

## بررسی جذب کادمیوم توسط اسید هیومیک استخراج شده از خاک و کود هیومیکی - بخش دوم: اثر قدرت یونی بر جذب کادمیوم و برآزش مدل های مختلف بر ایزوترم های جذبی

سارا ملاعلی عباسیان<sup>\*</sup>، حسن توفیقی<sup>۲</sup>

۱. دانشجوی دکتری پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

۲. دانشیار پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۶/۲۳ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۳/۱/۲۶)

### چکیده

در این تحقیق اثر قدرت یونی در جذب کادمیوم توسط دو نوع اسید هیومیک مختلف (اسید هیومیک های استخراج شده از افق سطحی خاک جنگل های سوزنی برگ شمال ایران و اسید هیومیک کودی تجارتي) بررسی شد. نتایج نشان داد با افزایش قدرت یونی جذب کادمیوم در هر دو نوع اسید هیومیک در pH های مطالعه شده (۷، ۸، ۶، ۵) کاهش می یابد. با این حال، اثر قدرت یونی در جذب با افزایش pH تمایل به کاهش نشان داد. اثر قدرت یونی در جذب را می توان به یک یا ترکیبی از عوامل مختلف زیر نسبت داد: ۱. افزایش قدرت یونی باعث افزایش رقابت یون رقابت کننده ( $Ca^{2+}$ ) و کادمیوم می شود؛ ۲. افزایش قدرت یونی ثابت پایداری کمپلکس سطحی کادمیوم را کاهش می دهد؛ ۳. افزایش قدرت یونی منجر به متراکم شدن یا فلوکولیشن اسید هیومیک می شود؛ ۴. افزایش قدرت یونی می تواند باعث کاهش رسوب احتمالی کادمیوم در فصل مشترک دو فاز مایع و جامد شود. یافته های این پژوهش نشان داد اثر قدرت یونی در کاهش جذب کادمیوم در اسید هیومیک کودی بیشتر است؛ که می توان آن را به بالابودن مقادیر اسیدیته کل و گروه های فنلی در اسید هیومیک خاکی نسبت داد. در این تحقیق، برای توصیف داده های جذب کادمیوم، از معادله های فرندلیچ و لنگموئیر یک مکانی و دومکانی استفاده شد. نتایج بیانگر آن است که معادله فرندلیچ در هر دو نوع اسید هیومیک خاکی و کودی به خوبی بر داده ها برآزش می یابد. شکل خطی مدل لنگموئیر یک مکانی به خوبی بر همه داده های حاصل برآزش نیافت. عدم برآزش این مدل می تواند دلیلی بر ناهمگنی در مکان های جذبی اسید هیومیک باشد. به همین منظور، مدل دومکانی لنگموئیر به کار رفت و برای به دست آوردن پارامترهای مدل مذکور از دو روش مختلف استفاده شد.

کلیدواژه ها: معادله دومکانی لنگموئیر، معادله فرندلیچ، معادله لنگموئیر

### مقدمه

مواد هیومیکی به دلیل داشتن تعداد زیادی گروه های عاملی متنوع واکنش پذیری بالایی دارند. گروه های عاملی موجود در مواد هیومیکی عمدتاً شامل گروه های کربوکسیل، هیدروکسیل فنولی و الکلی، کربونیل، و متوکسیل است. اسید هیومیک در محلول های شدیداً بازی به صورت کاملاً محلول است و حلالیت آن ها با بالا رفتن pH افزایش و با بالا رفتن غلظت الکترولیت های خنثی کاهش می یابد (Kipton et al, 1992).

کادمیوم یکی از انواع فلزات سنگین است که هر ساله مقادیر زیادی از آن در اثر فعالیت های صنعتی و کشاورزی به خاک و آبها اضافه می شود. کادمیوم بسیار سمی است و در شرایطی می تواند باعث سرطان ریه و کلیه شود. در اواسط دهه

۱۹۵۰ کسانی که در ژاپن برنج آلوده به کادمیوم مصرف کرده بودند دچار بیماری استخوانی خاصی به نام ئی تائی ئی تائی شدند (Hizal and Apak, 2006). اسیدهای هیومیک می توانند به وسیله لیگاندهای کربوکسیلات و فنولات با یون های فلزات سنگین، از جمله کادمیوم، کمپلکس الکتروستاتیکی تشکیل دهند (Hiraide, 1992). اغلب یون های فلزات سنگین با تشکیل کمپلکس های کره درونی با گروه های کربوکسیلات و فنولات اسیدهای هیومیک، صرف نظر از نوع یون فلزی و نوع اسید هیومیک، در خاک نگهداری می شوند (Tipping et al, 2002). توان جذب سطحی مواد هیومیک به دانسیته گروه های کربوکسیل آن بستگی دارد؛ طوری که با افزایش تعداد این گروه ها در واحد سطح میزان برهم کنش مواد هیومیک با کادمیوم بیشتر می شود (Anđelković et al, 2010). عواملی نظیر منشأ و روش استخراج اسید هیومیک، pH، دما، غلظت، و ترکیب الکترولیت زمینه بر میزان جذب فلزات سنگین، از جمله

\* نویسنده مسئول: s.abasiyan@gmail.com

جنگل‌های سوزنی‌برگ منطقه کلاردشت تهیه و پس از هواخشک شدن از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. مقداری از خاک به لوله‌های سانتریفیوژ منتقل شد و پس از شست‌وشو با محلول ۱ مولار HCl و دورریختن محلول رویی حاصل از سانتریفیوژ به آن سود سوزآور ۰/۱ مولار اضافه شد و تحت اتمسفر  $N_2$  و مدتی تکان دادن به مدت یک شب به حال خود رها شد. سپس به مدت یک شب در دستگاه تکان‌دهنده قرار گرفت و محلول روئی حاصل از سانتریفیوژ جدا و در ظرفی نگهداری شد. این کار به‌کرآت تکرار شد. به ظرف از محلول ۶ مولار HCl آن‌قدر اضافه شد تا pH سوسپانسیون به ۱ کاهش یابد. سوسپانسیون پس از ۱۶ ساعت سانتریفیوژ شد و محلول رویی دور ریخته شد. به رسوب زیرین KOH اضافه شد تا غلظت K در محلول به حدود ۰/۳ مولار برسد. محتویات در ۱۷۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد تا جامدات معلق رسوب کند. محلول رویی جدا و به آن از محلول HCl ۶ مولار اضافه شد تا pH به زیر ۱ کاهش یابد. پس از ۱۶ ساعت محلول رویی، در صورتی که رنگی بود، جدا و دور ریخته شد. این کار آن‌قدر ادامه یافت تا محلول رویی بی‌رنگ شود. سپس اسید هیومیک حاصله با محلولی شامل ۰/۳ M HCl + ۰/۱ M HF چندین بار شسته شد تا درصد خاکستر در نمونه به زیر ۰/۳ کاهش یابد. اسید هیومیک خالص‌شده در محلول HCl در pH=۱ نگهداری شد. استخراج، جداسازی، و خالص‌سازی اسید هیومیک از یک کود هیومیکی نیز به همین روش انجام گرفت.

#### هم‌دماهای جذب

جذب کادمیوم توسط اسید هیومیک در غلظت ثابت ۰/۴ گرم بر لیتر اسید هیومیک، در سه غلظت نیترات کلسیم (۰/۰۰۲، ۰/۰۰۴، ۰/۰۰۸ مولار)، به عنوان الکترولیت زمینه، و سه pH (۵، ۷، ۸/۶)، در دامنه‌ای از غلظت کادمیوم (۱۸۰ - میکرو مولار)، تعیین شد. به منظور تهیه غلظت‌های مختلف کادمیوم نیترات کادمیوم به کار رفت. بر اساس آزمایش مقدماتی، زمان تعادل ۱۰ ساعت انتخاب شد. آزمایش‌ها در دمای ثابت  $1 \pm 20$  درجه سانتی‌گراد انجام شد. پس از آماده‌سازی هر نمونه، pH آن با استفاده از هیدروکسید کلسیم یا اسید نیتریک تنظیم شد. pH نمونه‌ها در میانه زمان تعادل دوباره کنترل و تنظیم شد. بعد از اتمام زمان تعادل و به منظور جداسازی فاز محلول، نمونه‌ها به مدت ۲۵ دقیقه با سرعت ۱۷۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. محلول رویی به‌دقت جدا شد. غلظت کادمیوم در محلول رویی به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و بر اساس آن و

کادمیوم، تأثیر می‌گذارد (Tipping E, 2004). با وجود این، مطالعات برخی از پژوهشگران مؤید این نکته است که میان عوامل متعدد تأثیرگذار در برهم‌کنش اسید هیومیک و کادمیوم pH و قدرت یونی اهمیت بیشتری دارند (Liu and Gonzalez, 2000; Abate and Masini, 2005). نشان داده افزایش قدرت یونی باعث کاهش جذب کادمیوم توسط اسید هیومیک می‌شود (Pinheiro J. P. et al, 2000).

