

Efficient Removal of Cu(II) from Aqueous Solution Using Activated Carbon Modified by Rhamnolipid Biosurfactant

Reza Hassanzadeh-Sablouei¹, Hamid Khoshdast², Vahideh Shojaei³ , Nasrin Mohammadi⁴

1. Department of Mining Engineering, Higher Education Complex of Zarand, Shahid Bahonar University of Kerman, Zarand, Iran. E-mail: rezahs3359@gmail.com

2. Department of Mining Engineering, Higher Education Complex of Zarand, & Mineral Industries Research Center, Shahid Bahonar University of Kerman, Zarand, Iran. E-mail: khoshdast@zarand.ac.ir

3. Corresponding author, Department of Mining Engineering, Higher Education Complex of Zarand, Shahid Bahonar University of Kerman, Zarand, Iran. E-mail: v.shojaei@uk.ac.ir

4. Department of Mining Engineering, Higher Education Complex of Zarand, Shahid Bahonar University of Kerman, Zarand, Iran. E-mail: mohamadinasrin@uk.ac.ir

Article Info

Article type: research paper

Article history:

Received 14 May 2024

Received in revised form

13 September 2024

Accepted 12 October 2024

Published online 11 December 2024

Keywords:

Activated carbon
Modified adsorbent
Rhamnolipid biosurfactant
Adsorption
Heavy metals
Wastewater

ABSTRACT

Objective: One of the environmental challenges of various industries is the removal of heavy metals from aquatic environments. Nowadays, the use of adsorption method is considered as an efficient method to overcome this challenge. Although, the physical and chemical characteristics of the sorbent are of particular importance. In this research, the efficiency of an activated carbon sample modified with rhamnolipid biosurfactants was evaluated in order to remove copper ions from the aqueous environment.

Materials and methods: For this purpose, the effect of some operational parameters including the ratio of adsorbent to metal (50 to 200), initial solution pH (4 to 10) and stirring speed (100 to 300 rpm) on copper removal efficiency in the form of a central composite experimental design was investigated. The results of experimental studies were evaluated using statistical modeling and analysis of variance.

Results: The statistical analysis of the results revealed that the effect of all parameters on the adsorption efficiency was significant, so that the efficiency increased with the increase of the ratio of adsorbent to metal and pH, and with the decrease of the stirring speed. As a result of optimizing the process, the removal efficiency of more than 99% was achieved under the ratio of adsorbent to metal of 200, pH of 7 and stirring speed of 100 rpm. Additional studies under optimal conditions showed that the process follows pseudo-second-order kinetics and the Freundlich isothermal adsorption model. Moreover, thermodynamics and multistep adsorption studies showed that the adsorption of copper on the modified adsorbent is a two-step process including a high-rate primary chemical adsorption followed by a slow physical secondary adsorption, likely precipitation. The evaluation of adsorption selectivity also indicated substantially adverse effect of other metals on the adsorption rate of copper ions.

Conclusions: The results of this research showed that activated carbon improved with rhamnolipid biosurfactants can be used as a promising and efficient sorbent for the treatment of wastewater contaminated with heavy metals.

Citation: Hassanzadeh-Sablouei, Khoshdast, Shojaei, Mohammadi. (2024). Efficient removal of Cu(II) from aqueous solution using activated carbon modified by rhamnolipid biosurfactant, Journal of Separation Science and Engineering, 16 (2), 35-58, <http://doi.org/10.22103/jsse.2024.4481>



© The Author(s).

Publisher: Shahid Bahonar University of Kerman

حذف کارآمد مس از محیط‌های آبی با استفاده از کربن فعال بهبود یافته با بیوسورفکتانت‌های رامنولپیدی

رضا حسن‌زاده سبلوئی^۱، حمید خوشدست^۲، وحیده شجاعی^۳✉، نسرين محمدی^۴

۱. بخش مهندسی معدن، مجتمع آموزش عالی زرنده، دانشگاه شهید باهنر کرمان، زرنده، ایران. رایانامه: rezahs3359@gmail.com

۲. بخش مهندسی معدن، مجتمع آموزش عالی زرنده و پژوهشکده صنایع معدنی دانشگاه شهید باهنر کرمان، زرنده، ایران. رایانامه: khoshdast@zarand.ac.ir

۳. بخش مهندسی معدن، مجتمع آموزش عالی زرنده، دانشگاه شهید باهنر کرمان، زرنده، ایران. رایانامه: v.shojaei@uk.ac.ir

