



Kinetics and Thermodynamics of Copper and Zinc Adsorption from Aqueous Solutions Using Leonardite: Response Surface Methodology Modeling

Marziyeh Piri¹ | Ebrahim Sepehr² | Abas Samadi³

1. Corresponding Author, West Azerbaijan Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, Soil and Water Research Department, Education and Extension Organization (AREEO), Urmia, Iran. piri.ma@yahoo.com

2. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran. E-mail: e.sepehr@urmia.ac.ir

3. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran. E-mail: a.samadi@urmia.ac.ir

Article Info

ABSTRACT

Article type: Research Article

Article history:

Received: Feb. 9, 2026

Revised: March. 8, 2026

Accepted: Apr. 22, 2026

Published online: April. 2026

Keywords:

Leonardite,

Zinc,

Kinetics,

Copper,

Box-Behnken design

The adsorption process using low-cost and readily available adsorbents is an effective method for removing heavy metals from contaminated aqueous solutions. In this study, leonardite as organic adsorbent used the adsorption of copper (Cu) and zinc (Zn) from aqueous solutions. The effect of contact time on the adsorption of Cu and Zn by leonardite was investigated. The adsorption capacity for these elements was determined at various time intervals and analyzed using kinetic models. The adsorption data at different temperatures (283, 293, 303, and 313 K) were fitted to the Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin–Radushkevich adsorption isotherm models. To evaluate the effect of independent variables pH, ionic strength, and initial concentration Response Surface Methodology (RSM) based on a Box-Behnken design was employed. The results indicated that adsorption increased with longer contact times and was best described by the pseudo-second-order kinetic model ($R^2 = 0.99$). Furthermore, the Langmuir isotherm provided the best fit for the adsorption data of both Cu and Zn ($R^2 = 0.94-1.00$). The adsorption capacity of Cu was higher than that of Zn, with maximum Langmuir adsorption capacities at 20°C of 13.80 mg g⁻¹ for Zn and 16.23 mg g⁻¹ for Cu. Thermodynamic parameters confirmed that the adsorption process for both metals was spontaneous and endothermic. The most influential parameter on adsorption was the initial metal concentration. Adsorption of Cu and Zn increased with higher initial metal concentration and pH but decreased with increasing ionic strength. Therefore, leonardite can be considered an effective and functional material for adsorbing heavy metals, including Cu and Zn, from contaminated water sources.

Cite this article: Piri, M., Sepehr, E., Samadi, A., (2026) Kinetics and Thermodynamics of Copper and Zinc Adsorption from Aqueous Solutions Using Leonardite: Response Surface Methodology Modeling, *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 57 (2), 449-465. <https://doi.org/10.22059/ijswr.2026.410738.670096>

© The Author(s).

Publisher: University of Tehran Press.

DOI: <https://doi.org/10.22059/ijswr.2026.410738.670096>





EXTENDED ABSTRACT

Introduction

The contamination of water resources by heavy metals, particularly from industrial, mining, and agricultural activities, poses a severe environmental and public health threat. Among these pollutants, copper (Cu) and zinc (Zn) are of significant concern due to their dual nature as essential micronutrients and toxic elements at elevated concentrations. Adsorption using low-cost and readily available adsorbents presents a promising and efficient technique for wastewater remediation. Leonardite, a naturally oxidized form of lignite rich in humic substances, has emerged as a potential cost-effective adsorbent due to its high cation exchange capacity and abundance of functional groups. This study comprehensively investigates the adsorption process of Cu and Zn ions onto leonardite, with the primary objectives of evaluating the kinetics and equilibrium of adsorption and optimizing the process parameters using Response Surface Methodology (RSM).

Methods

Batch adsorption experiments were conducted to assess the effects of contact time (kinetics), initial metal concentration, solution temperature (283, 293, 303, and 313 K), pH, and ionic strength. The leonardite adsorbent was characterized, and its metal uptake capacity was measured. Kinetic data were analyzed using pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich, and power function models. Equilibrium isotherm data were fitted to Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin–Radushkevich models. Thermodynamic parameters (ΔG° , ΔH° , ΔS°) were calculated from temperature-dependent studies. For the optimization of Cu adsorption, a Box-Behnken Design (BBD) under the RSM framework was employed. Three independent variables initial solution pH, ionic strength, and initial metal concentration were varied, and their individual and interactive effects on the adsorption efficiency were statistically modeled and analyzed.

Results

The adsorption capacity for both Cu and Zn increased with contact time, reaching equilibrium. The kinetic data were best described by the pseudo-second-order model ($R^2 > 0.99$), suggesting chemisorption as the rate-limiting step. The equilibrium adsorption isotherm data showed an excellent fit to the Langmuir model (R^2 between 0.94 and 1), indicating monolayer adsorption on a homogeneous surface. The maximum Langmuir adsorption capacity at 20°C was found to be 16.23 mg/g for Cu and 13.80 mg/g for Zn, demonstrating a higher affinity of leonardite for copper ions. Thermodynamic analysis revealed negative ΔG° values (confirming the spontaneity of the process) and positive ΔH° values (indicating an endothermic nature). The RSM analysis confirmed that initial metal concentration and pH had the most significant positive effects on adsorption yield, while increased ionic strength negatively impacted the process due to competitive ion effects. The model derived from BBD effectively predicted the optimal conditions for maximum Cu removal.

Conclusions

Leonardite proves to be an effective, low-cost, and accessible adsorbent for the removal of Cu and Zn ions from contaminated aqueous solutions. The adsorption process is spontaneous, endothermic, and follows pseudo-second-order kinetics and Langmuir isotherm behavior. The successful application of RSM based on a Box-Behnken Design provides a robust statistical framework for optimizing critical operating parameters, thereby enhancing the process efficiency and paving the way for scalable applications. This study recommends leonardite as a sustainable and practical material for the remediation of heavy metal-laden water, particularly in scenarios requiring the selective removal of copper and zinc.

Funding

This article was conducted with the financial and moral support of the Vice Chancellor for Research of Urmia University. Financial support for this research was provided by Urmia University, Faculty of Agriculture in the form of research for the first author's student thesis and also research for other authors.

Author Contributions

“Conceptualization, Marziyeh Piri, and Ebrahim Sepehr; methodology; software, Marziyeh Piri, and Ebrahim Sepehr; validation, Marziyeh Piri; formal analysis, Marziyeh Piri; investigation, Marziyeh Piri, and Ebrahim Sepehr; resources, Marziyeh Piri; data curation, Marziyeh Piri; writing original draft preparation, Marziyeh Piri; writing review and editing, Marziyeh Piri; funding acquisition, Urmia university. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.”

Declaration of Generative AI and AI-assisted technologies in the writing process

During the preparation of this work the author(s) not used AI-assisted technologies in the writing process.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Urmia University for the financial support for this research project and for equipping the soil chemistry laboratory. The authors would like to thank all participants of the present study.

Ethical considerations

This study was approved by the Ethics Committee of Urmia University for the doctoral dissertation. The authors adhered to the highest standards of academic integrity, strictly avoiding any form of data fabrication, falsification, plagiarism, or research misconduct.

Conflict of interest

The author declares no conflict of interest

مطالعه سنتیک و ترمودینامیک جذب مس و روی از محلول‌های آبی با استفاده از لئوناردیت: مدلسازی با استفاده از روش سطح پاسخ

مرضیه پیری^۱ | ابراهیم سپهر^۲ | عباس صمدی^۳

۱. نویسنده مسئول، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان آذربایجان غربی، بخش تحقیقات خاک و

آب، سازمان آموزش و ترویج کشاورزی، ارومیه، ایران. رایانامه: piri.ma@yahoo.com

۲. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران. رایانامه: e.sepehr@urmia.ac.ir

۳. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران. رایانامه: a.samadi@urmia.ac.ir

چکیده

اطلاعات مقاله

فرایند جذب با استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت و قابل دسترس یکی از روش‌های موثر در حذف عناصر سنگین از محلول‌های آبی آلوده است. در این مطالعه از جاذب آلی لئوناردیت برای ارزیابی میزان جذب عناصر روی و مس از محلول‌های آبی استفاده شده است. برای بررسی تأثیر زمان تماس بر میزان جذب مس و روی بوسیله لئوناردیت میزان جذب این عناصر در زمان‌های مختلف بدست آمد و با مدل‌های سنتیکی مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی تأثیر دما بر میزان جذب عناصر مورد مطالعه داده‌های جذب در دماهای مختلف (۲۸۳، ۲۹۳، ۳۰۳ و ۳۱۳ درجه کلون) بر روی مدل‌های جذب لانگمویر فروندلیچ، تمکین و دویینین-رادوشکویچ برازش داده شدند. برای ارزیابی اثر متغیرهای مستقل pH، قدرت یونی و غلظت اولیه از روش سطح پاسخ بر مبنای مدل باکس بنکن استفاده شد. نتایج نشان داد میزان جذب با افزایش زمان تماس بیشتر شد و در زمان‌های مختلف با مدل شبه درجه دوم برازش بهتری نشان داد (R²=۰/۹۹). (R²بعلاوه مدل لانگمویر برازش بهتری با داده‌های جذب مس و روی داد (R²=۱-۶۰/۹۴). (R²بعلاوه میزان جذب مس بوسیله لئوناردیت بیشتر از روی بدست آمد بطوریکه حداکثر جذب لانگمویر در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد برای روی و مس به ترتیب ۱۳/۸۰ و ۱۶/۲۳ میلی گرم بر گرم بدست آمد. پارامترهای ترمودینامیکی نشان داد که فرایند جذب مس و روی خودبخودی و گرماگیر است. موثرترین پارمتر در میزان جذب غلظت اولیه بوده و میزان جذب مس و روی با افزایش غلظت اولیه فلز و pH افزایش و با افزایش قدرت یونی کاهش یافت. بنابراین می‌توان از لئوناردیت به عنوان یک ماده کاربردی برای جذب فلزات سنگین از جمله مس و روی از منابع آب آلوده استفاده نمود.

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۱۱/۲۰

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۱۲/۱۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۲/۲

تاریخ انتشار: اردیبهشت ۱۴۰۵

واژه‌های کلیدی:

لئوناردیت،

روی،

سنتیک،

مس،

مدل باکس بنکن

استناد: پیری، مرضیه، سپهر، ابراهیم، صمدی، عباس، (۱۴۰۵) مطالعه سنتیک و ترمودینامیک جذب مس و روی از محلول‌های آبی با استفاده از لئوناردیت: مدلسازی با استفاده از روش سطح پاسخ، *مجله تحقیقات آب و خاک ایران*، ۵۷ (۲)، ۴۴۹-۴۶۵.



<https://doi.org/10.22059/ijswr.2026.410738.670096>

© نویسندگان.