مدل‌های مختلفی برای توصیف جذب فلزات سنگین، از جمله کادمیوم، توسط جاذب‌های مختلف استفاده شده است. Wu et al (2011) جذب کادمیوم توسط مونتموریلونایت اشباع از کلسیم را در حضور و عدم حضور اسید هیومیک بررسی کردند و مدل فرندلیچ را بهترین معادله برای توصیف داده‌های جذبی گزارش کردند (Wu et al, 2011). Vega et al (2011) برای توصیف داده‌های جذبی و واجذبی مس و سرب روی نمونه‌هایی از افق‌های مختلف ۳ خاک اسیدی از ۳ مدل لنگموئیر و فرندلیچ و تمکین استفاده کردند. آنان مدل لنگموئیر را بهتر از دو مدل دیگر و مدل فرندلیچ را بهتر از مدل تمکین داده‌های جذبی توصیف کردند (Vega et al, 2011). Sanchez et al (1999) در مطالعه جذب فلزات سنگین، از جمله کادمیوم، توسط کانی‌های سیلیکاتی گزارش دادند که از سه مدل به‌کاررفته برای توصیف داده‌های جذبی، شامل مدل لنگموئیر و فرندلیچ و BET، مدل لنگموئیر برازش بهتری بر داده‌ها نشان داد (Garcia Sanchez et al, 1999).

به‌رغم اهمیت زیاد اسید هیومیک در جذب و نگهداری فلزات سنگین در خاک و محیط‌های آبی، مطالعات در زمینه جذب این عناصر محدود و غالباً در pH‌های پایین صورت گرفته است. از طرف دیگر این‌گونه مطالعات روی اسیدهای هیومیک استخراج‌شده از خاک نیز محدود است. هدف این پژوهش بررسی اثر قدرت یونی در جذب کادمیوم توسط دو نوع اسید هیومیک استخراج‌شده از خاک و کود هیومیکی و مقایسه ویژگی‌های جذبی آن‌ها و نیز برازش مدل‌های مختلف بر ایزوترم‌های جذبی کادمیوم در pH‌های مختلف و قدرت‌های یونی متفاوت بود.

#### مواد و روش‌ها

استخراج، جداسازی، و خالص‌سازی اسید هیومیک استخراج، جداسازی، و خالص‌سازی اسید هیومیک از خاک به روش پیشنهادی انجمن بین‌المللی مواد هیومیکی انجام گرفت (Swift, 1996). خاک استفاده‌شده از عمق ۰ تا ۳۰ سانتی‌متری

نتایج Zachara *et al* (1994) برای جذب کبالت توسط اسید هیومیک، و نتایج Fitch *et al* (1986) برای جذب مس توسط اسید هیومیک مطابقت دارد. افزایش قدرت یونی آثار چندگانه‌ای بر جذب کادمیوم دارد: ۱. افزایش قدرت یونی باعث کاهش اکتیویته یون کادمیوم و افزایش اکتیویته یون رقابت‌کننده (کلسیم) می‌شود (Tipping, 2004). مثلاً نسبت فعالیت یون کلسیم به فعالیت یون کادمیوم در کمترین غلظت اولیه کادمیوم در قدرت یونی ۰/۰۰۶ مولار برابر ۴۵/۳ و برای همین غلظت کادمیوم در قدرت یونی ۰/۰۲۵ مولار برابر ۱۹۱ است؛ ۲. افزایش قدرت یونی با کاهش آثار الکتروستاتیک بر ثابت پایداری کمپلکس سطحی فلز با اسید هیومیک اثر می‌گذارد و ثابت تشکیل این‌گونه کمپلکس‌ها را کاهش می‌دهد (Tipping, 2004) و در نتیجه جذب کادمیوم کاهش می‌یابد؛ ۳. افزایش قدرت یونی همچنین بر ساختار فیزیکی اسید هیومیک اثر می‌گذارد و آن را از ساختار باز مارپیچی تصادفی قابل انعطاف به ساختار جمع‌شده متشکل از توده‌های کروی یا متراکم یا حلقه‌مانند تغییر می‌دهد (Essington, 2004). این تغییر سبب تعامل درونی بیشتر گروه‌های عاملی می‌شود که می‌تواند به کاهش جذب کادمیوم منجر گردد؛ ۴. افزایش قدرت یونی می‌تواند باعث کاهش رسوب احتمالی کادمیوم، به‌ویژه در pHهای بالا، در فصل مشترک دو فاز مایع و جامد شود، یعنی جایی که محیط شیمیایی آن با فواصل دورتر از سطح جامد (توده محلول) متفاوت است.

جدول ۱ درصد کادمیوم جذب‌شده توسط اسید هیومیک استخراج‌شده از خاک را در کمترین غلظت اولیه کادمیوم (۸/۸۹ میکرومولار) در قدرت‌های یونی متفاوت نشان می‌دهد.

جدول ۱. درصد کادمیوم جذب‌شده توسط اسید هیومیک استخراج‌شده از خاک در قدرت‌های یونی مختلف

قدرت یونی mol/l	درصد کادمیوم جذب‌شده*		
	pH=۵	pH=۷	pH=۸٫۶
۰/۰۰۶	۸۱	۹۶	۹۹
۰/۰۱۲	۷۳	۹۵	۹۶
۰/۰۲۵	۶۹	۸۵	۹۵

\* درصد جذب در کمترین غلظت اولیه کادمیوم

جدول ۱ نشان می‌دهد در هر pH، با افزایش قدرت یونی از ۰/۰۰۶ مولار به ۰/۰۲۵ مولار، جذب کادمیوم کاهش می‌یابد. اگر جذب کادمیوم توسط اسید هیومیک صرفاً با تشکیل

در نظر گرفتن غلظت اولیه مقدار کادمیوم جذب سطحی شده توسط اسید هیومیک محاسبه شد.

### توصیف جذب کادمیوم با مدل‌های مختلف

برای توصیف جذب سطحی کادمیوم توسط اسید هیومیک از مدل‌های فرندلیچ (رابطه ۱)، لنگموئیر یک‌مکانی (رابطه ۲)، و لنگموئیر دو‌مکانی (رابطه ۳) استفاده شد.

$$q = K_F \quad (\text{رابطه ۱})$$

$$q = KCb / (1 + F) \quad (\text{رابطه ۲})$$

$$q = \frac{k_1 b_1 c}{1 + K_1 C} + \frac{K_2 F}{1 + F} \quad (\text{رابطه ۳})$$

q مقدار جذب سطحی کادمیوم بر حسب میکرومول بر گرم و C غلظت تعادلی کادمیوم بر حسب میکرومول بر لیتر است. در معادله فرندلیچ  $K_F$  و n دو ثابت معادله‌اند. در رابطه ۲، b حداکثر مقدار جذب با همان واحد q و K ثابتی است که می‌توان آن را پارامتری وابسته به انرژی جذب تفسیر کرد.  $b_1$  و  $b_2$  و  $K_1$  و  $K_2$  پارامترهای دو مکان مفروض در مدل لنگموئیر دو‌مکانی (رابطه ۳) هستند.

با لگاریتم‌گیری از دو طرف رابطه ۱ رابطه ۴ حاصل می‌شود:

$$\log q = \log K_F + n \log c \quad (\text{رابطه ۴})$$

اگر  $K_F$  و n ثابت باشند، رابطه ۴ رابطه یک خط است.

با جابه‌جایی لازم در رابطه ۲ رابطه ۵ حاصل می‌شود:

$$\frac{c}{q} = \frac{1}{Kb} \quad (\text{رابطه ۵})$$

اگر K و b ثابت باشند، تغییرات C/q نسبت به C خطی خواهد بود.