۴. بخش مهندسی معدن، مجتمع آموزش عالی زرنده، دانشگاه شهید باهنر کرمان، زرنده، ایران. رایانامه: mohamadinasrin@uk.ac.ir

اطلاعات مقاله

نوع مقاله: علمی پژوهشی

چکیده

هدف: یکی از چالش‌های زیست‌محیطی صنایع مختلف، حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی است. امروزه، استفاده از روش جذب سطحی به عنوان روشی کارآمد برای غلبه بر این چالش مورد توجه قرار دارد. اگر چه، مشخصات فیزیکی و شیمیایی جاذب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

مواد و روش: در این پژوهش، کارایی یک نمونه زغال فعال بهبود یافته با بیوسورفکتانت‌های رامنولپیدی به منظور حذف یونهای مس از محیط آبی مورد ارزیابی قرار گرفته است. برای این منظور، تأثیر برخی پارامترهای عملیاتی شامل نسبت جاذب به فلز (۵۰ تا ۲۰۰)، pH محیط (۴ تا ۱۰) و دور همزن (۱۰۰ تا ۳۰۰ دور در دقیقه) بر راندمان حذف مس در قالب یک طرح آزمایشی مرکب مرکزی بررسی گردید. نتایج مطالعات آزمایشگاهی با استفاده از مدلسازی آماری و تحلیل آنالیز واریانس مورد ارزیابی قرار گرفتند.

نتایج: تحلیل آماری نتایج نشان داد که تأثیر کلیه پارامترها بر کارایی جذب بارز بوده به نحوی که با افزایش نسبت جاذب به فلز و pH، و همچنین با کاهش دور همزن، راندمان افزایش یافت. در نتیجه بهینه‌سازی فرایند، راندمان حذف بیش از ۹۹٪ با نسبت جاذب به فلز ۲۰۰، pH محیط ۷ و دور همزن ۱۰۰ دور در دقیقه حاصل شد. مطالعات تکمیلی تحت شرایط بهینه نشان داد که فرایند از سینتیک شبه درجه دو و مدل جذب همدمای فروندلیچ پیروی می‌کند. همچنین، بررسی‌های ترمودینامیکی و جذب چندمرحله‌ای نشان داد که جذب مس بر جاذب اصلاح شده یک فرایند دومرحله‌ای شامل جذب اولیه شیمیایی با نرخ بالا و سپس، جذب ثانویه فیزیکی آهسته، احتمالاً ترسیب، می‌باشد. ارزیابی گزینش‌پذیری جذب نیز بیانگر تأثیر منفی سایر فلزات بر جذب مس می‌باشد.

نتیجه‌گیری: نتایج این پژوهش نشان داد که زغال فعال بهبود یافته با بیوسورفکتانت‌های رامنولپیدی را می‌توان به عنوان جاذب بالقوه و کارآمد برای تصفیه پسابهای آلوده به فلزات سنگین مورد استفاده قرار داد.

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱۴۰۳/۰۲/۲۵

دریافت فایل اصلاح شده نهایی: ۱۴۰۳/۰۶/۲۳

پذیرش: ۱۴۰۳/۰۷/۲۱

انتشار: ۱۴۰۳/۰۹/۲۱

کلمات کلیدی:

کربن فعال

جاذب اصلاح شده

بیوسورفکتانت رامنولپیدی

جذب سطحی

فلزات سنگین

پساب

استناد: حسن‌زاده سبلوئی، خوشدست، شجاعی، محمدی (۱۴۰۳). حذف کارآمد مس از محیط‌های آبی با استفاده از کربن فعال بهبود یافته با بیوسورفکتانت‌های رامنولپیدی. نشریه علوم و مهندسی جداسازی، (۲)، ۱۶-۵۸-۳۵. <http://doi.org/10.22103/jsse.2024.4481>