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

DOI: <https://doi.org/10.22059/ijswr.2026.410738.670096>

مقدمه

آلودگی منابع آب به فلزات سنگین به ویژه در مناطق تحت تأثیر فعالیت‌های صنعتی، معدنی و کشاورزی یکی از چالش‌های جدی زیست‌محیطی در دهه‌های اخیر به شمار می‌رود (Fekry et al., 2025; Asamoah-Ntow et al., 2025). این آلاینده‌ها به دلیل پایداری شیمیایی بالا، قابلیت تجمع زیستی و اثرات سمی و سرطان‌زایی، تهدیدی جدی برای سلامت انسان و تعادل اکوسیستم‌های آبی محسوب می‌شوند. در این میان، مس (Cu) و روی (Zn) با وجود نقش فیزیولوژیکی مهم خود به عنوان عناصر کم‌مصرف، در غلظت‌های فراتر از آستانه تحمل، به عنوان آلاینده‌های اولویت‌دار مطرح می‌باشند. مس یکی از عناصر ضروری برای گیاهان و حیوانات است که در فرآیندهای آنزیمی، انتقال الکترون و سنتز کلروفیل نقش ایفا می‌کند، اما مقدار زیاد آن برای تمامی موجودات زنده ایجاد سمیت می‌کند. فعالیت بشری مانند معدن کاوی، ذوب فلزات، کاربرد لجن فاضلاب‌های خانگی و صنعتی در زمین‌های کشاورزی، استفاده از مس به عنوان قارچ کش و آفت کش موجب آلوده شدن آب و خاک به فلز مس می‌شود (Xu et al., 2006; Liu et al., 2024). سازمان بهداشت جهانی (WHO) حداکثر غلظت مجاز مس در آب آشامیدنی را کمتر از ۱/۵ میلی‌گرم در لیتر توصیه کرده است (Larous and Meniai, 2012). غلظت‌های بالای این فلز، جمعیت میکروبی اکوسیستم را تحت تأثیر قرار می‌دهد. فلز روی نیز اگرچه یک عنصر ضروری برای موجودات زنده محسوب شده و در غلظت‌های کم به عنوان میکرومغذی عمل می‌نماید، اما در غلظت‌های بالا به عنوان یکی از عناصر آلاینده خطرناک طبقه‌بندی می‌شود. سازمان بهداشت جهانی (WHO) حداکثر غلظت قابل قبول روی را در آب آشامیدنی ۳ میلی‌گرم بر لیتر توصیه کرده است (Arias and Sen, 2009; Joo et al., 2025). تماس طولانی‌مدت با غلظت‌های بالای روی می‌تواند موجب مسمومیت‌های حاد و مزمنی همچون علائم گوارشی (دل‌پیچه، تهوع و اسهال)، اختلالات سیستم عصبی، آسیب به لوزالمعده و حتی افزایش خطر ابتلا به سرطان پوست شود (Veli and Alyuz, 2007). بدلیل بحران آب در جهان و کشور جذب عناصر سنگین از آب‌های آلوده مسأله مهمی در بحث کنترل آلودگی آب و امکان سنجی باز مصرف آن می‌باشد. امروزه تکنولوژی‌های مختلفی برای حذف عناصر آلوده از محیط‌های آبی بکاربرده شده است از جمله روش‌هایی مانند تعویض یون، اسمز معکوس، جذب، ترسیب شیمیایی، انعقاد و شناورسازی الکتریکی، ولی هر کدام از این روش‌های حذف محدودیت‌هایی از نظر فنی و اقتصادی دارند.

پیشینه پژوهش

در میان طیف گسترده‌ی روش‌هایی برای زدودن آلاینده‌های فلزات سنگین از محیط‌های آبی و خاکی، فرآیند جذب سطحی به دلایل متعددی از جمله کارایی بالا، طراحی نسبتاً ساده، هزینه‌های عملیاتی و سرمایه‌گذاری قابل قبول، و قابلیت بالقوه‌ی بازیابی و احیای جاذب، به عنوان یک روش برجسته و مورد توجه در پژوهش‌های علمی و کاربردهای مهندسی محیط‌زیست تثبیت شده است (Khurshid et al., 2022; Alemu et al., 2019). مکانیسم اصلی این فرآیند، تجمع و تثبیت فیزیکوشیمیایی گونه‌های فلزی بر روی سطح یا درون شبکه‌ی یک ماده جامد (جاذب) است که منجر به کاهش غلظت آنها در فاز محلول می‌گردد. در دهه‌های اخیر، تحقیقات متعددی برای شناسایی و بهینه‌سازی جاذب‌های متنوع با هدف بهبود ظرفیت جذب، انتخاب‌پذیری و سرعت فرآیند بوده است. این طیف وسیع از مواد شامل جاذب‌های معدنی مانند کانی‌های رسی اصلاح‌شده یا طبیعی (Yang et al., 2024; Piri and Sepehr 2017) و نانوذرات اکسیدی (Fakhre and Ibrahim, 2026; Iqbal et al., 2022; Wang et al., 2026)، جاذب‌های کربنی پیشرفته، جاذب‌های پلیمری سنتزی یا طبیعی (Kun et al., 2022; Chu et al., 2022)، و همچنین مواد آلی مشتق شده از زیست‌توده (Lindim et al., 2001; 2018)، عامل‌های کلات‌کننده (Kun et al., 2022; Chu et al., 2022)، و همچنین مواد با دارا بودن مکانیسم‌های جذب خاص خود (Paradelo et al., 2015; Li et al., 2024) می‌شود. هر یک از این مواد با دارا بودن مکانیسم‌های جذب خاص خود (مانند تبادل یونی، کمپلکس‌سازی سطحی، جذب شیمیایی، و جذب فیزیکی) تلاش می‌کنند تا چالش‌های موجود در حذف فلزات سنگین را مرتفع سازند. در این میان، کربن فعال به دلیل سطح ویژه بسیار بالا، تخلخل گسترده و قابلیت اصلاح‌پذیری سطحی، به عنوان یک جاذب استاندارد و پرکاربرد شناخته می‌شود. با این حال، هزینه‌های نسبتاً بالای تولید، به ویژه در مقیاس‌های بزرگ تصفیه، محدودیت‌های اقتصادی قابل توجهی ایجاد می‌کند (Dae and Young, 2005; Ávila et al., 2025). این چالش، انگیزه‌ی قوی برای جست‌وجو و توسعه‌ی جاذب‌های جایگزین، کم‌هزینه، در دسترس و با راندمان مطلوب فراهم کرده است. لذا تمایل بکاربردن مواد ارزان قیمت برای جذب عناصر سنگین به طور ویژه افزایش یافته است، مواد جاذبی که به وفور یافت شده و قابل دسترس باشند، و بعلاوه هزینه مراحل آماده‌سازی آن کم باشد (Fagbohun et al., 2025).

در این راستا، رویکرد استفاده از مواد آلی طبیعی به عنوان جاذب‌های پایدار و سازگار با محیط‌زیست، توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده است (Hayes and Swift, 2020; Zhang et al., 2025). به‌ویژه مواد آلی که سرشار از گروه‌های عاملی فعال (مانند کربوکسیل،

فنولیک، هیدروکسیل، آمین و کربونیل) هستند، می‌توانند از طریق برهم‌کنش‌های قوی شیمیایی با یون‌های فلزی، نقش مؤثری در حذف آنها ایفا کنند. لئوناردیت، به عنوان یک ماده آلی طبیعی غنی از اسیدهای هیومیک و فولویک، نمونه‌ای از این دسته جاذب‌هاست. این ماده، محصول فرآیندهای زمین‌شناسی بر روی لیگنیت است و به دلیل دارا بودن تراکم بالای گروه‌های عاملی اکسیژنه (عمدتاً کربوکسیل و فنولیک)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) بالا و سطح ویژه قابل توجه، توانایی بالا در برهم‌کنش با فلزات سنگین از طریق مکانیسم‌هایی همچون کمپلکس‌سازی/کلات‌سازی، تبادل یونی و جذب شیمیایی دارد (Meng et al., 2021). افزون بر این، دسترسی نسبتاً آسان، هزینه پایین و ماهیت طبیعی و غیرسمی، لئوناردیت را به گزینه‌ای جذاب و پایدار برای کاربرد در سیستم‌های تصفیه، به‌خصوص در شرایطی که ملاحظات اقتصادی و محیط‌زیستی حائز اهمیت هستند، تبدیل کرده است (Tlili et al., 2024). بطوریکه اخیراً محققان از لئوناردیت برای جذب برخی عناصر سنگین از محلول‌های آبی از جمله جذب کروم (Arslan et al., 2022)، کادمیم و سرب (Lao et al., 2005)، آرسنیک (Chammui et al., 2014) و کادمیم و روی (Terputtakun et al., 2017) استفاده کردند.

روش سطح پاسخ (RSM) یک ابزار آماری-ریاضی کارآمد برای بهینه‌سازی فرآیندهای شیمیایی است. برخلاف روش‌های قدیمی تک‌عاملی، RSM قادر است تأثیر همزمان چندین متغیر مستقل و اثر متقابل بین آن‌ها را بر پاسخ فرآیند (مانند میزان جذب) تحلیل کند (Khoshraftar et al., 2023). این روش با کاهش چشمگیر تعداد آزمایش‌های مورد نیاز، در وقت و منابع صرفه‌جویی می‌کند. RSM نه تنها شرایط بهینه را مشخص می‌نماید، بلکه یک مدل ریاضی برای پیش‌بینی رفتار سیستم ارائه می‌دهد. در فرآیند جذب، رفتار جذب فلزات سنگین بر روی جاذب‌ها، تابع عواملی مانند غلظت اولیه فلز، قدرت یونی و pH محلول، متغیرهای کلیدی هستند که با استفاده از این روش می‌توان روابط پیچیده بین آن‌ها را مدلسازی و بهینه‌سازی نمود (Bazhar et al., 2025). از آنجا که بررسی و بهینه‌سازی فرآیند جذب، مستلزم شناخت دقیق سنتتیک (سرعت جذب) و ترمودینامیک (بررسی خودبه‌خودی بودن فرآیند) آن است (Din et al., 2024; Ávila et al., 2025). از آنجا که تاکنون مطالعه‌ای برای جذب عناصر مس و روی در محلول‌های آبی جداگانه بوسیله لئوناردیت و مدلسازی جذب این عناصر بوسیله لئوناردیت و ارزیابی مکانیسم جذب این عناصر بوسیله مدل‌های سنتتیک و ایزوترم جذب می‌باشد. بعلاوه با استفاده از روش سطح پاسخ بر مبنای مدل باکس بنکن اثرات متقابل متغیرهای مستقل موثر بر فرآیند جذب شامل قدرت یونی، pH و غلظت اولیه در وضعیت ناپیوسته بررسی و مدلسازی خواهد شد. این بررسی جامع، نه تنها عملکرد لئوناردیت را در حذف مس و روی ارزیابی می‌کند، بلکه بینش عمیق‌تری در مورد مکانیسم‌های حاکم بر برهم‌کنش این فلزات با این جاذب آلی طبیعی ارائه می‌دهد.

روش شناسی پژوهش

لئوناردیت مورد استفاده در این مطالعه از شرکت بیوتار ترکیه تهیه شد. برخی خصوصیات آن از قبیل ظرفیت تبادل کاتیونی به روش اشباع‌سازی با استات سدیم (Tomas, 1982)، مساحت سطح (S) لئوناردیت با استفاده از روش سریز (Al-Degs et al., 2001) تعیین شد. بطوری که بر روی ۱/۵ گرم از آن ۱۰۰ میلی لیتر آب ریخته شد و با استفاده از اسید هیدروکلریک رقیق pH به ۳-۳/۵ رسانده شد، سپس ۳۰ گرم سدیم کلرید اضافه و با آب مقطر به حجم ۱۵۰ میلی لیتر رسانده شد. با سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار برای افزایش pH از ۴ به ۹ تیتراسیون انجام شد و حجم مصرفی سدیم هیدروکسید (v) یادداشت شد و با استفاده از رابطه زیر مساحت سطح لئوناردیت ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) اندازه گیری شد:

$$S = 32V - 25$$

رابطه (۱)

نقطه صفر بار الکتریکی لئوناردیت (pH_{zpc}) نیز به روش افزودن نمک (Mahmood et al., 2011) و درصد ماده آلی به روش والکلی و بلک (Nelson and Summers, 1982) اندازه گیری شدند. بطوریکه ظرفیت تبادل کاتیونی لئوناردیت ۶۷ (cmol/kg)، درصد ماده آلی ۵۴٪، سطح ویژه ۱۷/۵ متر مربع بر گرم، و pH_{zpc} برابر ۴/۳ بدست آمد.