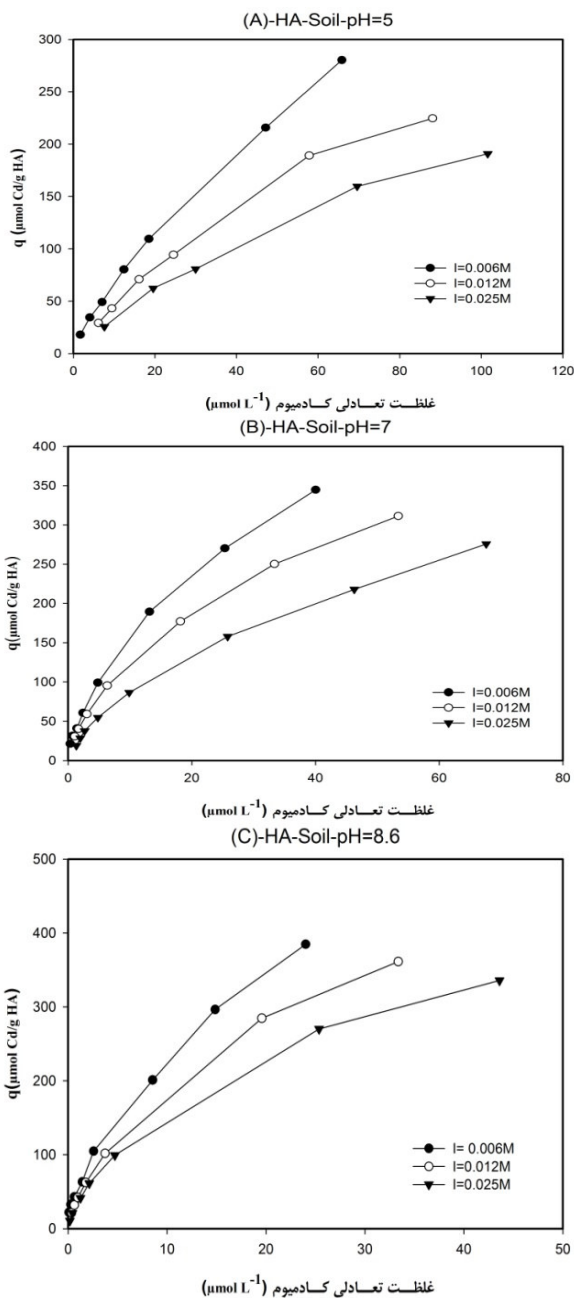
میزان برازش رابطه‌های ۴ و ۵ بر داده‌های جذب سطحی با استفاده از ضریب تعیین ( $R^2$ ) و جذر میانگین مربعات خطا ارزیابی (RMSE) شد.

### یافته‌ها و بحث

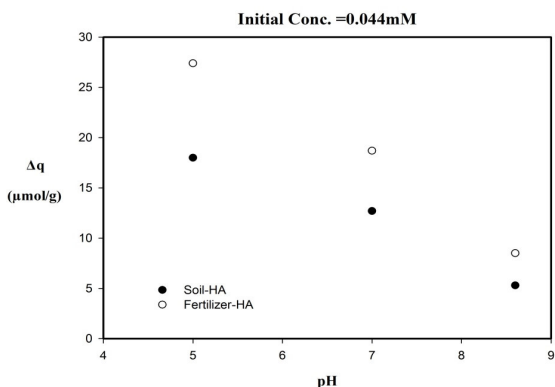
#### اثر قدرت یونی محلول بر جذب کادمیوم

شکل ۱ اثر قدرت یونی بر جذب کادمیوم توسط اسید هیومیک خاکی را در pHهای متفاوت نشان می‌دهد.

شکل‌های A و B و C نشان می‌دهند در pH ثابت با افزایش قدرت یونی جذب کادمیوم کاهش می‌یابد. برای اسید هیومیک کودی نیز نتایج مشابه است. این نتایج با یافته‌های Higgs *et al* (1993) برای جذب نیکل توسط اسید فولویک،



شکل ۱. اثر قدرت یونی بر جذب کادمیوم توسط اسید هیومیک خاکی در pH های مختلف



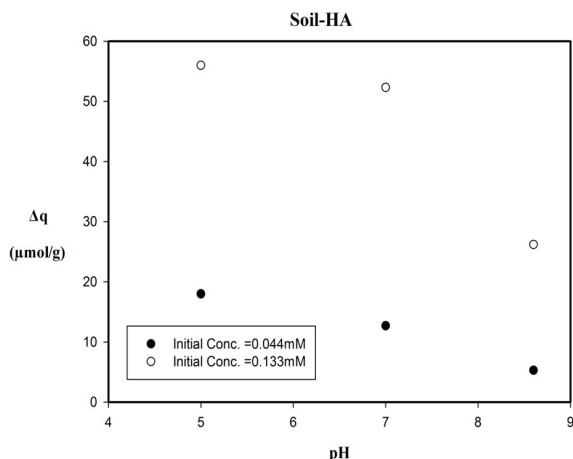
شکل ۲. مقایسه اثر قدرت یونی و pH بر جذب کادمیوم توسط اسیدهای هیومیک خاکی و کودی در غلظت اولیه کم (۰/۰۴۴ میلی مولار) کادمیوم

کمپلکس کره بیرونی صورت می‌گرفت یا کادمیوم توسط نیروهای الکتروستاتیک در لایه دوگانه الکتریکی نگه داشته می‌شد، با افزایش قدرت یونی و افزایش رقابت کلسیم با کادمیوم باید جذب کادمیوم نیز کاهش می‌یافت (Essington, 2004)؛ حال آنکه نتایج در pH=۸/۶ نشان می‌دهد با بیش از ۴ برابر شدن قدرت یونی جذب کادمیوم فقط ۴ درصد کاهش می‌یابد. به سه طریق می‌توان اثر اندک قدرت یونی را بر کاهش جذب در این pH تبیین کرد: ۱. در این pH کادمیوم اساساً با تشکیل کمپلکس کره درونی (به فرم تک‌دندانه یا دودندانه) با اسید هیومیک نگهداری می‌شود. در نتیجه اثر قدرت یونی بر کاهش جذب آن اندک است؛ ۲. در این pH کادمیوم در فصل مشترک دو فاز مایع و جامد رسوب می‌کند و در نتیجه اثر قدرت یونی بر کاهش تشکیل رسوب به سبب pH بالا اندک است؛ ۳. در این pH کادمیوم هم به صورت کمپلکس کره درونی و هم رسوب در سطح نگهداری می‌شود. اما از آنجا که از داده‌های ایزوترم‌های جذب سطحی نمی‌توان هیچ نوع مکانیسم جذب سطحی خاصی را تأیید یا رد کرد (Sposito, 1980) با داده‌های موجود نمی‌توان هیچ‌یک از مکانیسم‌های جذب یادشده را تأیید یا رد کرد.

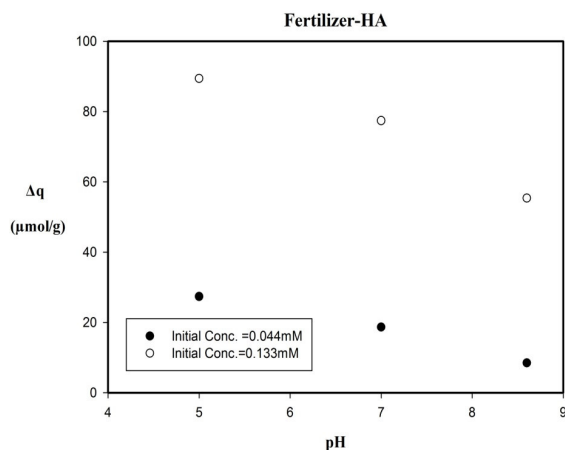
در pH های پایین‌تر اثر قدرت یونی در جذب افزایش می‌یابد. اما در این pH ها نیز میزان کاهش جذب چندان زیاد نیست؛ مثلاً در pH=۵ با ۴ برابر شدن قدرت یونی میزان کاهش جذب کادمیوم فقط ۱۲ درصد است. در این pH احتمال تشکیل رسوب کادمیوم در فصل مشترک دو فاز جامد و مایع کم است. زیرا از یک طرف pH پایین است و از طرف دیگر غلظت اولیه کادمیوم خیلی کم (۸/۸۹ میکرومولار) است. بنابراین، در این pH، کاهش جذب کادمیوم در اثر افزایش قدرت یونی را با احتمال بیشتری می‌توان به اثر قدرت یونی در افزایش رقابت کلسیم با کادمیوم و اثر قدرت یونی بر تغییر ساختار اسید هیومیک نسبت داد. با تغییر ساختار اسید هیومیک از یک ساختار باز به یک ساختار متراکم متشکل از توده‌های کروی در اثر افزایش قدرت یونی و تشکیل پیوندهای درونی بیشتر بین گروه‌های عاملی سطحی، احتمال کاهش جذب کادمیوم وجود دارد. با وجود این، اثر مشترک این دو عامل فقط باعث ۱۲ درصد کاهش جذب کادمیوم شد. به عبارت دیگر، حتی در این pH نیز به احتمال زیاد بخش اعظم کادمیوم به صورت کمپلکس سطحی کره درونی نگهداری می‌شود.