© نویسندگان

ناشر: دانشگاه شهید باهنر کرمان

۱- مقدمه

هر ساله، تخلیه فلزات سنگین از صنایع مختلف به محیط‌های آبی، سبب آلودگی زیستگاه‌های آبی می‌گردد و آثار مخرب زیست‌محیطی متعددی را به اکوسیستم طبیعی تحمیل می‌کند [۲، ۱]. اثرات مخرب زیست‌محیطی حضور فلزات سنگین در منابع آبی بیش از هر چیز ناشی از سمیت فراوان و عدم زیست‌تخریب‌پذیری این آلاینده‌ها می‌باشد [۳]. در میان آلاینده‌های مختلف، مس یکی از خطرناکترین آلاینده‌های فلزی است که طی مکانیزم‌های طبیعی و مصنوعی، با آلوده کردن زنجیره غذایی طبیعی، مسبب اثرات منفی متعددی در سلامتی حیات وحش و انسان می‌گردد. در حال حاضر مهمترین منابع آلودگی مس، صنایع معدنی، به صورت خاص صنایع فرآوری مس، و صنایع پایین‌دستی ساخت و تولید مصنوعات مس مانند کارخانه‌های ذوب مس و تولید سیم‌های مسی می‌باشد [۴-۶]. لذا، حذف یا کاهش کارآمد این فلز از محیط‌های آبی یکی از دغدغه‌های فعالان محیط‌زیست و موضوع مورد توجه پژوهشگران بوده است [۷، ۸]. طی چند دهه گذشته، فناوری‌های متعددی به منظور تصفیه آب‌های آلوده به فلزات سنگین توسعه یافته است که از مهمترین آنها می‌توان به ترسیب، تبادل یونی، جذب، فیلتراسیون، فلوتاسیون، اسمز معکوس، فلوکولاسیون و روش‌های الکتروشیمیایی اشاره نمود [۹-۱۴]. در میان روش‌های فوق، جذب یکی از روش‌های مورد توجه هم در حوزه پژوهش و هم در مقیاس صنعتی بوده است. این توجه بیش از هر چیز مرهون سادگی فناوری، کارآمدی مطلوب و شناخت بیشتر فرایندهای حاکم بر این فرایند می‌باشد [۱۵]. اگر چه، توجه به سه ویژگی اصلی این روش، یعنی جاذب مناسب، ظرفیت جذب کافی و مقرون به صرفه بودن، همواره موضوع اصلی اغلب مطالعات صورت گرفته بوده است [۱۶].

در همین راستا، تاکنون جاذب‌های متعددی برای دستیابی به کارایی بیشینه جذب چه در مقیاس آزمایشگاهی و چه صنعتی معرفی شده و توسعه یافته است. به طور کلی، این جاذب‌ها را می‌توان به سه گروه جاذب‌های طبیعی مانند زئولیت‌های طبیعی، جاذب‌های فرآوری شده مانند انواع کربن فعال و نانوجاذب‌ها، و جاذب‌های ارتقاء یافته، شامل انواع جاذب‌های گروه‌های قبلی که خواص جذبی آنها توسط یک یا تعداد بیشتری مواد طبیعی، مصنوعی و یا زیستی ارتقاء یافته است. کربن فعال یکی از جاذب‌های بسیار متداول است که به طور گسترده نه تنها در صنایع تصفیه آب، بلکه در سایر صنایع فرآوری نیز مورد استفاده می‌گیرد. این جاذب از منابع آلی متعددی تولید می‌شود و لذا، ظرفیت و ویژگی‌های جذب بسیار متنوعی را ارائه می‌دهد. صرفنظر از این تنوع خواص جذبی، ارتقاء ظرفیت جذب این جاذب به عنوان یک موضوع جذاب برای پژوهش، مورد توجه محققین متعددی قرار گرفته است. به عنوان مثال، بهبود خواص جذبی کربن فعال با جاذب‌های طبیعی مانند بنتونیت [۱۷]، زئولیت [۱۸، ۱۹]، مونتموریلونیت [۲۰] و اکسید منگنز [۲۱] توسط برخی از محققین مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج این مطالعات نشان داده است که با استفاده از این جاذب‌های بهبود یافته، می‌توان به کارایی جذب بیش از ۹۰٪ برای انواع فلزات سنگین دست یافت. یکی دیگر از رویکردهای جدید در بهبود خواص کربن فعال، افزایش سطح مخصوص و نقاط جذب در سطح، با استفاده از نانوذرات معدنی است. مطالعات نشان داده است که با استفاده از این جاذب‌های اصلاح شده می‌توان با راندمان بالایی، طیف گسترده‌ای از آلاینده‌ها شامل فلزات سنگین و مواد رنگی را از محیط‌های آبی حذف کرد. از جمله نانومواد که برای اهداف اصلاحی مورد استفاده قرار گرفته‌اند می‌توان به NiFe_2O_4 [۲۲]، NiCo_2S_4 [۲۳] و NiCo_2O_4 [۲۴] اشاره نمود. راندمان جذب نیز برای فلزات سنگین بیش از ۹۰٪ و برای مواد رنگی تا ۱۰۰٪ نیز گزارش شده است. استفاده از نیتريد کربن چه به صورت تنها [۲۵] و چه همراه با گرافین [۲۶] نیز برای ارتقاء خواص جذبی کربن فعال مورد استفاده قرار گرفته است. این مواد راندمان جذبی بین ۸۰ تا ۹۰ درصد را برای انواع آلاینده‌ها فراهم کرده‌اند.