سنتتیک جذب مس و روی

برای ارزیابی سنتتیک جذب جداگانه یون‌های مس (Cu) و روی (Zn) بر روی لئوناردیت مقدار ۰/۱ گرم از آن در لوله‌های آزمایش ریخته و ۲۵ میلی لیتر از محلول‌های مس و روی با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در محلول زمینه ۰/۰۳ مولار نترات سدیم (NaNO_3) با pH

برابر ۶ ریخته شد و در ۱۴ زمان تماس جاذب لئوناردیت با محلول (۰ تا ۶ ساعت)، پس از جداسازی محلول رویی توسط سانتریفیوژ، مقدار مس و روی با استفاده از دستگاه جذب اتمی (Shimadzu 6300 AA) قرائت شد (Piri et al., 2022) و سپس نتایج بر روی معادلات شبه درجه اول، شبه درجه دوم، ایلوویج و تابع توانی برازش داده شد (جدول ۱). برای تهیه محلول مادر ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر روی و مس به ترتیب از نمک سولفات روی و سولفات مس مرک استفاده شد.

جدول ۱. مدل‌های سنتیکی مورد استفاده

پارامترها	معادله	مدل	رابطه
K_1 : ثابت سرعت درجه اول ($g\ mg^{-1}.min^{-1}$)	$\log(qe - qt) = \log qe - \frac{K_1 t}{2.303}$	درجه اول (Lagergren, 1898)	رابطه ۲)
K_2 : ثابت سرعت درجه دوم ($g\ mg^{-1}.min^{-1}$)	$\frac{t}{qt} = \left(\frac{1}{K_2 qe^2}\right) + \left(\frac{t}{qe}\right)$	درجه دوم (Ho and McKay, 1999)	رابطه ۳)
α : ثابت سرعت جذب اولیه ($mg\ g^{-1}.min^{-1}$)، و β : ثابت سرعت جذب ($mg\ g^{-1}$)	$qt = \beta Ln(\alpha\beta) + \beta Lnt$	ایلوویج (Juang and Chen, 1997)	رابطه ۴)
a : ثابت سرعت جذب اولیه ($mg\ g^{-1}.min^{-1}$) b : ثابت سرعت جذب ($mg\ g^{-1}$)	$Lnqt = Lna + bLnt$	دوئابته (Ho and McKay, 2002)	رابطه ۵)

q_e و q_0 به ترتیب مقدار فلز جذب شده در زمان صفر و در زمان t می‌باشد.

ترمودینامیک جذب مس و روی

برای مطالعه تأثیر دما بر میزان جذب روی و مس بطور جداگانه و ارزیابی گرماگیر و یا گرمازا بودن فرایند جذب بوسیله لئوناردیت، آزمایش‌های جذب در ۱۲ سری غلظتی در محدوده ۰ تا ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر در قدرت یونی ثابت ۰/۰۳ مولار نیترات سدیم در pH برابر ۶ در دماهای مختلف (۲۸۳، ۲۹۳، ۳۰۳ و ۳۱۳ درجه کلونین) انجام شد. مقدار ۰/۱ گرم لئوناردیت در لوله سانتریفیوژ ۵۰ میلی لیتری ریخته و به هر یک از لوله‌ها ۲۵ میلی لیتر از محلول‌هایی با سری غلظتی تعیین شده در محلول زمینه نیترات سدیم افزوده شد و به مدت سه ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد تکان داده شد. پس از سانتریفیوژ نمونه‌ها در دور ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه محلول رویی با کاغذ صافی جدا شده و غلظت مس و روی در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. مقدار فلز جذب شده از طریق معادله ۶ محاسبه شد و پارامترهای جذب مس و روی بوسیله لئوناردیت با استفاده از مدل‌های جذب لانگمویر (معادله ۷)، فروندلیچ (معادله ۸)، تمکین (معادله ۹) و دوبینین - رادشکوچ (معادله ۱۱) مورد استفاده قرار گرفت.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) * V}{M} \quad \text{رابطه ۶)}$$

$$q_e = \frac{(KL C_e q_{max})}{(1 + KL C_e)} \quad \text{رابطه ۷)}$$

$$q_e = KFCe^{1/n} \quad \text{رابطه ۸)}$$

$$q_e = \frac{RT}{b} Ln(ACe) \quad \text{رابطه ۹)}$$

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad \text{رابطه ۱۰)}$$

$$\varepsilon = RT Ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad \text{رابطه ۱۱)}$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad \text{رابطه ۱۲)}$$

C_e غلظت تعادلی فلز ($mg\ L^{-1}$)؛ C_i غلظت اولیه فلز ($mg\ L^{-1}$)؛ q_e وزن جذب شونده در واحد وزن جاذب ($mg\ g^{-1}$)؛ K_L ضریب جذب لانگمویر و بیانگر قدرت اتصال فلز به جاذب و q_{max} حداکثر میزان جذب تک لایه‌ای لانگمویر ($mg\ g^{-1}$) و K_F و n ضرایب معادله فروندلیچ که به ترتیب بیانگر ظرفیت جذب و شدت جذب است، $RT/b=B$ و A ضرایب معادله تمکین می‌باشند. در معادله دوبینین - رادشکوچ q_e تعریف قبلی ($mol\ g^{-1}$)، ثابت β : ضریبی است که مربوط به متوسط انرژی آزاد جذب ($mol^2\ J^{-2}$)، q_m : حداکثر ظرفیت جذب، ε : پتانسیل پلانی ($J\ mol^{-1}$) که مقدار آن با استفاده از رابطه ۶ محاسبه می‌شود. R : ثابت گازها ($8.314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)، T : دما (K)، C_e : غلظت تعادلی

(mol L⁻¹)، طبق این مدل تغییرات Lnq_e در مقابل ε² کشیده و براساس شیب خط حاصل از رگرسیون خطی داده‌ها ضریب β قابل تعیین است و بدین ترتیب متوسط انرژی آزاد جذب (E) با کمک رابطه ۱۲ قابل تخمین است (Flores-Cano *et al.*, 2013). پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب فلزات مورد مطالعه بر روی لئوناردیت از رسم منحنی ln(q_e/C_e) در مقابل ۱/T محاسبه می‌گردد (رابطه ۱۳).

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{رابطه ۱۳}$$

R و T تعاریف قبلی، ΔH آنتالپی برحسب کیلوژول بر مول، ΔS آنتروپی جذب بر حسب ژول بر کلونین مول است. شیب خط حاصل، نشان‌دهنده مقدار ΔH و عرض از مبدأ، نشان‌دهنده پارامتر ΔS است. همچنین انرژی آزاد گیبس (ΔG) با استفاده از رابطه ۱۴ بدست می‌آید:

$$\Delta G = -RT \ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) \quad \text{رابطه ۱۴}$$

داده‌های جذب با استفاده از نرم افزار Solver بر معادلات فوق برازش داده شدند و پارامترهای هر یک از معادلات محاسبه شدند، برای رسم نمودارها از نرم افزار Excel استفاده شد. برای ارزیابی برازش بهتر بین مدل‌های جذب از ضریب رگرسیونی (R²) و خطای استاندارد (SE) استفاده شد. هرچه مقدار ضریب (R²) به یک نزدیک‌تر باشد، نشان‌دهنده‌ی برازش بهتر با مدل مورد نظر است و با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد (رابطه ۱۵):

$$R^2 = \frac{\sum(q_{mod} - \overline{q_{exp}})^2}{\sum(q_{mod} - \overline{q_{exp}})^2 + \sum(q_{mod} - q_{exp})^2} \quad \text{رابطه ۱۵}$$

q_{mod} و q_{exp} به ترتیب مقدار عنصر جذب شده (میلی گرم بر گرم) براساس داده‌های حاصل از آزمایش و داده‌های تخمینی حاصل از مدل و q_{exp} نشان‌دهنده‌ی میانگین عنصر جذب شده در آزمایش می‌باشد. خطای استاندارد (SE) مدل‌ها نیز از رابطه‌ی ۱۶ محاسبه شد.

$$SE = \left(\frac{q_{exp} - q_{mod}}{n - 2}\right)^{0.5} \quad \text{رابطه ۱۶}$$

q_{mod} و q_{exp} همان تعاریف قبلی می‌باشند و n تعداد سری غلظتی می‌باشد.

بررسی تأثیر غلظت اولیه، pH و قدرت یونی

برای بررسی تأثیر متغیرهای مستقل بر عملکرد پاسخ (جذب عناصر روی و مس) به وسیله لئوناردیت از روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی باکس بنکن استفاده شد. متغیرهای مستقل شامل غلظت اولیه فلز (A)، pH (B)، قدرت یونی (C) در دو سطح حداقل و حداکثر ۱- و ۱ بودند (جدول ۱). تعداد آزمایشات با استفاده از مدل باکس بنکن با استفاده از رابطه N=2K(K-1)+C تعیین شدند، N تعداد نمونه آزمایش، K تعداد متغیرها و C تعداد نقطه مرکزی می‌باشد. پارامترهای غلظت اولیه فلز در محدوده ۰ تا ۲۰۰ میلی گرم در لیتر، pH در محدوده ۳ تا ۶، قدرت یونی ۰/۰۱ تا ۰/۰۶ مولار قرار گرفتند (جدول ۲).

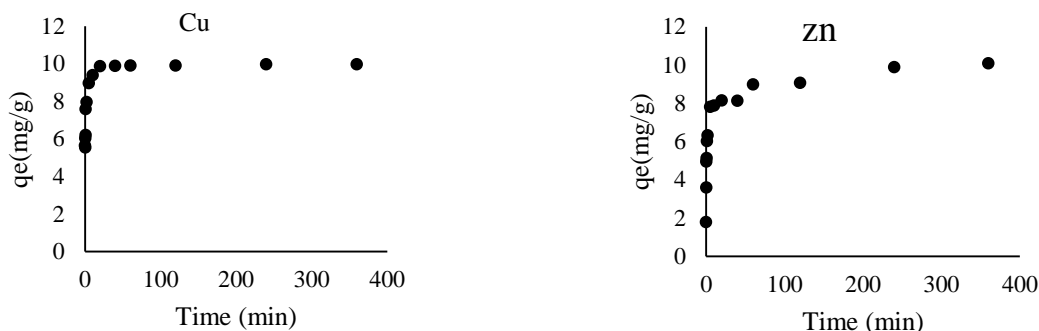
جدول ۲. فاکتورهای مورد بررسی در طراحی آزمایش

سطح کد داده شده		متغیرهای مستقل	
-۱	+۱		
۰	۲۰۰	A	غلظت اولیه (mg L ⁻¹)
۳	۶	B	pH
۰/۰۱	۰/۰۶	C	قدرت یونی (mol L ⁻¹)

مقدار ۰/۱ گرم از لئوناردیت در لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و به هر یک از لوله‌ها ۲۵ میلی‌لیتر محلول با شرایط آزمایش‌های طراحی شده در محلول زمینه نیترات سدیم با قدرت یونی مشخص ریخته و به مدت سه ساعت تکان داده شدند. پس از سانتریفوژ نمونه‌ها، غلظت عنصر باقی مانده در محلول رویی با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. تنظیم pH با استفاده از محلول‌های هیدروکسید سدیم و اسید هیدروکلریک رقیق انجام شد. میزان جذب عناصر از طریق رابطه (۶) در نرم افزار اکسل محاسبه و از نرم افزار Design-Expert 7.0 برای تعیین تعداد آزمایش‌ها و آنالیز داده‌های به دست آمده استفاده شد.