شکل‌های ۲ و ۳ مقایسه اثر قدرت یونی و pH را بر جذب کادمیوم توسط اسید هیومیک خاکی و کودی در پوشش کم (غلظت اولیه ۰/۰۴۴ میلی مولار کادمیوم) و زیاد (غلظت اولیه ۰/۱۳۳ میلی مولار کادمیوم) سطح نشان می‌دهند.

افزایش می‌یابد و در اثر آن تأثیر قدرت یونی بر جذب کمتر می‌شود. اما این افزایش متوسط انرژی جذب در پوشش کم سطح، که مکان‌های پرانرژی فعال‌اند، اثر کمتری دارد تا در پوشش زیاد سطح، که مکان‌های با انرژی کمتر فعال‌اند.



شکل ۴. اثر قدرت یونی و pH در دو غلظت اولیه کادمیوم در اسید هیومیک خاکی

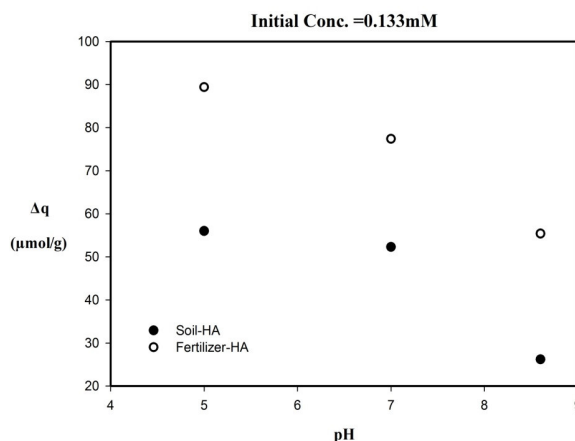


شکل ۵. اثر قدرت یونی و pH در دو غلظت اولیه کادمیوم در اسید هیومیک کودی

نتایج فوق گویای آن است که اثر قدرت یونی بر کاهش جذب فلزات سنگین، از جمله کادمیوم، علاوه بر pH به نوع سطح جذب‌کننده از لحاظ گروه‌های عاملی یا انرژی مکان‌های جذبی و توزیع نسبی گروه‌های عاملی متفاوت و نیز امکان رسوب این عناصر در مجاورت سطح جذب‌کننده بستگی دارد. در اسیدهای هیومیک به میزان تغییر ساختار در اثر افزایش قدرت یونی نیز بستگی دارد.

#### توصیف داده‌های آزمایشی با مدل‌های تجربی

در این تحقیق برای توصیف داده‌های جذب سطحی کادمیوم از معادله‌های فرنرلیچ، لنگموئیر یک‌مکانی، و لنگموئیر دومکانی استفاده شد.



شکل ۳. مقایسه اثر قدرت یونی و pH بر جذب کادمیوم توسط اسیدهای هیومیک خاکی و کودی در غلظت اولیه زیاد (۰/۱۳۳ میلی‌مولار) کادمیوم Δq تفاوت مقادیر جذب کادمیوم در قدرت‌های یونی ۰/۰۲۵ و ۰/۰۰۶ مولار است.

شکل‌های ۲ و ۳ نشان می‌دهند اثر قدرت یونی در کاهش جذب کادمیوم در اسید هیومیک کودی بیشتر از اسید هیومیک خاکی است. اگر اثر قدرت یونی را در کاهش رسوب کادمیوم و نیز تغییر ساختار فیزیکی اسید هیومیک را در دو نوع اسید هیومیک یکسان فرض کنیم، می‌توان این تفاوت را ناشی از میانگین بزرگ‌تر انرژی جذب کادمیوم در اسید هیومیک خاکی دانست. جدول ۲ نشان می‌دهد هم اسیدیتی کل و هم درصد گروه‌های عاملی فنلی در اسید هیومیک خاکی بیشتر است و چون گروه‌های عاملی فنلی پیوندی قوی‌تر با کادمیوم تشکیل می‌دهند، به دلیل اسیدیتی کل و گروه‌های عاملی بیشتر میانگین انرژی جذب کادمیوم، چه در پوشش کم و چه در پوشش زیاد سطح، در اسید هیومیک خاکی بیشتر و در نتیجه اثر قدرت یونی در کاهش جذب آن کمتر است.

جدول ۲. مقادیر گروه‌های عاملی اسید هیومیک‌های خاکی و کودی

نوع اسید هیومیک	اسیدیتی کل (mmolc g <sup>-1</sup> )	گروه‌های کربوکسیلی (mmolc g <sup>-1</sup> )	گروه‌های فنولی (mmolc g <sup>-1</sup> )
خاکی	۸/۶۲	۳/۶۷	۴/۹۵
کودی	۷/۶۲	۴/۴۶	۳/۱۶

شکل‌های ۴ و ۵ علاوه بر آنکه نشان‌دهنده اثر pH بر کاهش اثر قدرت یونی در جذب کادمیوم‌اند بیانگر آن‌اند که اثر pH در پوشش زیاد سطح بیشتر از پوشش کم سطح است. احتمالاً علت این است که افزایش pH هم باعث افزایش مکان‌های جذبی در واحد سطح می‌شود و هم مکان‌های جدید پرانرژی‌ترند (مکان‌های حاصل از تفکیک گروه‌های عاملی فنلی). در نتیجه متوسط انرژی جذب مکان‌های جذبی با افزایش pH