برخی پژوهشگران تلاش کرده‌اند تا با استفاده از مواد پلیمری مانند پورفیرین [۲۷]، لیگنین [۲۸]، پلی آنیلین [۲۹] و سلولز [۳۰، ۳۱]، سطح ویژه جذب کربن فعال را افزایش دهند. نتایج این پژوهش‌ها نشان داده است که این جاذبه‌های اصلاح شده از ظرفیت جذب بالایی (> ۹۵٪) برخوردارند. همچنین، دارای خواص ضدباکتری نیز هستند که کارایی آنها را به خصوص در تصفیه پساب‌های با آلودگی میکروبی افزایش می‌دهد. چیتوسان یکی دیگر از مواد مورد استفاده جهت بهبود خواص جذبی کربن فعال است. این ترکیبات قندی دارای ساختاری غیرخطی از پلی ساکاریدها هستند که برخلاف اغلب ترکیبات غیرآلی یا پلیمری شیمیایی، دارای زیست‌تخریب‌پذیری می‌باشند. کارایی جذب این جاذبه‌های اصلاح شده کمتر از ۸۵٪ گزارش شده است [۳۲-۳۴].

اگر چه تا کنون پژوهش‌های متعددی برای بهبود خواص جذبی کربن فعال صورت گرفته است، اما هر یک از جاذبه‌های فوق دارای نقاط ضعفی نیز هستند که نیاز به پژوهش در این زمینه برای دستیابی به جاذبی با ویژگی‌های آرمانی را ایجاب می‌کند. به عنوان مثال، کربن‌های فعال اصلاح شده با مواد طبیعی به زمان فرایند بالا، معمولاً چند ساعت تا یک روز، نیاز دارند و نیز، فاقد زیست‌تخریب‌پذیری هستند. انواع اصلاح شده با نانومواد نیز اگر چه زمان فرایند را معمولاً به کمتر از یک ساعت کاهش می‌دهند، اما در مواردی، پیچیدگی فرایند تولید ترکیب (کامپوزیت) و نیز عدم زیست‌تخریب‌پذیری، کاربرد آنها را با چالش روبرو می‌کند. انواع بهبود یافته با نیتريد کربن نیز راندمان جذب کم و زمان فرایند طولانی دارند. کربن‌های فعال اصلاح شده با مواد پلیمری نیز گزینش‌پذیری اندکی دارند و به دلیل خواص سمی پلیمرها، ممکن است موجودات ذره‌بینی مفید در محیط آبی را نیز در معرض خطر قرار دهند. همچنین، به دلیل پیوند ضعیف بین زنجیر هیدروکربنی پلیمر و سطح آلی کربن فعال، این جاذبه‌ها پایداری اندکی داشته و معمولاً پس از بازیابی جاذب، کارایی خود را به شدت از دست می‌دهند. استفاده از چیتوسان نیز اگر چه از دیدگاه زیست محیطی مطلوب است اما به دلیل ظرفیت پایین و کاهش کارایی پس از بازیابی مجدد، چندان مورد استقبال قرار نگرفته است. نکته دیگر در پژوهش‌های در دسترس، عدم استفاده از اصلاح‌کننده‌های زیستی برای ارتقاء خواص کربن فعال است. لذا، در این پژوهش، برای اولین بار قابلیت جذب یک نمونه کربن فعال که با استفاده از بیوسورفکتانت‌های رامنولیپیدی بهبود یافته، مورد بررسی قرار گرفته است. استفاده از بیوسورفکتانت‌های رامنولیپیدی، به دلیل قابلیت بالای جذب فلزات سنگین و نیز سازگاری با محیط زیست دارای اهمیت می‌باشد. برای این منظور، تأثیر برخی پارامترهای عملیاتی مهم بر کارایی جذب کربن فعال اصلاح شده، در قالب یک برنامه آزمایشی سازمان‌یافته، بررسی و ضمن بهینه‌سازی فرایند، جنبه‌های مختلف فرایندی شامل سینتیک، ترمودینامیک، جذب همدم و گزینش‌پذیری فرایند مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد شیمیایی و بیوسورفکتانت مورد استفاده