سینتیک جذب روی و مس

نتایج جذب عناصر روی و مس در زمان‌های مختلف بوسیله لئوناردیت در شکل ۱ نشان داده شده است. با افزایش زمان تماس جاذب لئوناردیت میزان جذب هر دو عنصر بوسیله لئوناردیت افزایش پیدا کرد، بطوریکه زمان لازم برای ایجاد تعادل بین فلز جذب شده روی سطح جامد و کسر باقی مانده در محلول برای مس و روی به ترتیب حدود ۲۰ و ۶۰ دقیقه بدست آمد. در شکل ۱ مشاهده می‌شود، حداکثر جذب روی در زمان ۶۰ دقیقه ۸/۹۹ (میلی‌گرم بر گرم) و برای مس در زمان ۱۲۰ دقیقه حداکثر میزان جذب ۹/۸۷ (میلی‌گرم بر گرم) بدست آمد بطوریکه در زمان‌های بیشتر از این، میزان جذب عناصر بوسیله لئوناردیت تقریباً ثابت بود و تغییر قابل توجهی پیدا نکرد.



شکل ۱. تأثیر زمان تماس بر جذب مس و روی بوسیله لئوناردیت

پارامترهای معادله‌های سینتیک مورد مطالعه در جذب روی و مس بوسیله لئوناردیت در جدول ۳ آورده شده است. نتایج برازش مدل‌های سینتیکی نشان داد مدل مرتبه دوم جذب روی و مس بوسیله لئوناردیت را در مقایسه با سایر معادله‌های سینتیکی مورد مطالعه نزدیک‌تر به مقادیر مشاهده شده در طی آزمایش تخمین کرده و دارای ضرایب تعیین بالا ($R^2=0.99$) و خطای استاندارد (SE) پایین است (شکل ۲)، بنابراین این مدل بهتر می‌تواند فرایند جذب فلزات مورد مطالعه بوسیله لئوناردیت را توجیه کند. برازش داده‌های بدست آمده از سینتیک جذب با مدل شبه درجه دوم نشان دهنده این است که احتمالاً فرایند جذب روی و مس بوسیله لئوناردیت، فرایند جذب شیمیایی می‌باشد که در این فرایند جذب از طریق تبادل و با به اشتراک گذاشتن الکترون‌ها بین ماده فلز جذب شوند و جاذب انجام می‌گردد (Bullen et al., 2021). برخی محققان در بررسی سینتیک جذب عناصر سرب، روی و کادمیم بر روی کربن فعال از محلول‌های آبی برازش بهتری با مدل شبه درجه دوم را گزارش کردند (Jabłońska et al., 2025).

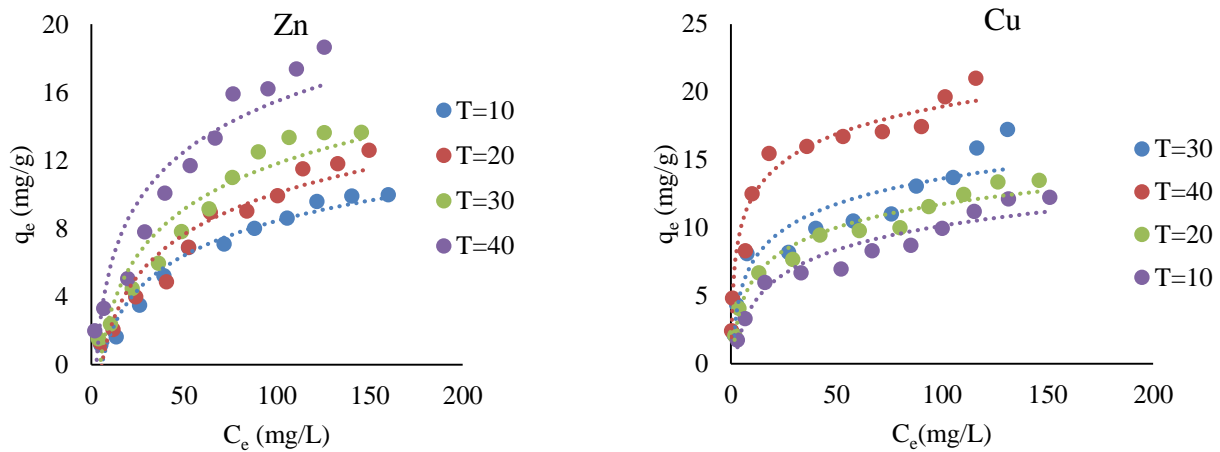
جدول ۳. پارامترهای مدل‌های سینتیک جذب روی و مس بوسیله لئوناردیت

دو نایبته		ایلوویج		شبه درجه دوم		شبه درجه اول		فلز								
SE	R ²	b	a	SE	R ²	q _e (mg/g)	K ₂ (g/mg.min)		q _e (mg/g)	K ₁ (g/mg.min)						
۲/۶۰	۰/۸۳	۰/۰۵	۷/۰۷	۰/۹۱	۰/۸۶	۰/۶۱	۱/۵E+۰/۴	۰/۶۸	۰/۹۹	۹/۷۲	۰/۲۵	۰/۷۴	۰/۹۲	۳/۷۱	۰/۲۲	مس
۲/۷۱	۰/۹۰	۰/۰۵	۵/۵۳	۰/۵۰	۰/۹۶	۰/۷۷	۴/۰E+۰/۲	۰/۴۵	۰/۹۹	۷/۹۶	۰/۰۳	۱/۳۱	۰/۵۷	۳/۳۴	۰/۰۵	روی

تأثیر دما بر جذب روی و مس بوسیله لئوناردیت

نتایج تأثیر دمای واکنش بر میزان جذب روی و مس به وسیله لئوناردیت از محلول‌های آبی در شکل ۲ نشان داده شده است. میزان جذب مس و روی بوسیله لئوناردیت با افزایش دما افزایش یافت (شکل ۲). دمای واکنش نقش تعیین کننده‌ای در فرایند جذب عناصر سنگین دارد، بطوریکه افزایش میزان جذب عناصر مورد مطالعه بوسیله لئوناردیت با افزایش دما بیانگر گرماگیر بودن (اندوترمیک) فرایند جذب روی و مس است. نتایج نشان می‌دهد که مقدار جذب مس در دماهای مورد مطالعه بیشتر از مقدار جذب روی به وسیله لئوناردیت است. بعلاوه همانگونه که مشاهده می‌شود همدماهای جذب عناصر مورد مطالعه براساس منحنی Giles و همکاران (۱۹۷۴) در دماهای مورد مطالعه از نوع C شکل می‌باشند، در این حالت با افزایش غلظت فلز مقدار جذب با شیب ثابت افزایش می‌یابد و ماده جذب شونده

بین فاز جامد و فاز محلول توزیع می‌شود (Giles et al., 1974). در بررسی تأثیر دما بر میزان جذب عناصر سرب، روی و کادمیم بوسیله کربن فعال فرایند گرماگیر گزارش شده است (Jabłońska et al., 2025).



شکل ۲. تأثیر دما بر میزان جذب مس و روی به وسیله لئوناردیت

مقدار جذب فلزات مختلف بوسیله یک جاذب یکسان نیست، برخی ویژگی‌ها از جمله وزن اتمی، الکترونگاتیوی، شعاع یونی فلز، ثابت هیدرولیز و نرمی، بر میزان جذب تأثیر گذار بوده و با افزایش این ویژگی‌ها مقدار جذب کاتیونی افزایش می‌یابد (Macena et al., 2025). جذب بیشتر مس می‌تواند بخاطر داشتن شعاع اتمی بزرگ‌تر و در نتیجه شعاع هیدراته کوچک و انرژی هیدراسیون کم، وزن اتمی و الکترونگاتیویته بیشتر در مقایسه با روی باشد (Fan et al., 2021).

داده‌های ایزوترم جذب در دماهای گوناگون با استفاده از مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادشکوویچ مورد ارزیابی قرار گرفت. در میان این مدل‌ها، لانگمویر با داشتن بالاترین ضریب تبیین (۰/۹۴ تا ۱) و خطای استاندارد (SE) پایین، بهترین تطابق را با نتایج آزمایشی داشت. روند کلی برازش مدل‌ها در جدول ۳ ارائه شده است. ضریب q_{max} همدمای لانگمویر، بیان‌کننده بیشترین مقدار جذب تک لایه‌ای در شرایط اشباع کامل سطوح ماده جاذب است. مقدار ضریب q_{max} برای جذب مس و روی به وسیله لئوناردیت با افزایش دما از ۲۸۳ کلوین به ترتیب از ۵۶ به ۶۵ (۰/۱۶) (میلی گرم بر گرم) و ۲۶ به ۲۹ (۰/۱۱) (میلی گرم بر گرم) افزایش یافت. مقادیر ضریب تمایل جذب لانگمویر (KL) با افزایش دما از ۲۸۳ کلوین به ۳۱۳ کلوین برای جذب مس در حضور لئوناردیت از ۰/۰۹ به ۰/۶۹ (لیتر بر میلی گرم) و برای جذب روی ۰/۰۲ به ۰/۰۸ (لیتر بر میلی گرم) افزایش یافت (جدول ۳). Xu و همکاران (۲۰۲۵) در بررسی جذب مس بوسیله ماده آلی سلولز مشاهده کردند که داده‌های جذب برازش بهتری با مدل لانگمویر دارد و فرایند جذب نیز گرماگیر می‌باشد.

در مدل فروندلیچ، پارامترهای KF و n به ترتیب بی‌انگرفتی جذب سطحی و شدت تمایل جاذب به جذب یون‌های فلزی می‌باشند. با افزایش دما از ۲۸۳ به ۳۱۳ کلوین، مقدار KF برای جذب مس از ۱/۴۴ به ۵/۹۸ و برای جذب روی از ۰/۶۸ به ۰/۶۸ (mg⁻¹ kg⁻¹) افزایش پیدا کرد. در مقابل، پارامتر 1/n برای مس از ۰/۴۳ به ۰/۳۶ و برای روی از ۰/۵۴ به ۰/۴۹ کاهش یافت (جدول ۳). این تغییرات حاکی از آن است که افزایش دما، فرآیند جذب هر دو فلز را توسط لئوناردیت تشدید نموده است. مقادیر کمتر از ۱ برای 1/n یا معادل آن n بین ۱ تا ۱۰ نشان‌دهنده یک فرآیند جذب مطلوب و فیزیکی-شیمیایی مناسب است. همچنین، ضرایب مدل تمکین (A و B) نیز با افزایش دما روند صعودی مشابه افزایشی را نشان دادند.

با استفاده از مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ نمی‌توان ماهیت فیزیکی یا شیمیایی فرآیند جذب را تشخیص داد. برای تعیین نوع جذب، از مدل دوبینین-رادشکوویچ بهره گرفته می‌شود (Azadian et al., 2023). بر اساس این مدل، اگر انرژی جذب (E) کمتر از ۸ کیلوژول بر مول باشد، جذب از نوع فیزیکی و ناشی از نیروهای واندروالسی است و اگر در بازه ۸ تا ۱۶ کیلوژول بر مول قرار گیرد، جذب شیمیایی محسوب می‌شود. با توجه به مقادیر محاسبه شده انرژی جذب در این مطالعه، مشخص گردید که مکانیسم جذب یون‌های روی و مس توسط لئوناردیت در محدوده دمایی مورد بررسی، از نوع فیزیکی است.