## برازش مدل فرنرلیچ

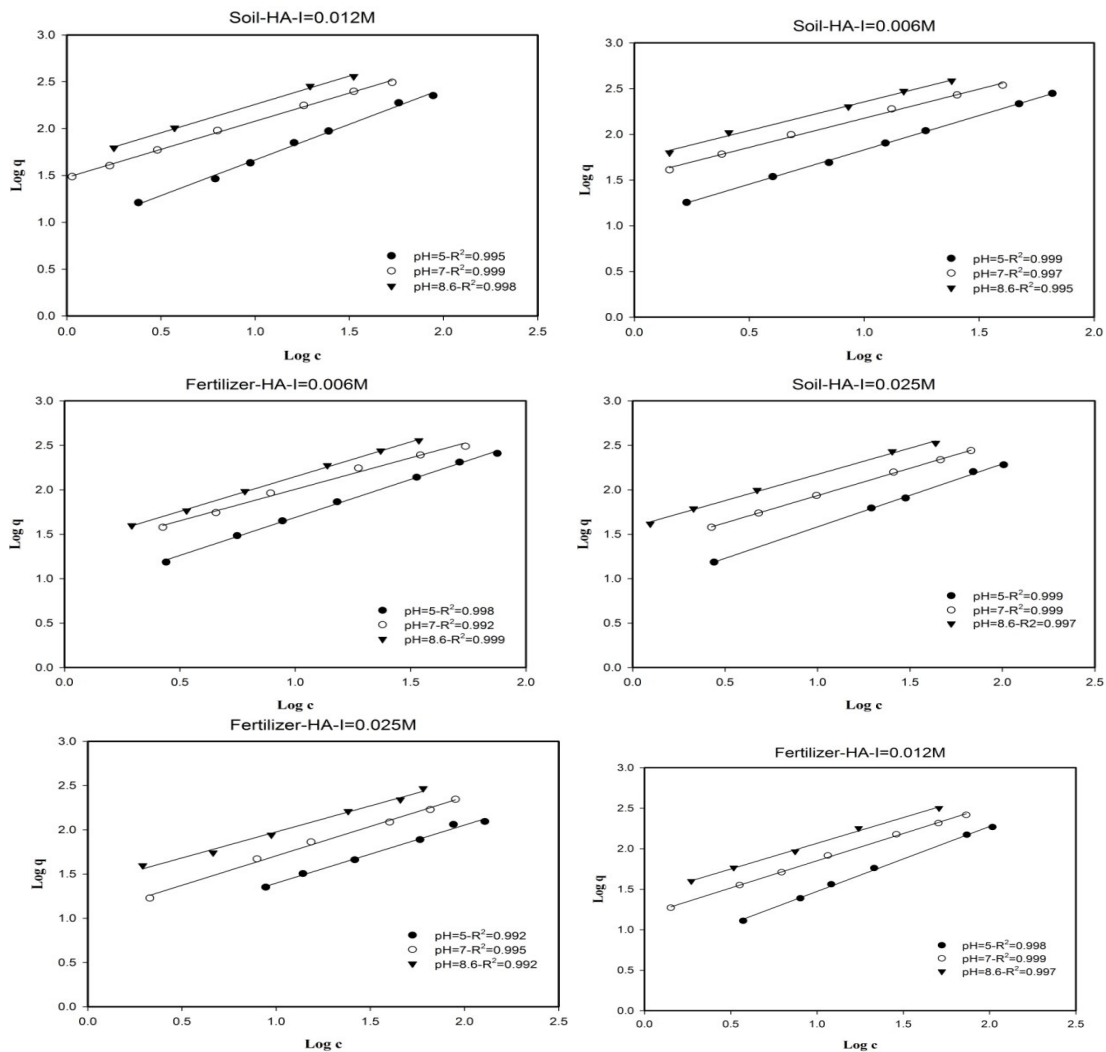
شکل ۶ بیانگر آن است که معادله فرنرلیچ (رابطه ۱) در هر دو نوع اسید هیومیک خاکی و کودی به خوبی بر داده‌های جذبی برازش می‌یابد. پارامترهای مدل در جدول‌های ۳ و ۴ می‌آید. این معادله به علت داشتن دو ثابت ( $K_F$  و  $n$ ) قابلیت انعطاف خوبی دارد و پژوهشگران زیادی گزارش کرده‌اند این معادله بر داده‌های به دست آمده از مطالعات جذب سطحی به خوبی برازش می‌یابد (Özer *et al*, 1998). یکی از اشکالات این معادله آن است که قادر به برآورد حداکثر جذب نیست (Bohn, 1985). این معادله به اشتباه نشان می‌دهد هنگامی که غلظت تعادلی (C) به سمت بی‌نهایت میل می‌کند، مقدار ماده جذب شده نیز به سمت بی‌نهایت میل می‌کند. مدل فرنرلیچ بر اساس این فرض به وجود آمد که اکثر سطوح جذب کننده ناهمگن‌اند. بنابراین میزان جذب تابعی از غلظت ماده جذب شونده و گرمای جذب سطحی<sup>۱</sup> است. در شرایط خاص اگر فرض شود توزیع گرمای جذب سطحی در سراسر مکان‌های جذب از تابعی گوسی<sup>۲</sup> پیروی می‌کند، رابطه  $q=K_F C^n$  به دست می‌آید (Seungman and Dongsu, 2005). در این رابطه  $K_F$  و  $n$  دو پارامتر با علامت مثبت‌اند و مقدار  $n$  بین ۰ تا ۱ تغییر می‌کند. معمولاً برای این دو پارامتر مفهوم فیزیکی روشنی قائل نیستند. اما Sposito (1980) از لحاظ ریاضی نشان داد  $n$  میزان ناهمگنی سطح را از لحاظ مکان‌های جذبی نشان می‌دهد. هنگامی که  $n$  به سمت ۰ میل می‌کند ناهمگنی مکان‌های سطحی افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد طیف وسیعی از انواع مکان‌های جذبی وجود دارد. به عکس، هنگامی که  $n$  به سمت ۱ میل کند، همگنی مکان‌های جذبی افزایش می‌یابد که بیانگر تنوع اندک مکان‌های جذب سطحی است (Essington, 2004). اگر  $n$  به سمت ۱ میل کند،  $K_F$  به سمت  $K_d$  یا ضریب توزیع ماده جذب شده بین دو فاز جامد و مایع می‌رود. در این صورت  $K_F$  دارای مفهوم فیزیکی می‌شود. ضریب توزیع به صورت  $K_d=q/C$  تعریف می‌شود. جدول‌های ۳ و ۴ نشان می‌دهند وقتی pH بالا می‌رود  $K_F$  نیز افزایش می‌یابد. افزایش  $K_F$  در اثر pH هم‌جهت با افزایش نسبت کادمیوم جذب شده به کادمیوم محلول در اثر افزایش pH است؛ به عبارت دیگر،  $K_F$  هم‌جهت با ضریب توزیع کادمیوم تغییر می‌کند. میانگین  $K_F$  در اسید هیومیک کودی کمتر از اسید هیومیک خاکی است؛ که هم‌جهت با تمایل به جذب بیشتر کادمیوم توسط اسید هیومیک خاکی نسبت به کودی است. پارامتر  $n$  نسبت به  $K_F$  در هر دو نوع اسید هیومیک ثبات

بیشتری دارد و در دامنه ۰٫۶ تا ۰٫۷ تغییر می‌کند. کمتر از ۱ بودن  $n$  برای هر دو نوع اسید هیومیک نشان‌دهنده آن است که سطح اسید هیومیک از لحاظ مکان‌های جذبی همگن نیست.

## برازش مدل لنگموئیر بر داده‌ها

شکل خطی مدل لنگموئیر یک مکانی (رابطه ۵) بر داده‌ها برازش داده شد. این مدل به خوبی مدل فرنرلیچ بر داده‌ها برازش نیافت. اما با حذف یک نقطه از ایزوترم (نقطه اول با کمترین غلظت تعادلی) این مدل در pH‌های ۵ و ۷ به نحو قابل قبولی برازش یافت ( $R^2 \geq 0.97$ ) (شکل ۷). پارامترهای  $b$  و  $K$  برای این شرایط در جدول ۵ می‌آید. این مدل غالباً بر داده‌های pH=۸٫۶ به خوبی برازش نیافت (شکل ۸). عدم برازش این مدل را سایر پژوهشگران نیز گزارش کرده‌اند (Benedetti *et al*, 1995). علت عدم برازش این مدل بر داده‌ها مفروضات معادله لنگموئیر است. مدل لنگموئیر بر سه فرض پوشش تک‌لایه، مکان‌های جذبی معادل، و استقلال مکان‌های جذبی استوار است (Seungman and Dongsu, 2005). بر اساس این فرض‌ها می‌توان توابع ساده‌ای برای سرعت‌های جذب و واجذب نوشت. در حالی که در سیستم «اسید هیومیک- محلول» حداقل دو فرض مکان‌های جذبی معادل و استقلال مکان‌های جذبی در جذب صادق نیست. در سیستم مطالعه شده حداقل دو نوع مکان جذبی کربوکسیلیک و فنلی در جذب کادمیوم نقش اصلی را ایفا می‌کند و مکان‌های گروه‌های فنلی پیوندهای به نسبت قوی‌تری را با کادمیوم برقرار می‌کنند. علاوه بر این، در هر یک از این دو دسته مکان جذبی طیف وسیعی از مکان‌های با انرژی متفاوت وجود دارند (Tipping, 2004). همچنین سایر گروه‌های عاملی نیز در اسید هیومیک حضور دارند. تنوع گروه‌های عاملی باعث می‌شود ناهمگنی سطح از لحاظ مکان جذبی گسترده باشد. در چنین شرایطی، یون‌های کادمیوم تمایل بیشتری به جذب در مکان‌های فعال‌تر (پرانرژی‌تر) دارند و فرض اصلی مدل لنگموئیر دایر به شانس یکسان مکان‌های جذبی برای پرشدن نقض می‌شود. بنابراین ناهمگنی سطح از لحاظ انرژی جذب حداقل یکی از علل عدم برازش مطلوب این مدل در دامنه وسیعی از پوشش سطح است. در این بررسی، با حذف نقطه اول ایزوترم، که مربوط به جذب در مکان‌های پرانرژی‌تر است، همگنی سطح افزایش پیدا کرد و مدل بهتر بر داده‌ها برازش یافت. علت برازش ضعیف‌تر مدل بر داده‌های pH=۸٫۶ ممکن است ناهمگن‌تر شدن سطح از لحاظ انرژی جذب یا رسوب کادمیوم در سطح در pH‌های بالا باشد. به عبارت دیگر در pH‌های بالا جذب و رسوب، هر دو، به وقوع می‌پیوندد. عامل اخیر، یعنی رسوب، فرض‌های معادله لنگموئیر را کاملاً نقض می‌کند.

