrane distillation", *Desalination*, Vol. 394, (2016), 101-107. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.05.001>
3. Ahmad, T., Guria, C., Mandal, A., "Synthesis, characterization and performance studies of mixed-matrix poly (vinyl chloride)-bentonite ultrafiltration membrane for the treatment of saline oily wastewater", *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 116, (2018), 703-717. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.03.033>
4. Sato, T., Takahashi, R., "Competition between the micellization and the liquid-liquid phase separation in amphiphilic block copolymer solutions", *Polymer Journal*, Vol. 49, No. 2, (2017), 273-277. <https://doi.org/10.1038/pj.2016.110>
5. Hino, T., Song, Y., Prausnitz, J. M., "Liquid-liquid equilibria for copolymer mixtures from a perturbed hard-sphere-chain equation of state", *Macromolecules*, Vol. 27, No. 20, (1994), 5681-5690. <https://doi.org/10.1021/ma00098a023>
6. Hamta, A., Mohammadi, A., Dehghani, M. R., Feyzi, F., "Liquid-liquid equilibrium and thermodynamic modeling of aqueous two-phase system containing polypropylene glycol and NaClO<sub>4</sub> at T = (288.15 and 298.15) K", *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 47, No. 1, (2018), 1-25. <https://doi.org/10.1007/s10953-017-0704-x>
7. Zaslavsky, B. Y., *Aqueous Two-Phase Partitioning: Physical Chemistry and Bioanalytical*, (1994). [https://doi.org/10.1016/0014-5793\(95\)90055-1](https://doi.org/10.1016/0014-5793(95)90055-1)
8. Zaslavsky, B. Y., "Bioanalytical applications of partitioning in aqueous polymer two-phase systems", *Analytical Chemistry*, Vol. 64, No. 15, (1992), 765-773. <https://doi.org/10.1021/ac00039a718>
9. Velho, P., Oliveira, I., Gómez, E., Macedo, E. A., "pH study and partition of riboflavin in an ethyl lactate-based aqueous two-phase system with sodium citrate", *Journal of Chemical & Engineering Data*, (2022). <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00909>
10. Iqbal, M., Tao, Y., Xie, S., Zhu, Y., Chen, D., Wang, X., Shabbir, M. A. B., "Aqueous two-phase system (ATPS): An overview and advances in its applications", *Biological Procedures Online*, Vol. 18, No. 1, (2016), 1-18. <https://doi.org/10.1186/s12575-016-0048-8>
11. Jiang, Z., Zhao, S., Yang, M., Song, M., Li, J., Zheng, J., "Structurally stable sustained-release microcapsules stabilized by self-assembly of pectin-chitosan-collagen in aqueous two-phase system", *Food Hydrocolloids*, Vol. 125, (2022), 107413. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107413>