جدول ۳. پارامترهای مدل‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دوبینین - رادشکویچ در دماهای مختلف مورد مطالعه

Zn				Cu				دما (K) ^o	معادلات
۳۱۳	۳۰۳	۲۹۳	۲۸۳	۳۱۳	۳۰۳	۲۹۳	۲۸۳		
۲۲/۸۶	۱۷/۶۵	۱۶/۲۳	۱۵/۲۶	۱۹/۸۳	۱۵/۳۲	۱۳/۸۴	۱۳/۷۸	q _{max}	لانگمویر
۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۱۵	۰/۰۸	۰/۰۶	۰/۰۳	K _L	
۱	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۹	۰/۹۵	۰/۹۴	۰/۹۴	۰/۹۳	R ²	
۰/۷۸	۰/۵۸	۰/۵۶	۰/۳۹	۰/۷۳	۰/۳۳	۰/۶۵	۰/۲۸	SE	
۱/۶۸	۱/۱۰	۰/۸۴	۰/۶۸	۵/۹۸	۲/۷۰	۲/۴۳	۱/۴۴	K _F	فروندلیچ
۰/۴۹	۰/۵۳	۰/۵۵	۰/۵۴	۰/۲۶	۰/۳۶	۰/۳۵	۰/۴۳	1/n	
۰/۹۸	۰/۹۶	۰/۹۶	۰/۹۶	۰/۹۳	۰/۹۲	۰/۹۸	۰/۹۷	R ²	
۰/۸۵	۰/۸۷	۰/۸۲	۰/۶۵	۱/۵۸	۱/۳۶	۰/۶۰	۰/۶۷	SE	
۳/۹۸	۳/۸۶	۲/۳۸	۲/۳۳	۲/۹۲	۲/۷۰	۲/۶۴	۲/۵۷	A	تمکین
۰/۴۴	۰/۲۴	۰/۶۰	۰/۳۲	۶/۵۲	۱/۵۴	۰/۹۱	۰/۵۲	B	
۰/۹۵	۰/۹۶	۰/۷۴	۰/۸۸	۰/۹۶	۰/۸۸	۰/۹۶	۰/۹۳	R ²	
۱/۶۴	۱/۵۷	۱/۶۳	۱/۰۸	۲/۲۴	۱/۸۶	۰/۹۱	۱/۰۰	SE	
۰/۲۳	۰/۲۲	۰/۲۰	۰/۱۶	۰/۲۹	۰/۲۱	۰/۱۹	۰/۱۷	β	دوبینین-رادشکویچ
۰/۰۵	۰/۰۹	۰/۱۱	۰/۱۱	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۴	q _m	
۳/۲۵	۲/۳۷	۲/۱۸	۲/۱۱	۵/۵۸	۴/۸۲	۴/۲۲	۳/۴۱	E	
۰/۲۳	۰/۲۲	۰/۲۰	۰/۱۶	۰/۹۴	۰/۷۹	۰/۸۹	۰/۸۶	R ²	
۰/۰۶	۰/۰۸	۰/۰۸	۰/۰۷	۰/۱۱	۰/۰۷	۰/۰۶	۰/۰۶	SE	

واحد پارامترها (mg kg⁻¹), K_E(L mol⁻¹), K_F(mg^(1-1/n)L^{1/n}/kg), K_L(L mg⁻¹), q_m(mol g⁻¹), K_E(L mol⁻¹), q_m(mol g⁻¹), K_F(mg^(1-1/n)L^{1/n}/kg), K_L(L mg⁻¹), q_m(mg kg⁻¹)

پارامترهای ترمودینامیک

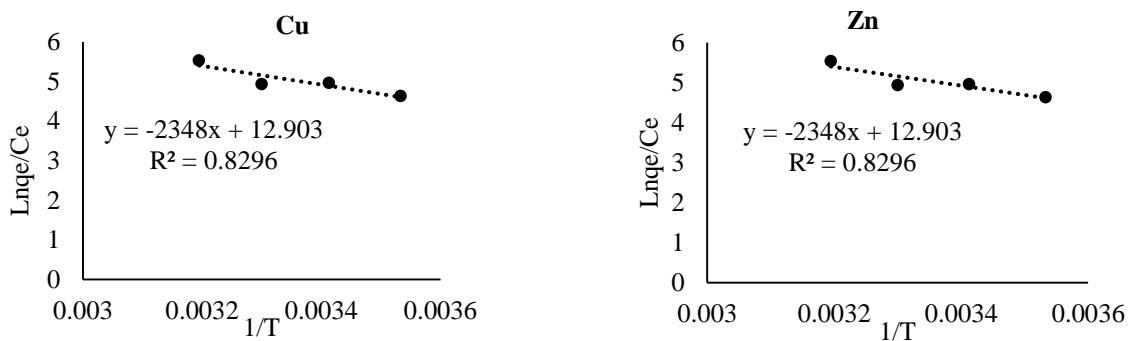
مطالعه‌ی جنبه‌های ترمودینامیکی فرآیند جذب، نقش تعیین‌کننده‌ای در درک عمیق مکانیسم‌های موثر بر جذب و تثبیت فلزات توسط جاذب‌های گوناگون ایفا می‌کند. این قبیل مطالعات، چارچوبی نظری برای تبیین چگونگی و جهت‌دهی واکنش‌های سطحی فراهم ساخته و مبنایی علمی جهت طراحی و بهینه‌سازی شرایط عملیاتی برای حداکثرسازی کارایی جذب ارائه می‌دهد (Canpolat and Altunkaynak, 2024). کمیت‌های ترمودینامیکی، معیارهای کلیدی برای ارزیابی خودبه‌خودی بودن فرآیند، تعیین ماهیت گرمایی (گرمازا یا گرماگیر بودن) برهم‌کنش‌های جذب و سنجش میزان بی‌نظمی در سطح مشترک جاذب-محلول محسوب می‌شوند. در این میان، سه پارامتر بنیادی تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG^o)، تغییرات آنتالپی (ΔH^o) و تغییرات آنتروپی (ΔS^o)، از اهمیت کاربردی ویژه‌ای برخوردارند، تحلیل همزمان این پارامترها ماهیت واکنش جذب را روشن می‌سازد. همانگونه که در جدول ۴ مشاهده می‌شود از آنجا که مقدار ΔG برای جذب کاتیون‌های مس و روی بوسیله لئوناردیت در دماهای مورد مطالعه منفی می‌باشد لذا فرآیند جذب این عناصر خودبخودی می‌باشد. در صورتی که بزرگی مطلق ΔG بین ۲۰- تا صفر باشد بیانگر فرآیند جذب فیزیکی می‌باشد ولی اگر بین ۸۰- تا ۴۰۰- (کیلوژول بر مول) باشد نشان‌دهنده جذب شیمیایی است (Jaycock and Parfitt, 1981). مقدار انرژی آزاد گیبس برای جذب مس و روی بوسیله لئوناردیت در دماهای مورد مطالعه کمتر از ۲۰- (کیلوژول بر مول) است بنابراین فرآیند جذب این کاتیون‌ها بر روی لئوناردیت از نوع فیزیکی است که با نتایج پارامتر انرژی جذب معادله دوبینین-رادشکویچ مطابقت دارد.

مقادیر آنتالپی (ΔH^o) و آنتروپی (ΔS^o) با بهره‌گیری از معادله وانت هوف و ترسیم نمودار رابطه خطی می‌ان Ln (q_e/C_e) و معکوس دمای مطلق 1/T محاسبه گردیدند (شکل ۳). مثبت بودن ΔH^o برای هر دو فرآیند جذب مس و روی بر روی لئوناردیت، ماهیت اندوترمیک (گرماگیر) این واکنش‌ها را تأیید می‌کند (جدول ۴). مطابق با اصل لوشاتلیه، با افزایش دما تعادل به سمت پیشرفت واکنش جذب جابجا شده و در نتیجه ظرفیت حداکثری جذب (q_{max}) افزایش می‌یابد. همچنین، مقادیر مثبت ΔS^o نشان‌دهنده افزایش بی‌نظمی (آنتروپی) در سطح مشترک جامد-مایع طی فرآیند جذب است. این امر می‌تواند ناشی از بازآرایی ساختاری در جاذب‌ها گونه جذب‌شونده بوده و دلالت بر برگشت‌ناپذیری بودن نسبی فرآیند دارد.

جدول ۴. پارامترهای ترمودینامیکی در فرایند جذب مس و روی بوسیله لئوناردیت

فلز	دما	b	ΔG	ΔS	ΔH
Cu	۲۸۳	۲/۸۰	-۱۱	۰/۰۰۲	۰/۴۲
	۲۹۳	۱۳/۰۸	-۱۲		
	۳۰۳	۱۴/۶۰	-۱۳		
	۳۱۳	۲۵/۳۰	-۱۶		
Zn	۲۸۳	۰/۳۰	-۱۱	۰/۰۰۲	۰/۲۹
	۲۹۳	۰/۴۲	-۱۲		
	۳۰۳	۰/۵۷	-۱۳		
	۳۱۳	۰/۷۶	-۱۴		

واحد پارامترها: $b(L\ mg^{-1})$, $\Delta G(KJ\ mol^{-1})$, $\Delta S(KJ\ mol^{-1})$, $\Delta H(KJ\ mol^{-1})$ دما (K)



شکل ۳. منحنی خطی $\ln(q_e/C_e)$ در برابر $1/T$ جذب مس و روی

بررسی تأثیر پارامترهای غلظت اولیه، pH و قدرت یونی

نتایج حاصل از جذب مس و روی به وسیله لئوناردیت با استفاده از طراحی آزمایش مدل باکس بنکن در جدول ۵ آورده شده است. جذب هر یک از فلزات به وسیله لئوناردیت به مدل‌های خطی، برهمکنش‌های دوتایی، درجه دو و درجه سه برای بدست آوردن مدل رگرسیونی مناسب برازش داده شدند که نهایتاً مدل درجه دو با P-value کوچک‌تر از ۰/۰۰۰۱ توسط نرم افزار پیشنهاد شد. مدل‌های نهایی بدست آمده از نتایج آزمایش که ارتباط بین فاکتور پاسخ (جذب) مس و روی و پارامترهای مستقل (pH، قدرت یونی و غلظت) را نشان می‌دهد، به ترتیب در معادلات (۱۷) و (۱۸) مشاهده می‌شود.

$$(Zn) = +8.62 + 5.53 * A + 0.45 * B - 0.44 * C + 0.32 * A * B - 2.86 * A^2 - 0.45 * C^2 \text{ Sorb} \quad \text{رابطه ۱۷}$$

$$(Cu) = +9.78 + 6.37 * A + 0.36 * B - 0.37 * C - 3.21 * A^2 - 0.41 * C^2 \text{ Sorb} \quad \text{رابطه ۱۸}$$

Y پاسخ پیش بینی شده برای جذب مس و روی بوسیله لئوناردیت، پارامترهای A، B، C به ترتیب غلظت اولیه، pH و قدرت یونی می‌باشند. در جدول ۲ نیز محدوده‌ها و سطوح متغیرهای مستقل مربوط به آزمایش نشان داده شده است.