1. Heat of adsorption  
2. Gaussian function



شکل ۶. برازش مدل فرندلیچ بر داده‌های جذبی در pHها و قدرت‌های یونی متفاوت در اسیدهای هیومیک خاکی و کودی

جدول ۳. ضرایب معادله فرندلیچ در اسید هیومیک خاکی در مقادیر مختلف pH و قدرت یونی

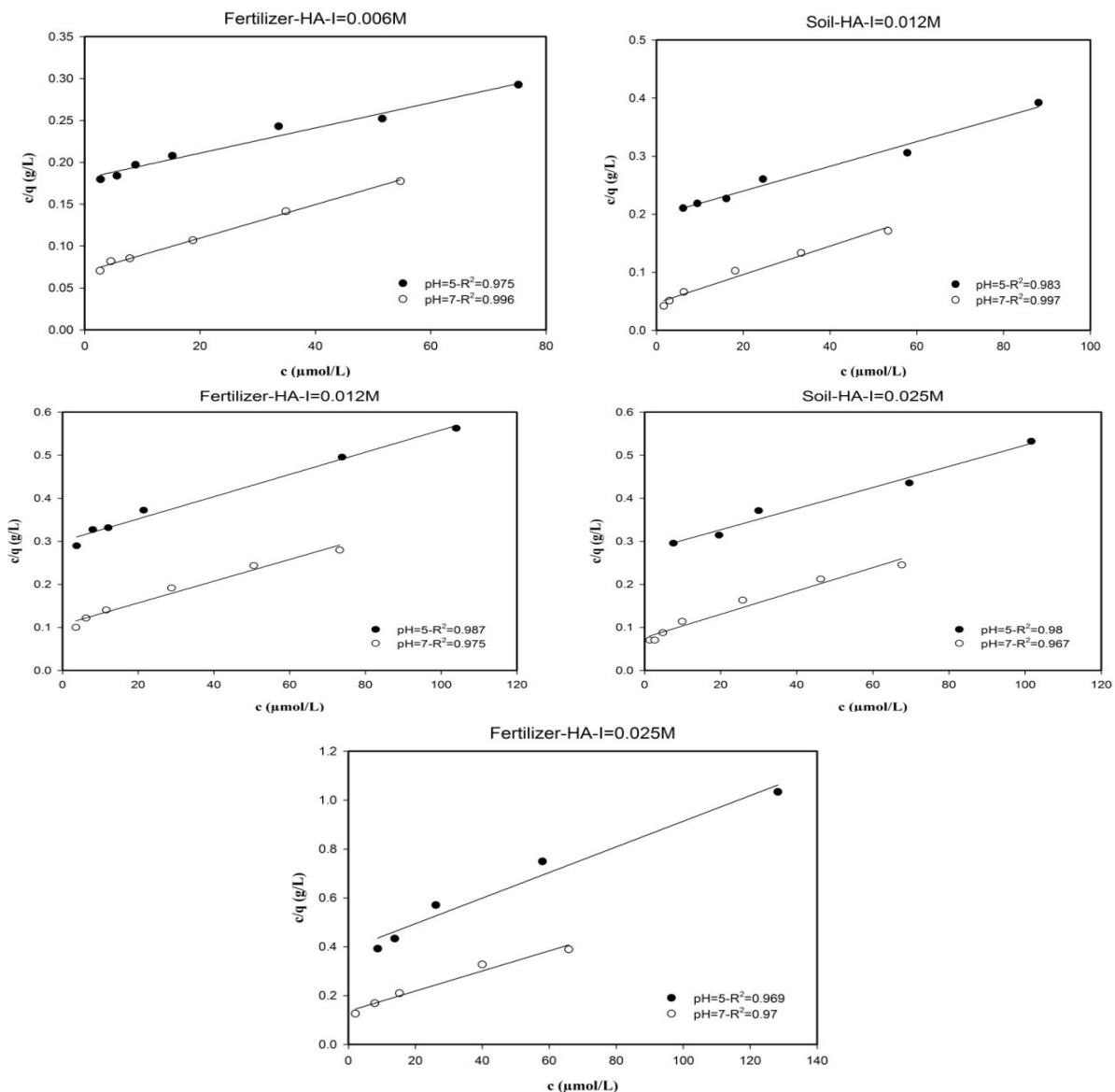
قدرت یونی (مول بر لیتر)				قدرت یونی (مول بر لیتر)				قدرت یونی (مول بر لیتر)				pH
۰٫۰۲۵				۰٫۰۱۲				۰٫۰۰۶				
n	$K_F$	RMSE	$R^2$	n	$K_F$	RMSE	$R^2$	n	$K_F$	RMSE**	$R^{2*}$	
۰٫۶۵۲۵	۸٫۶۶	۰٫۰۳۷۷	۰٫۹۹۲۶	۰٫۷۳۳۸	۸٫۵۴	۰٫۰۲۸۹	۰٫۹۹۶۵	۰٫۷۵۱۳	۱۱٫۹۹	۰٫۰۱۰۲	۰٫۹۹۹۳	۵
۰٫۶۵۷۲	۱۸٫۲	۰٫۰۳۱۷	۰٫۹۹۳۷	۰٫۶۰۰۵	۳۰٫۱۲	۰٫۰۱۳۸	۰٫۹۹۸۶	۰٫۶۳۷۹	۳۴٫۵۵	۰٫۰۱۹۶	۰٫۹۹۶۶	۷
۰٫۵۹۰۴	۳۸٫۲۸	۰٫۰۱۹۵	۰٫۹۹۷	۰٫۶۰۶۱	۴۴٫۹۳	۰٫۰۱۴۵	۰٫۹۹۲۹	۰٫۶۲۶۵	۵۳٫۵۷	۰٫۰۱۹۷	۰٫۹۹۵۳	۸٫۶

\* ضریب تعیین \*\* ریشه میانگین مربعات خطا ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )

جدول ۴. ضرایب معادله فرندلیچ در اسید هیومیک کودی در مقادیر مختلف pH و قدرت یونی

قدرت یونی (مول بر لیتر)				قدرت یونی (مول بر لیتر)				قدرت یونی (مول بر لیتر)				pH
۰٫۰۲۵				۰٫۰۱۲				۰٫۰۰۶				
n	$K_F$	RMSE	$R^2$	n	$K_F$	RMSE	$R^2$	n	$K_F$	RMSE**	$R^{2*}$	
۰٫۶۵۶۴	۵٫۵۰۸	۰٫۰۲۴۵	۰٫۹۹۲۲	۰٫۸۰۱۵	۴٫۶۹	۰٫۰۱۷۸	۰٫۹۹۸۱	۰٫۸۵۴۸	۶٫۸۲۴۹	۰٫۰۱۷۴	۰٫۹۹۸۳	۵
۰٫۶۶۵۴	۱۰٫۹۷	۰٫۰۲۶۴	۰٫۹۹۵۱	۰٫۶۷۲۲	۱۴٫۹۶	۰٫۰۱۲۸	۰٫۹۹۸۹	۰٫۷۰۸۱	۱۹٫۸۲۴	۰٫۰۳	۰٫۹۹۱۹	۷
۰٫۵۸۸۴	۲۴٫۴۳	۰٫۰۲۸۵	۰٫۹۹۱۸	۰٫۶۳۵۴	۲۷٫۰۱	۰٫۰۱۸۴	۰٫۹۹۶۸	۰٫۷۸۱۶	۲۳٫۲۵	۰٫۰۱۰۶	۰٫۹۹۹۱	۸٫۶

\* ضریب تعیین \*\* ریشه میانگین مربعات خطا ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )



شکل ۷. برازش مدل لنگموئیر یک مکانی بر داده‌های جذبی در pH و قدرت یونی مختلف

جدول ۵. برازش مدل لنگموئیر یک مکانی بر داده‌ها

$R^{2***}$	$K^{**}$	$b^*$	قدرت یونی (مولار)	pH	اسید هیومیک
۰٫۹۷	۰٫۰۰۸	۶۶۶٫۶۶	۰٫۰۰۶	۵	کودی
۰٫۹۹	۰٫۰۲۸	۵۰۰	۰٫۰۰۶	۷	کودی
۰٫۹۹	۰٫۰۰۸	۳۸۴٫۶۲	۰٫۰۱۲	۵	کودی
۰٫۹۷	۰٫۰۲۳	۴۰۰	۰٫۰۱۲	۷	کودی
۰٫۹۷	۰٫۰۱	۱۹۲٫۳	۰٫۰۲۵	۵	کودی
۰٫۹۷	۰٫۰۳	۲۴۳٫۹	۰٫۰۲۵	۷	کودی
۰٫۹۸	۰٫۰۱	۴۷۶٫۱۹	۰٫۰۱۲	۵	خاکی
۰٫۹۸	۰٫۰۵	۴۰۰	۰٫۰۱۲	۷	خاکی
۰٫۹۸	۰٫۰۰۹	۴۰۰	۰٫۰۲۵	۵	خاکی
۰٫۹۷	۰٫۰۳۵	۳۷۰٫۳۷	۰٫۰۲۵	۷	خاکی