مقدار F-value برابر ۵۹۵ و ۴۳۱ به ترتیب برای جذب مس و روی و مقدار P-value کوچکتر از ۰/۰۰۰۱ برای مدل نشان می‌دهد که مدل‌های رگرسیونی برای شبیه سازی فرایند جذب مس و روی از محلول‌های آبی به وسیله لئوناردیت از لحاظ آماری معنی‌دار می‌باشند (جدول ۷ و جدول ۸). مدل ارائه شده برای سیستم شامل سه ترم اثرات تک جزئی یا خطی (غلظت، pH، قدرت یونی)، سه ترم مربوط به اثرات دو گانه یا برهمکنشی و سه ترم مربوط به اثرات انحنای درجه دوم است، اما همه این پارامترها در مدل در سطح احتمال ۰/۹۵ تأثیر معنی‌دار و مهم نداشته و با حذف برخی از این پارامترهای غیرمعنی‌دار مدل‌های جذب هر یک از فلزات به وسیله لئوناردیت ساده‌تر شده است. مقدار ضریب تعیین (R^2) صحت برازش داده‌ها را با مدل نشان می‌دهد که هرچه قدر این ضریب به یک نزدیک باشد بهتر است، مقدار R^2 برای مس و روی برابر ۰/۹۹ است، نشان می‌دهد که مدل‌ها دارای دقت قابل قبولی است. مقدار پارامتر مجذور مربعات

پیش بینی شده (Pred-R²) برای روی و مس به ترتیب برابر، ۰/۹۸ و ۰/۹۸ و مقدار پارامتر مجذور مربعات فواصل تنظیم شده (Adj-R²) برای هر چهار فلز برابر با ۰/۹۹ است. همچنین پارامتر دقت مناسب نشان دهنده نسبت سیگنال به نویز است که نسبت بزرگتر از ۴ قابل قبول است، که این پارامتر برای روی و مس برابر ۶۶ و ۵۹ می باشد که نشان دهنده مقدار مطلوب دقت است (جدول ۷ و جدول ۸).

جدول ۶. نتایج روش باکس بنکن برای جذب مس و روی به وسیله لئوناردیت

Response (Adsorption) (mg g ⁻¹)		IS	pH	Ci	Run
Zn(II)	Cu(II)	mol L ⁻¹		mg L ⁻¹	
.	.	۰/۰۳	۳	.	۱
۱۰/۷۲	۱۲/۶۱	۰/۰۳	۳	۲۰۰	۲
.	.	۰/۰۳	۶	.	۳
۱۱/۹۸	۱۳/۷۱	۰/۰۳	۶	۲۰۰	۴
.	.	۰/۰۱	۴/۵	.	۵
۱۱/۲۴	۱۲/۶۵	۰/۰۱	۴/۵	۲۰۰	۶
.	.	۰/۰۶	۴/۵	.	۷
۱۰/۳۲	۱۱/۹۴	۰/۰۶	۴/۵	۲۰۰	۸
۸/۰۹	۹/۲۹	۰/۰۱	۳	۱۰۰	۹
۹/۳۶	۱۰/۵۶	۰/۰۱	۶	۱۰۰	۱۰
۶/۸۹	۸/۵۴	۰/۰۶	۳	۱۰۰	۱۱
۷/۹۸	۹/۰۹	۰/۰۶	۶	۱۰۰	۱۲
۸/۷۹	۹/۷۹	۰/۰۳	۴/۵	۱۰۰	۱۳
۸/۹۰	۹/۵۶	۰/۰۳	۴/۵	۱۰۰	۱۴
۸/۶۹	۹/۹۷	۰/۰۳	۴/۵	۱۰۰	۱۵
۸/۶۰	۹/۸۲	۰/۰۳	۴/۵	۱۰۰	۱۶
۸/۴۵	۹/۶۹	۰/۰۳	۴/۵	۱۰۰	۱۷

IS قدرت یونی، Ci غلظت اولیه

جدول ۷. نتایج آنالیز واریانس مدل درجه دو برای جذب مس به وسیله لئوناردیت

P value	F value	Mean square	df	Sum of squares	Source
<۰/۰۰۰۱	۵۹۵/۳۷	۷۴/۲۵	۵	۳۷۱/۲۴	Model
<۰/۰۰۰۱	۲۵۹۹/۸۰	۳۲۴/۲۲	۱	۳۲۴/۲۲	A-Con
۰/۰۱۴۲	۸/۴۸	۱/۰۶	۱	۱/۰۶	B-pH
۰/۰۱۳۶	۸/۶۰	۱/۰۷	۱	۱/۰۷	C-IS
<۰/۰۰۰۱	۳۴۸/۱۱	۴۳/۴۱	۱	۴۳/۴۱	A ²
۰/۰۳۴۸	۵/۷۹	۰/۷۲	۱	۰/۷۲	C ²
		۰/۱۲	۱۱	۱/۳۷	Residual
<۰/۰۰۰۱	۷/۵۷	۰/۱۸	۷	۱/۲۸	Lack of Fit
		۰/۰۲۴	۴	۰/۰۹۶	Pure Error
			۱۶	۳۷۲/۶۱	Cor Total
۰/۹۹۶۳	R ²	۴/۱۲	PRESS	۰/۳۵	Std.Dev
۶۶/۱۳۷	Adeq Precision	۰/۹۸۸۹	Pred-R ²	۰/۹۹۴۶	Adj-R ²

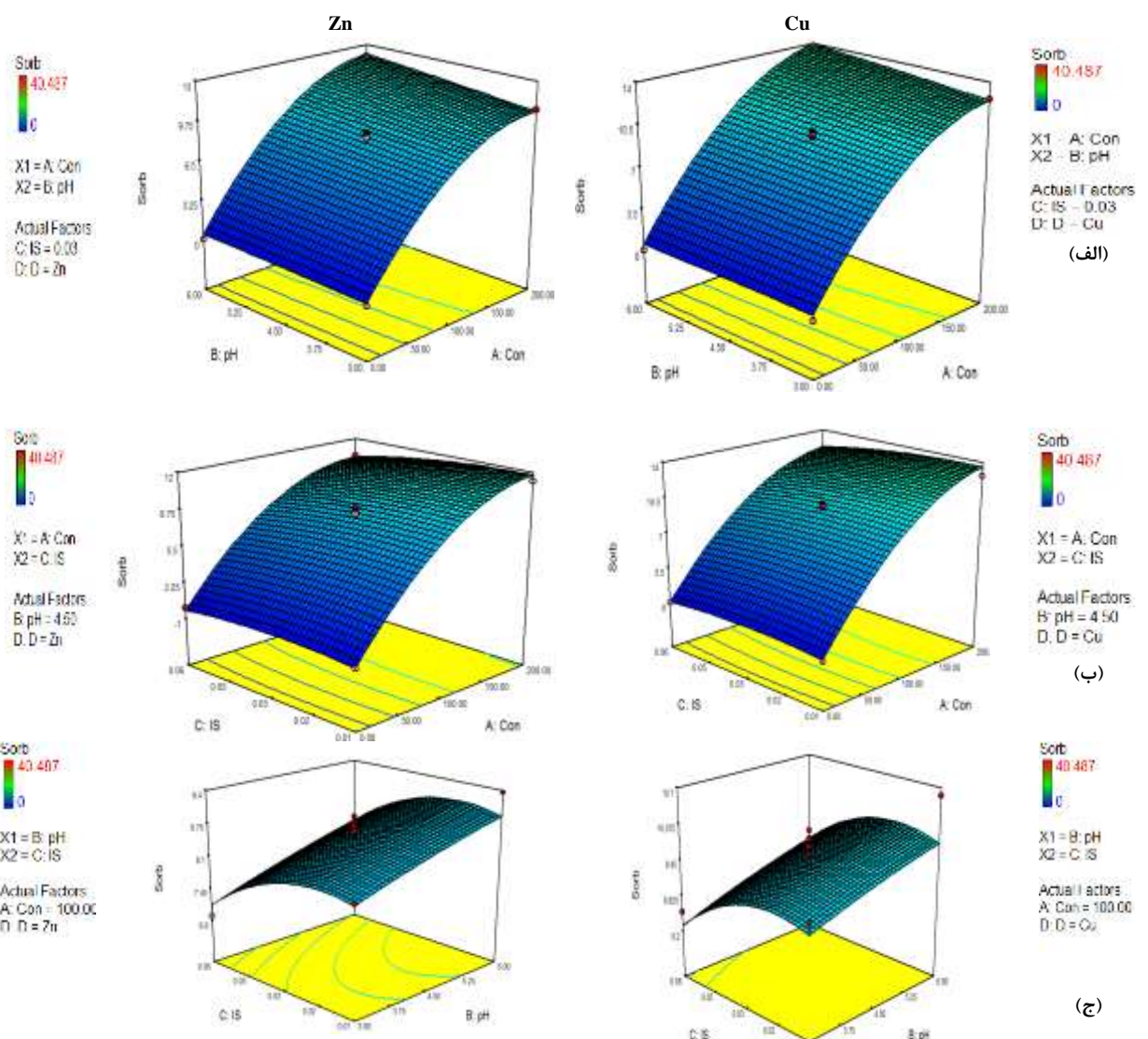
همانگونه که مشاهده می شود برای فلز روی و مس فاکتورهای A، B، C، AB، A² و C² دارای p-value < ۰/۰۵ و پارامترهای تأثیرگذار در جذب این فلزات بوسیله لئوناردیت هستند (جدول ۷ و جدول ۸).

در شکل ۴-الف مشاهده می شود، دو پارامتر pH محلول و غلظت اولیه (con) عناصر به عنوان پارامترهای انتخابی هستند که در محدوده پارامترهای تعریف شده، تأثیر غلظت فلز نسبت به pH محلول بیشتر است و با تغییر غلظت فرایند جذب بیشتر دستخوش تغییرات قرار می گیرد و پارامتر pH تأثیرگذاری نسبی کمتری دارد. با افزایش pH و غلظت میزان جذب هر یک از فلزات مس و روی به وسیله جاذب لئوناردیت بیشتر شد (شکل ۴-الف). شکل ۴ (ب) اثرات متقابل پارامترهای غلظت (con) و قدرت یونی (IS) در pH ثابت برابر ۴/۵ پارامترهای انتخابی هستند که در این نتایج نیز تأثیر گذاری غلظت در میزان جذب این عناصر بوسیله جاذب بیشتر از قدرت یونی است. افزایش قدرت یونی اثر معکوس بر میزان جذب عناصر به وسیله لئوناردیت دارد. اثرات متقابل pH و قدرت یونی (IS) در غلظت ثابت ۱۰۰

میلی گرم بر لیتر در شکل شکل ۴- (ج) نشان داده شده است، تأثیر گذاری نسبی این دو پارامتر در جذب مس و روی بر روی لئوناردیت تقریباً یکسان است که در مدل‌های ارائه شده نیز قابل مشاهده است.

جدول ۸. نتایج آنالیز واریانس مدل درجه دو برای جذب روی به وسیله لئوناردیت

P value	F value	Mean square	df	Sum of squares	Source
<۰/۰۰۰۱	۴۳۱/۵۶	۴۷/۴۷	۶	۲۸۴/۸۱	Model
<۰/۰۰۰۱	۲۲۲۸/۱۴	۲۴۵/۰۸	۱	۲۴۵/۰۸	A-Con
۰/۰۰۳۱	۱۴/۹۲	۱/۶۴	۱	۱/۶۴	B-pH
۰/۰۰۳۹	۱۳/۹۳	۱/۵۳	۱	۱/۵۳	C-IS
۰/۰۸۵۳	۳/۶۴	۰/۴۰	۱	۰/۴۰	AB
<۰/۰۰۰۱	۳۱۴/۲۷	۳۴/۵۷	۱	۳۴/۵۷	A ²
۰/۰۱۸۴	۷/۹۱	۰/۸۷	۱	۰/۸۷	C ²
		۰/۱۱	۱۰	۱/۱۰	Residual
	۵/۵۶	۰/۱۶	۶	۰/۹۸	Lack of Fit
		۰/۰۲۹	۴	۰/۱۲	Pure Error
			۱۶	۲۸۵/۹۱	Cor Total
۰/۹۹۶۲	R ²	۴/۴۷	PRESS	۰/۳۳	Std.Dev
۵۹/۸۲۰	Adeq Precision	۰/۹۸۴۴	Pred-R ²	۰/۹۹۰۲	Adj-R ²



شکل ۴. نمودار سه بعدی جذب روی و مس بوسیله لئوناردیت الف: اثرات متقابل pH و غلظت (Con) در قدرت یونی ثابت 0.03 mol L^{-1} ; ب: اثرات متقابل قدرت یونی (IS) و غلظت (Con) در pH برابر ۴/۵ ج: اثرات متقابل pH و قدرت یونی (IS) در غلظت ثابت 100 mgL^{-1}

براساس مدل‌ها (معادله ۱۷ و ۱۸) افزایش غلظت در شرایط درجه دو رابطه معکوس در میزان جذب فلزات به وسیله جاذب‌ها دارد. در غلظت‌های پایین، به دلیل در دسترس بودن مکان‌های فعال بیشتر روی جاذب، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. اما با افزایش بیش از حد غلظت، این مکان‌ها به سرعت اشباع شده و رقابت بین یون‌ها شدت می‌گیرد، در نتیجه ظرفیت جذب و راندمان حذف کاهش می‌یابد. برخی محققان در پژوهش‌های مرتبط با جذب برخی عناصر سنگین نتایج مشابهی را گزارش کردند (Singanan and Peters, 2013; Renu et al., 2023). بنابراین، غلظت اولیه یک پارامتر کلیدی در فرآیند جذب محسوب می‌شود.

pH محلول یکی از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر بر میزان جذب عناصر است، زیرا بار سطحی جاذب، درجه یونش و شکل شیمیایی یون‌های فلزی را تعیین می‌کند. مطالعات نشان می‌دهد که افزایش pH معمولاً منجر به افزایش میزان جذب می‌شود، دلیل این امر، رقابت شدید یون‌های هیدروژن (H^+) با کاتیون‌های فلزی بر سر جایگاه‌های جذب در pH‌های پایین است که جذب فلزات را کاهش می‌دهد (Piri et al., 2021; Long et al., 2023). با افزایش pH و کاهش غلظت H^+ ، این رقابت کمتر شده و جذب فلزات بهبود می‌یابد. با این حال، در pH‌های بسیار بالا (قلیایی)، یون‌های فلزی تمایل به تشکیل کمپلکس‌های هیدروکسیدی یا حتی رسوب پیدا می‌کنند. این تغییر شکل شیمیایی، تماس مؤثر فلز با سطح جاذب را محدود کرده و می‌تواند باعث کاهش مجدد راندمان جذب شود. بنابراین، تعیین pH بهینه برای هر سیستم جاذب-فلز، عاملی تعیین‌کننده در دستیابی به حداکثر کارایی فرآیند است (Osman et al., 2024). بعلاوه در pH بالای pH_{ZPC} سطح جاذب دارای بار سطحی منفی شده و میزان جذب کاتیون‌ها افزایش می‌یابد و در pH پایین‌تر از pH_{ZPC} بار سطح مثبت شده و میزان جذب کاهش می‌یابد (Pehlivan et al., 2012). لئوناردیت دارای مقادیر زیادی اسید هومیک و فولویک است که گروه‌های عاملی قطبی زیادی از جمله الکل، آلدهید، اسید کربوکسیلیک، کتون و هیدروکسید فنولیک دارند (Olivella et al., 2011). در pH‌های کمتر گروه‌های اکسیدی (هیدوکسیل، کربوکسیل و فنول) در لئوناردیت پروتونه شده و بنابراین گروه‌های عاملی کمتری برای تبادل با کاتیون‌های سنگین خواهد بود. بطوریکه نتایج مشابهی توسط محققان زیادی برای زدودن فلزات سنگین به وسیله مواد مختلف گزارش شده است (Gode and Pehlivan, 2005). قدرت یونی عاملی مهم و تأثیرگذار بر تعادل گونه‌های جذب شده و جاذب در فاز محلول است. به طور کلی با افزایش قدرت یونی محلول میزان جذب فلز کاهش پیدا می‌کند (Sanchez, 1999). با افزایش قدرت یونی از ۰/۰۱ به ۰/۰۶ مولار میزان جذب عناصر به وسیله لئوناردیت از محلول آبی کاهش یافت، که می‌تواند به دلیل رقابت یون‌های الکترولیت با یون‌های فلزی در سایت‌های جذبی و همچنین افزایش غلظت محلول و در نتیجه تشکیل جفت یونی و تشکیل رسوب است. بهینه‌سازی مدل و یافتن مقدار بهینه متغیرها در فرآیند جذب مس و روی بر روی لئوناردیت به وسیله نرم افزار انجام شد. به این منظور در نرم افزار شرایط بهینه‌سازی مربوط به هر متغیر و پاسخ تعیین شد و همه پارامترها در رنج مربوط به طراحی و میزان جذب در حداکثر مقدار تنظیم شد. در این شرایط برای جذب مس و روی به وسیله لئوناردیت مقدار بهینه قدرت یونی به ترتیب ۰/۰۲ و ۰/۰۳ مولار، pH به ترتیب برابر ۶/۰۰ و ۵/۹۶ غلظت به ترتیب ۱۹۹/۰۰ و ۱۸۴/۰۱ میلی‌گرم برلیتر و میزان جذب به ترتیب ۱۳/۳۸ و ۱۲/۰۶ میلی‌گرم بر گرم بدست آمد.

نتیجه‌گیری و پیشنهادات

زمان تعادل جذب مس و روی به وسیله این جاذب به ترتیب در ۶۰ دقیقه و ۱۲۰ دقیقه به دست آمد، داده‌های جذب این دو فلز در زمان‌های مورد مطالعه با مدل سینتیکی شبه درجه دوم برازش بهتری نشان داد. با افزایش دمای واکنش پارامترهای شدت جذب ($1/n$ ، K_L ، K_T و β) و ظرفیت جذب (A ، K_F ، q_{max} و q_m) روند افزایشی برای هر دو کاتیون نشان دادند و مقدار جذب روی در مقایسه با مس به وسیله لئوناردیت کمتر بود بطوریکه حداکثر جذب لانگمویر در دمای ۳۱۳ درجه کلوین برای جذب مس و روی به ترتیب تقریباً ۲۰ و ۲۳ میلی‌گرم بر گرم بدست آمد. مدل لانگمویر ($R^2=0/96-0/99$) در مقایسه به معادله‌های فروندلیچ ($R^2=0/92-0/99$)، تمکین ($0/98$ و $0/91-R^2$)، و دو بینین-رادشکوویچ ($R^2=0/93-0/99$) برازش بهتری با داده‌های جذب در دماهای مختلف نشان داد. با توجه به ثابت‌های ترمودینامیکی (ΔG ، ΔS و ΔH) مشخص شد که فرآیند جذب این عناصر فرایندی گرماگیر می‌باشد و افزایش دما میزان جذب افزایش می‌یابد. بعلاوه منفی بودن انرژی آزاد گیبس، بیانگر این است که جذب یون‌های فلزی مورد مطالعه بروی لئوناردیت عملی خود بخودی و امکان‌پذیر است. بعلاوه مدل‌سازی جذب مس و روی با استفاده از لئوناردیت به روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی باکس بنکن، برای بررسی اثر پارامترهای مستقل pH، غلظت و قدرت یونی با یک مدل درجه دو قابل توضیح است. با توجه به مقدار بالای R^2 ($0/99$) و R^2 متعادل شده ($0/99$) می‌توان گفت مدل‌های بدست آمده برای تحلیل داده‌های جذب مس و روی به وسیله لئوناردیت مناسب می‌باشد. مدل رگرسیون بدست آمده نشان داد غلظت به عنوان مؤثرترین فاکتور تأثیرگذار بر عملکرد پاسخ (جذب) می‌باشند و قدرت یونی اثر

معکوس در جذب مس و روی بوسیله لئوناردیت دارد. نتایج جذب داد که لئوناردیت عنوان جاذب آلی مناسب برای جذب مس و روی از محلول‌های آبی آلوده می‌باشد و لذا پیشنهاد می‌شود جذب رقابتی این عناصر بوسیله لئوناردیت نیز بررسی شود.

ملاحظات اخلاقی

حامی مالی

مقاله حاضر با حمایت مالی و معنوی معاونت پژوهشی دانشگاه ارومیه انجام شد. حمایت مالی از این پژوهش از طرف دانشگاه ارومیه، دانشکده کشاورزی در قالب پژوهانه پایان‌نامه دانشجویی نویسنده اول و همچنین پژوهانه برای سایر نویسندگان انجام شده است.

مشارکت نویسندگان

جمع‌آوری داده‌ها: مرضیه پیری تهیه گزارش پژوهش: مرضیه پیری؛ تحلیل داده‌ها: مرضیه پیری، ابراهیم سپهر مشارکت نویسندگان در مقاله مستخرج از پایان‌نامه تقریباً به شکل زیر باشد: نویسنده اول: دانشجو، تهیه و آماده‌سازی نمونه‌ها، انجام آزمایش و گردآوری داده‌ها، انجام محاسبات، تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها، تحلیل و تفسیر اطلاعات و نتایج، تهیه پیشنویس مقاله، بازبینی نهایی سازی مقاله نویسنده دوم: استاد راهنمای پایان‌نامه، طراحی پژوهش، نظارت بر مراحل انجام پژوهش، بررسی و کنترل نتایج، بازبینی و نهایی‌سازی مقاله نویسنده سوم: استاد راهنمای دوم نظارت بر پژوهش

اعلامیه هوش مصنوعی مولد و فناوری‌های مبتنی بر هوش مصنوعی در فرایند نگارش

در طول آماده‌سازی این اثر، نویسنده (گان) از فناوری‌های مبتنی بر هوش مصنوعی در فرایند نگارش استفاده نکرده‌اند.

بیانیه دسترسی به داده‌ها

۱. داده‌هایی پژوهش حاضر از طریق درخواست از نویسندگان قابل دسترسی است.

سپاسگزاری

از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه ارومیه / دانشکده کشاورزی / گروه علوم خاک به خاطر حمایت مالی / حمایت معنوی / همکاری در اجرای پژوهش حاضر سپاسگزاری می‌شود.

تعارض منافع

بنا بر اظهار نویسندگان این مقاله تعارض منافع ندارد.