\*\*\* ضریب تعیین

\*\* انرژی جذب

\* حداکثر جذب



رابطه ۷ را می توان به صورت معادله چندمتغیره خطی ۸

نوشت:

$$y = A_1 + A_2C + \frac{A_3}{q} \quad (\text{رابطه ۸})$$

$$A_2 = \frac{1}{b_1 + b_2}, \quad A_1 = \frac{1}{K_2(b_1 + b_2)}, \quad y = \frac{c}{q}$$

$$A_3 = -\frac{b_1}{K_2(b_1 + b_2)} \text{ است.}$$

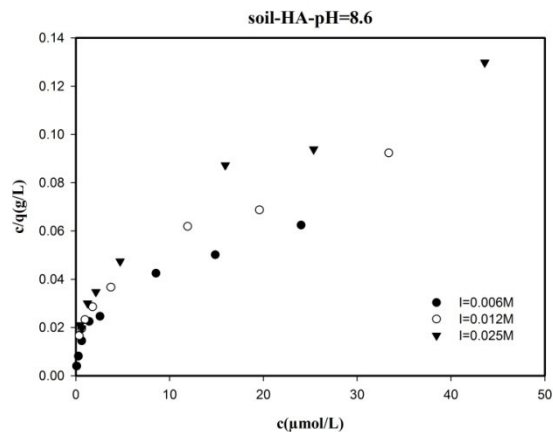
این رابطه سه متغیره شامل دو متغیره غیر وابسته  $\frac{1}{q}$  و  $C$

و یک متغیره وابسته  $y$  است (Loganathan and Burau, 1973). با استفاده از روش رگرسیون چندمتغیره خطی و کنارگذاشتن داده های غلظت های کم، پارامترهای  $b_1 + b_2$ ،  $K_2$ ، و سپس  $b_2$  و  $b_1$  محاسبه شد (Loganathan and Burau, 1973). داده های حاصل از کاربرد این روش در جدول ۶ می آید.

۲. در روش اسپوزیتو (Sposito, 1980) ابتدا ضریب توزیع ( $K_d$ ) نسبت به  $q$  برای داده ها رسم می شود. ضریب توزیع کادمیوم بین دو فاز جامد و مایع به صورت معادله ۹ تعریف می شود:

$$K_d + \frac{q}{c} \quad (\text{معادله ۹})$$

در صورتی که بتوان به منحنی حاصل دو خط متقاطع برآزش داد، می توان از این روش استفاده کرد. شکل ۹ برآزش دو خط را بر داده های جذب کادمیوم توسط اسید هیومیک کودی در  $\text{pH} = 8.6$  و قدرت یونی  $0.12$  مولار نشان می دهد. به این شکل ها، که با رسم  $q/c$  نسبت به  $q$  به دست می آید، دیاگرام های اسکچارد می گویند.



شکل ۸. برآزش معادله لنگموئیر یک مکانی بر داده های جذبی در اسید هیومیک خاکی در  $\text{pH}$  برابر ۸٫۶

در این بررسی، هنگامی که مدل لنگموئیر یک مکانی بر داده ها برآزش خوبی نیافت از مدل دومکانی لنگموئیر (رابطه ۳) استفاده شد:

$$q = \frac{K_1 b_1 C}{1 + K_1 C} + \frac{K_2 b_2 C}{1 + K_2 C}$$

$b_1$  و  $b_2$  به ترتیب حداکثر ظرفیت جذب مکان های پیرانرژی و کم انرژی و  $K_1$  و  $K_2$  به ترتیب پارامتر انرژی جذب در این دو دسته مکان است. برای به دست آوردن این پارامترها می توان به دو روش اقدام کرد:

۱. در شرایطی که  $K_1 \gg K_2$  و غلظت ( $C$ ) زیاد است،  $1 + K_1 C \cong K_1 C$  خواهد بود و رابطه ۶ به دست می آید:

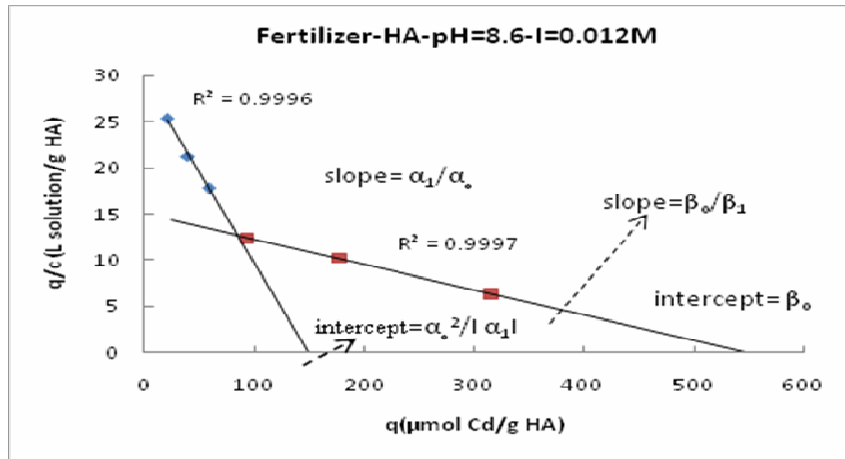
$$q = b_1 + \frac{K_2 b_2 C}{1 + K_2 C} \quad (\text{رابطه ۶})$$

سپس، با جابه جایی در رابطه ۶ رابطه ۷ به دست می آید:

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{K_2(b_1 + b_2)} + \frac{C}{(b_1 + b_2)} - \frac{b_1}{(q)K_2(b_1 + b_2)} \quad (\text{رابطه ۷})$$

جدول ۶. ضرایب معادله لنگموئیر دومکانی به روش لوگاناتان- بورو و اسپوزیتو

روش اسپوزیتو					روش دومکانی لوگاناتان				pH	قدرت یونی (مولار)	اسید هیومیک
$b_1 + b_2$	$K_2$	$b_2$	$K_1$	$b_1$	$b_1 + b_2$	$K_2$	$b_2$	$b_1$			
۶۴۰٫۸	۰٫۰۱	۶۱۵٫۰۵	۰٫۲۳	۲۵٫۷۲	۱۱۵۷٫۴	۰٫۰۰۴	۱۱۳۶	۲۱٫۸	۵	۰٫۰۰۶	خاکی
۴۶۸٫۸	۰٫۰۵	۴۳۵٫۰۴	۲٫۱	۳۳٫۷۴	۶۴۵٫۲	۰٫۰۲	۶۱۳٫۲	۳۱٫۹	۷	۰٫۰۰۶	خاکی
۵۲۵٫۶	۰٫۰۸	۴۸۵٫۰۲	۹٫۴۷	۴۰٫۵۴	۱۰۳۹٫۵	۰٫۰۲	۹۸۶٫۷	۵۲٫۸	۸٫۶	۰٫۰۰۶	خاکی
۵۲۱٫۹	۰٫۰۶	۴۷۷٫۶۳	۰٫۹۶	۴۴٫۳	۶۰۶٫۱	۰٫۰۴	۵۸۲٫۶	۲۳٫۵	۸٫۶	۰٫۰۱۲	خاکی
۴۳۰٫۶	۰٫۰۶	۴۰۰٫۵۲	۱٫۳۶	۳۰٫۰۸	۵۲۶٫۳	۰٫۰۴	۵۰۴٫۸	۲۱٫۵	۸٫۶	۰٫۰۲۵	خاکی
۸۵۰٫۹	۰٫۰۲	۸۲۰٫۰۱	۰٫۵۷	۳۰٫۹	۱۰۰۹٫۱	۰٫۰۲	۹۹۸٫۷	۱۰٫۴	۸٫۶	۰٫۰۰۶	کودی
۵۴۷٫۹	۰٫۰۲	۴۹۵٫۶۹	۰٫۳۲	۵۲٫۱۶	-	-	-	-	۸٫۶	۰٫۰۱۲	کودی
۴۷۸٫۷	۰٫۰۲	۴۲۸٫۶۸	۰٫۵	۴۹٫۹۷	۸۳۳٫۳	۰٫۰۰۷	۷۹۸٫۳	۳۵٫۱	۸٫۶	۰٫۰۲۵	کودی



شکل ۹. دیاگرام اسکچارد برای جذب کادمیوم توسط اسید هیومیک کودی در pH= ۸٫۶ و قدرت یونی ۰٫۰۱۲ مولار

روش محاسبه آن، که در نهایت یک روش آماری با خطاهای خاص خود است، از اعتبار کمی این داده‌ها می‌کاهد. با وجود این، مقایسه داده‌های مستخرج از کاربرد یک روش درست می‌تواند معتبر باشد.

Sposito (1980) به روش صرفاً ریاضی نشان داد معادله‌ای که مجموع دو معادله لنگموئیر با ۴ پارامتر قابل تنظیم باشد به هر ایزوترم نوع L برازش می‌یابد؛ فارغ از اینکه در آن سیستم مکانیسم جذب چه باشد. بنابراین از برازش مدل لنگموئیر یک یا دو مکانی نمی‌توان و نباید هیچ‌گونه مکانیسم جذبی خاصی (مثلاً جذب در سطح یا رسوب) را استنباط کرد. نشان داده شده مدل لنگموئیر بر ایزوترم جذبی، که مکانیسم آن رسوب است، به همان خوبی برازش می‌یابد که بر ایزوترمی که مکانیسم آن جذب در سطح است (Essington, 2004).