REFERENCES

- Alemu, A., Lemma, B., & Gabbiye, N. (2019). Adsorption of chromium (III) from aqueous solution using vesicular basalt rock. *Cogent Environmental Science*, 5(1), 1650416.
- Al-Degs, A., Kharasheh, M.A.M., & Tutunji, M.F. (2001). Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite. *Water Research*, 35, 3724-3728.
- Arias, F., & Sen, T.K. (2009). Removal of Zinc metal ion (Zn^{2+}) from its aqueous solution by kaolin clay mineral: a kinetic and equilibrium study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 348(1-3), 100-108.
- Arslan, H., Eskikaya, O., Bilici, Z., Dizge, N., & Balakrishnan, D. (2022). Comparison of Cr (VI) adsorption and photocatalytic reduction efficiency using leonardite powder. *Chemosphere*, 300, 134492.
- Azadian, M., & Ghanadzadeh Gilani, H. (2023). Adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Zn^{2+} by engineered biochar: Preparation, characterization, and adsorption properties. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 42(4), e14088.
- Asamoah-Ntow, J., Kyei, S.K., Azanu, D., & Kabange, R.S. (2025). Integrated assessment of heavy metal contamination and health risks in irrigation water, soil, and vegetables along the Dankran River, Bekwai Municipality, Ghana. *Chemosphere*, 388, 144690.
- Ávila, F.G., Cabrera-Sumba, J., Valdez-Pilataxi, S., Villalta-Chungata, J., Valdiviezo-Gonzales, L., & Arnedo, C.A. (2025). Removal of heavy metals in industrial wastewater using adsorption technology: Efficiency and influencing factors. *Cleaner Engineering and Technology*, 24, 100879.
- Bai, C., Zhang, H., Luo, Q., Ye, X., Liu, H., Li, Q., Li, J., & Wu, Z. (2023). Boron separation by adsorption and flotation

- with Mg-Al-LDHs and SDBS from aqueous solution. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 4, 34-65.
- Bazhar, K., Fardioui, M., Bensalah, J., Houmia, I., Kaibous, N., & Guedira, T. (2025). Adsorption performance of heavy metals Co^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} contained in aqueous solutions by two types of clay: A kinetic study, mathematical and thermodynamic modelling. *Journal of the Indian Chemical Society*, 102(12), 102241.
- Bullen, J.C., Saleesongsom, S., Gallagher, K., & Weiss, D.J. (2021). A revised pseudo-second-order kinetic model for adsorption, sensitive to changes in adsorbate and adsorbent concentrations. *Langmuir*, 37(10), 3189-3201.
- Canpolat, M., & Altunkaynak, Y. (2024). Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies of adsorption of copper (II) and nickel (II) ions using low-cost treated orange peel from aqueous solutions. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 43(5), e14509.
- Chu, S., Feng, X., Liu, C., Wu, H., & Liu, X. (2023). Advances in Chelating Resins for Adsorption of Heavy Metal Ions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 62(16), 31-52.
- Chammui, Y., Sooksamiti, P., Naksata, W., Thiansem, S., & Arquerpanyo, O. A. (2014). Removal of arsenic from aqueous solution by adsorption on Leonardite. *Chemical Engineering Journal*, 240, 202-210.
- Dae, W.C., & Young, H.K. (2005). Chromium (VI) removal in a semi continuous process of hollow fiber membrane with organic extractants. *Journal of Chemical Engineering*, 22(4), 894-898.
- Din, M.I., Mujahid, A., Bock, U., Khalid, R., & Hussain, Z. (2024). A kinetic and thermodynamic investigation for adsorption of cadmium (ii) ions on the microwave modified sugar cane bagasse. *Desalination and Water Treatment*, 317, 100194.
- Fagbohun, T.R., Okechukwu, V.O., Adelusi, O.A., & Okonkwo, J.O. (2025). Comparative systematic review of low-cost adsorbents for fluoride and heavy metal removal in rural water supplies in South Africa (1 January 2000 – 30 June 2025). *Frontiers in Environmental Science*, 13, 1718081.
- Fakhre, N.A., & Ibrahim, B.M. (2018). The use of new chemically modified cellulose for heavy metal ion adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 343, 324-331.
- Fan, X., Liu, H., Anang, E., & Ren, D. (2021). Effects of Electronegativity and Hydration Energy on the Selective Adsorption of Heavy Metal Ions by Synthetic NaX Zeolite. *Materials*, 14(15), 4066.
- Gode, F., & Pehlivan, E. (2005). Removal of Cr (VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 119(1-3), 175-182.
- Giles, C.H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the adsorption solute isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755-765.
- Hayes, M.H.B., & Swift, R.S. (2020). Vindication of humic substances as a key component of organic matter in soil and water. *Advances in Agronomy*, 163, 1-37.
- Ho, Y.S., & McKay, G. (1999). Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 34(5), 1179-1204.
- Ho, Y.S., & McKay, G. (2002). Application of kinetic models to the sorption of copper (II) on to peat. *Adsorption Science & Technology*, 20(8), 797-815.
- Iqbal, Z., Tanweer, M.S., & Alam, M. (2022). Recent advances in adsorptive removal of wastewater pollutants by chemically modified metal oxides: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 46, 102641.
- Jaycock, M.J., & Parfitt, G.D. (1981). *Chemistry of Interfaces*. Ellis Horwood Ltd.
- Jabłońska, B., Jabłoński, P., & Gęga, J. (2025). Kinetics and thermodynamics of Pb(II), Zn(II), and Cd(II) adsorption from aqueous solutions onto activated biochar obtained from tobacco waste. *Materials*, 18(10), 2324.
- Jaycock, M.J., & Parfitt, G.D. (1981). *Chemistry of Interfaces*. Ellis Horwood Ltd.
- Joo, J.C., Go, H., Shackelford, C.D., Nam, K., Moon, H.S., Choi, J., & Kim, J. (2025). Remediating zinc-contaminated groundwater with calcium polysulfide using model porous media and simulated groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 491, 137840.
- Juang, R.S., & Chen, M.L. (1997). Application of the Elovich equation to the kinetics of metal sorption with solvent-impregnated resins. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(3), 813-820.
- Khoshraftar, Z., Masoumi, H., & Ghaemi, A. (2023). Experimental, response surface methodology (RSM) and mass transfer modeling of heavy metals elimination using dolomite powder as an economical adsorbent. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 7, 100329.
- Khurshid, H., Mustafa, M.R.U., & Isa, M.H. (2022). Adsorption of chromium, copper, lead and mercury ions from aqueous solution using bio and nano adsorbents: a review of recent trends in the application of AC, BC, nZVI, and MXene. *Environmental Research*, 212, 113138.
- Kun, C.C., Yang, L.P., & Chang, M.C. (2022). Adsorption of heavy metal ions by sodium chelating PAN fabrics. *Results in Materials*, 16, 100344.
- Lagergren, S. (1898). Zur theorie der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4), 1-39.
- Larous, S., & Meniai, A.H. (2012). Removal of copper (II) from aqueous solution by agricultural by-products-sawdust. *Energy Procedia*, 18, 915-923.
- Lao, C., Zeledón, Z., Gamisans, X., & Solé, M. (2005). Sorption of Cd (II) and Pb (II) from aqueous solutions by a low-rank coal (leonardite). *Separation and purification technology*, 45(2), 79-85.
- Li, Z., Lu, G., Du, D., & Zhao, D. (2024). Harnessing low-cost adsorbents for removal of heavy metals and metalloids in contaminated water: Progress in the past decade and future perspectives. *Journal of Cleaner Production*, 518,

145845.

- Lindim, C., de Varennes, A., Torres, M.O., & Mota, A.M. (2001). Remediation of sandy soil artificially contaminated with cadmium using a polyacrylate polymer. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 32(9-10), 1567-1574.
- Liu, Z., Sang, J., Zhu, M., Feng, R., & Ding, X. (2024). Prediction and countermeasures of heavy metal copper pollution accident in the Three Gorges Reservoir Area. *Journal of Hazardous Materials*, 465, 133208.
- Long, X., Zhang, R., Rong, R., Wu, P., Chen, S., Ao, J., An, L., Fu, Y., & Xie, H. (2023). Adsorption Characteristics of Heavy Metals Pb²⁺ and Zn²⁺ by Magnetic Biochar Obtained from Modified AMD Sludge. *Toxics*, 11(7), 590.
- Mahmood, T., Saddique, M. T., Naem, A., Westerhoff, P., Mustafa, S., & Alum, A. (2011). Comparison of Different Methods for the Point of Zero Charge Determination of NiO. *Industrial & Engineering Chemistry*, 50, 10017-10023.
- Macena, M., Pereira, H., Cruz-Lopes, L., Grosche, L., & Esteves, B. (2025). Competitive adsorption of metal ions by lignocellulosic materials: A review of applications, mechanisms and influencing factors. *Separations*, 12(3), 70.
- Meng, F., Yuan, G., Larson, S.L., Ballard, J.H., White, J.R., Arslan, Z., & Han, F.X. (2019). Kinetics and thermodynamics of uranium (VI) adsorption onto humic acid derived from leonardite. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(9), 1552.
- Nelson D.W., & Sommers L.E. (1982). Total carbon, organic carbon, and organic matter. In A. L. Page *et al.* (Ed.), *Methods of Soil Analysis*. (Part 2). 2nd ed. (pp. 539-579). Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
- Osman, H., Uğurlu, M., Vaizoğullar, A.İ., ... (2024). Statistical modeling and optimization of heavy metals (Pb and Cd) adsorption from aqueous solution by synthesis of Fe₃O₄/SiO₂/PAM: isotherm, kinetics, and thermodynamic. *Polymer Bulletin*, 81, 14513-14545.
- Paradelo, R., Cambier, P., Jara-Miranda, A., Jaulin, A., Doublet, J., & Houot, S. (2015). Mobility of Cu and Zn in Soil Amended with Composts at Different Degrees of Maturity. *Waste and Biomass Valorization*, 7, 513-522.
- Pehlivan, E., Altun, T., & Parlayici, Ş. (2012). Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution. *Food Chemistry*, 135(4), 2229-2234.
- Piri, M., Sepehr, E., Samadi, A., Farhadi, K., & Alizadeh, M. (2021). Application of diatomite for sorption of Pb, Cu, Cd and Zn from aqueous solutions: Kinetic, thermodynamic studies and application of response surface methodology (RSM). *Water Environment Research*, 93(7), 714-726.
- Piri, M., & Sepehr, E. (2017). The feasibility of using of diatomite for removal of lead and cadmium from aqueous solutions by batch system. *Iranian Journal of Soil and Water Research*.
- Renu, Agarwal, M., & Singh, K. (2023). Experimental study of competitive heavy metals removal from multimetal solution using wheat bran as a biomaterial: Response surface methodology. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 42(6), e14288.
- Sanchez, A.G., Ayuso, E.A., & De Blas, O.J. (1999). Sorption of heavy metals from industrial waste water by low-cost mineral silicates. *Clay Minerals*, 34(3), 469-477.
- Singanani, M., & Peters, E. (2013). Removal of toxic heavy metals from synthetic wastewater using a novel biocarbon technology. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 884-890.
- Terdputtakun, A., Arqueropanyo, O. A., Sooksamiti, P., Janhom, S., & Naksata, W. (2017). Adsorption isotherm models and error analysis for single and binary adsorption of Cd (II) and Zn (II) using leonardite as adsorbent. *Environmental Earth Sciences*, 76(22), 777.
- Thomas, G. W. (1982). Exchangeable cations. pp 159-164. In: Page, A. L. et al. (Eds). *Methods of Soil Analysis*, ASA, SSSA, Madison, WI.
- Tlili, A., Dridi, I., De Feudis, M., Vittori Antisari, L., & Jedidi, N. (2024). Boron characterization and distribution in particle-size fractions and humic substances in forest and agricultural Tunisian soils. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, 9, 1-14.
- Veli, S., & Alyuz, B. (2007). Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of Hazardous Materials*, 149(1), 226-233.
- Wang, M., Zheng, X., Oba, B.T., Lin, Y., Shen, C., Huang, X., Yang, F., Xiao, Q., & Ding, Y. (2026). Innovations in nanomaterials for remediation of heavy metal-polluted soil: advances, mechanistic insights, and future prospects. *Nano Materials Science*, 8(1), 11-35.
- Xu, J., Yang, L., Wang, Z., Dong, G., Huang, J., & Wang, Y. (2006). Toxicity of copper on rice growth and accumulation of copper in rice grain in copper contaminated soil. *Chemosphere*, 62(4), 602-607.
- Xu, C., Liu, Q., Han, Y., Hu, S., & Xu, S. (2025). Efficient adsorption of Cu²⁺ using ZnCo bimetallic organic frameworks loaded cellulose-based modified aerogel: Adsorption behavior and mechanism. *Environmental Research*, 269, 120877.
- Yang, X., Zhou, Y., Hu, J., Zheng, Q., Zhao, Y., Lv, G., & Liao, L. (2024). Clay minerals and clay-based materials for heavy metals pollution control. *Science of The Total Environment*, 954, 176193.
- Zhang, J.W., Hai, N.D., Kholif, M.A., & Chao, H.P. (2025). Adsorption of heavy metals from water using teak-based carbon material through graft copolymerization. *Carbon Resources Conversion*, 8(4), 100332.