### نتیجه‌گیری

یافته‌های این تحقیق نشان داد با افزایش قدرت یونی جذب کادمیوم توسط هر دو نوع اسید هیومیک (خاکی و کودی) کاهش می‌یابد. اما اثر قدرت یونی در کاهش جذب کادمیوم با افزایش pH کاهش یافت. همچنین اثر قدرت یونی در کاهش جذب کادمیوم در اسید هیومیک کودی بیشتر بود. در این تحقیق، برای توصیف داده‌های جذب سطحی کادمیوم، از معادله‌های فرنللیچ، لنگموئیر یک‌مکانی، و لنگموئیر دو مکانی استفاده شد. نتایج نشان داد معادله فرنللیچ به خوبی بر داده‌های جذبی برازش می‌یابد. معادله لنگموئیر یک‌مکانی کم‌وبیش قادر به توصیف ایزوترم‌های جذبی در pHهای ۵ و ۷ بود؛ اما معادله لنگموئیر دو مکانی، که برای داده‌های جذبی در pH= ۸٫۶ استفاده شد، جذب کادمیوم در هر دو اسید هیومیک مطالعه‌شده را به خوبی توصیف کرد.

رابطه‌های ۱۰، ۱۱، ۱۲، و ۱۳ را با توجه به شکل ۹ می‌توان نشان داد (Sposito, 1980):

$$K_1 = \frac{1}{2}[y + y^2 - 4x]^{1/2} \quad \text{(رابطه ۱۰)}$$

$$K_2 = \frac{1}{2}[y - (y^2 - 4x)^{1/2}] \quad \text{(رابطه ۱۱)}$$

$$b_1 = \frac{\beta_0 K_1 + \beta_1 x}{K_1 - K_2} \quad \text{(رابطه ۱۲)}$$

$$b_2 = \frac{\beta_0 K_2 + \beta_1 x}{K_1 - K_2} \quad \text{(رابطه ۱۳)}$$

در رابطه‌های ۱۰، ۱۱، ۱۲، و ۱۳ مقادیر x و y با رابطه‌های ۱۴ و ۱۵ محاسبه می‌شود:

$$x = \frac{\alpha_0^2 + \alpha_1 \beta_0}{\beta_0^2 + \alpha_0 \beta_1} \quad \text{(رابطه ۱۴)}$$

$$y = \frac{\alpha_0 \beta_0 + \alpha_1 \beta_1}{\beta_0^2 + \alpha_0 \beta_1} \quad \text{(رابطه ۱۵)}$$

$\alpha_0$ ،  $\alpha_1$ ،  $\beta_0$  و  $\beta_1$  ضرایبی هستند که رابطه‌های آن‌ها در شکل ۹ می‌آید. پارامترهای  $b_1$ ،  $b_2$ ،  $K_1$ ، و  $K_2$  با استفاده از روابط فوق برای هر دسته داده محاسبه شد که در جدول ۶ می‌آید. داده‌های جدول ۶ نشان می‌دهد در هر دو نوع اسید هیومیک در pH ثابت برابر ۸٫۶، با افزایش قدرت یونی، ماکزیمم ظرفیت جذب ( $b_1 + b_2$ ) کاهش می‌یابد. درباره اثر قدرت یونی در کاهش جذب کادمیوم قبلاً توضیح داده شد. اما، در همین شرایط (ثابت pH) افزایش قدرت یونی تأثیری بر پارامتر انرژی جذب (K) ندارد. افزایش pH از ۵ به ۷ سبب افزایش K می‌شود. از علل احتمالی این افزایش مشارکت مکان‌های پرانرژی‌تر (گروه‌های فنلی) در جذب کادمیوم یا تشکیل کمپلکس‌های دوندانه‌ای در اثر افزایش pH است.

مقایسه مقادیر به دست آمده برای b و K در دو روش لوگاناتان-بورو و اسپوزیتو نشان می‌دهد برای یک پارامتر معین مقادیر به دست آمده متفاوت است. این وابستگی مقدار پارامتر به

## REFERENCES

- Abate, G. and Masini, J. C. (2005). "Influence of pH, ionic strength and humic acid on adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto vermiculite." *Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 262, 33-39.
- Anđelković, T., Nikolić, R., Bojić, A., Anđelković, D., and Nikolić, G. (2010). "Binding of cadmium to soil humic acid as a function of carboxyl group content." *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 29, 215-224.
- Benedetti, M. F., Milne, C. J., Kinniburgh, D. G., van Riemsdijk, W. H., and Koopal, L. K. (1995). "Metal-ion binding to humic substances - application of the nonideal competitive adsorption model." *Environ. Sci. Technol.* 29, 446-457.
- Bohn, H. L., McNeal B. L., and O'Connor, G. A. (1985). "Soil chemistry", John Wiley&Sons. Inc., USA.
- Essington, M. E. (2004). "Soil and water chemistry, An integrative approach. CRC Press LLC.
- Fitch, A., Stevenson, F. J., and Chen, Y. (1986). "Complexation of Cu(II) with a soil humic acid: Response characteristics of the Cu(II) ion-selective electrode and ligand concentration effects." *Org. Geochem.* 9, 109-116.
- Garcia Sanchez, A., Alvarez Ayuso, E., and Jimenez de Blas, O. (1999). "Sorption of heavy metals from industrial waste water by low-cost mineral silicates." *Clay Minerals*, 34, 469-477.
- Higgo, J. J. W., Kinniburgh, D. G., Smith, B., and Tipping, E. (1993). "Complexation of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ , and  $\text{Ca}^{2+}$  by humic substances in groundwaters." *Radiochim. Acta*, 61, 91-103.
- Hiraide, M. (1992). "Heavy metal complexed with humic substance in fresh water." *Analytical Sciences*, 8, 453-459.
- Hizal, J. and Apak, R. (2006). "Modeling of cadmium(II) adsorption on kaolinite-based clays in the absence and presence of humic acid." *Applied Clay Science*, 32, 232-244.
- Kipton, H., Powell, J., and Town, R. M. (1992). "Solubility and fractionation of humic acid; effect of pH and ionic medium" *Analytica Chimica Acta*, 267(1), 47-54.
- Liu, A. and Gonzalez, R. D. (2000). "Modeling adsorption of copper(II), cadmium(II) and lead(II) on purified humic acid." *Langmuir*, 16, 3902-3909.
- Loganathan, P. and Burau, R. G. (1973). "Sorption of heavy metal ions by a hydrous manganese oxide." *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 1277-1293.
- Özer, A., Tanyildizi, M. S., and Tümen, F. (1998). "Study of cadmium adsorption from aqueous solution on activated carbon from sugar beet pulp." *Environmental Technology*, 19, 1119-1125.
- Pinheiro, J. P., Mota, A. M., and Bendetti, M. F. (2000). "Effect of aluminum competition on lead and cadmium binding to humic acids at variable ionic strength." *Environ. Sci. Technol.* 34, 5137-5143.
- Seungman, S. and Dongsu, K. (2005). Modification of langmuir isotherm in solution systems-definition and utilization of concentration dependent factor." *Chemosphere*, 58, 115-123.
- Sposito, G. (1980). "Derivation of the freundlich equation of ion exchange reactions in soils." *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43, 652-654.
- Swift, R. S. (1996). Organic matter characterization. In: Sparks, D.L., et al., (Eds.), *Methods of Soil Analysis: Part 3. Chemical Methods*, SSSA Book Series 5. *Soil Science Society of America*, Madison, WI, pp. 1018-1020.
- Tipping, E., Rey-Castro, C., Bryan, S. E., and Hamilton-Taylor, J. (2002). "Al(iii) and fe(iii) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 (18), 3211-3224.
- Tipping, E. (2004). *Cation binding by humic substances*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Vega, F. A., Covelo, F. E., and Andrade, M. L. (2011). "Applying freundlich, langmuir temkin models in cu and pb soil sorption experiments." *Spanish Journal of Soil Science*. 1, 20-37.
- Wu, P., Zhang, Q., Dai, Y., Zhu, N., Dang, Z, Li, P., Wu, J., and Wang, X. (2011). "Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Cr(III) ions from aqueous solutions on humic acid modified Camontmorillonite." *Geoderma*, 164, 215-219.
- Zachara, J. M., Resch, C. T., and Smith, S. C. (1994). "Influence of humic substances on  $\text{Co}^{2+}$  sorption by a subsurface mineral separate and its mineralogic components." *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 553-566.