به منظور تولید جاذب بهبودیافته، از یک نمونه کربن فعال استحصال شده از پوست پسته استفاده شد. کربن فعال مورد نظر از شرکت کربن پارس (رفسنجان، ایران) تهیه شد. برخی از خواص مهم فیزیکی و شیمیایی نمونه کربن فعال دریافتی در جدول ۱ ارائه شده است. برای بهبود زیستی خواص کربن فعال، نمونه بیوسورفکتانت با خلوص بالا (۹۹٪) از مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی فوکوس (زرنند، ایران) تهیه شد. این بیوسورفکتانت ترکیبی از دو ساختار مونورامنولیپید و دی‌رامنولیپید با نسبت وزنی مساوی می‌باشد [۳۵]. برای آزمایش‌های جذب نیز، نمک‌های

فلزات مس، کادمیوم، سرب و روی با خلوص آزمایشگاهی تولید شرکت مرک آلمان استفاده گردید. به منظور حذف اثر آنیونی، کلیه نمکها به صورت ترکیب نیترات مورد استفاده قرار گرفتند.

جدول ۱. خواص فیزیکی و شیمیایی کربن فعال مورد استفاده در مطالعات
Table 1: Physical and Chemical properties of the activated carbon

ویژگی property	منشاء origin	خلوص purity	حجم کلی حفرات volume of holes
مقدار amount	پوست پسته pistachio skin	99%	0.3373 cm ³ g ⁻¹
ویژگی property	ابعاد متوسط حفرات dimensions of the holes	حجم مخصوص volume	سطح مخصوص surface area
مقدار amount	1.87 nm	166.01 cm ³ g ⁻¹	722.58 m ² g ⁻¹

۲-۲- نحوه بهبود کربن فعال توسط بیوسورفکتانت

به منظور بهبود خواص جذبی کربن فعال، ابتدا ۱۵ گرم کربن فعال توسط آب دی‌یونیزه شسته و در دمای ۵۰°C خشک شد. سپس، نمونه خشک شده به ۵۰۰ میلی لیتر محلول بیوسورفکتانت ۵۰ ppm اضافه گردید و در دور همزن ۳۰۰ rpm، به مدت ۲۴ ساعت همزده شد. پس از مخلوط‌سازی، نمونه جامد، فیلتر و در دمای ۵۰°C خشک گردید و برای استفاده‌های بعدی، در بسته‌بندی خلاء در جای خشک و خنک نگهداری شد [۳۶].

۲-۳- نحوه انجام آزمایشهای جذب

۲-۳-۱- طراحی و تحلیل آزمایشها

به منظور بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی مهم شامل نسبت جاذب به فلز (C/M)، pH محیط و دور همزن، از یک طرح آزمایشی پاسخ سطح از نوع مرکب مرکزی (CCD) استفاده شد. این طرح گزینه بسیار مناسبی برای بررسی آزمایشهای متوالی بوده و اطلاعات بسیار مطلوبی در خصوص تأثیر اصلی هر پارامتر، تأثیرات متقابل احتمالی میان آنها و همچنین، امکان تعیین شرایط بهینه برای دستیابی به حداکثر مقدار پارامتر پاسخ را با کمترین تعداد آزمایش فراهم می‌کند [۳۷]. در این پژوهش، مقدار حذف مس از محیط آبی، به عنوان پاسخ فرایند، در تحلیل نتایج طراحی آزمایش در نظر گرفته شد. متغیرهای عملیاتی مورد بررسی در مطالعات به همراه سطوح انتخاب شده در طراحی آزمایش در جدول ۲ ارائه شده است. طرح آزمایش نهایی به همراه نتایج عملی حذف مس نیز در جدول ۳ نشان داده شده است. برای انجام هر آزمایش جذب، ابتدا، مقدار مناسب از جاذب (طبق طرح آزمایشی) به ۲۰۰ میلی لیتر محلول فلز مس با غلظت ۲۰۰ ppm اضافه شد. سپس، pH محلول با محلول ۰/۱ مولار از HCl و یا NaOH طبق طرح آزمایشی تنظیم گردید. آنگاه، سیستم جذب برای ۲۴ ساعت در دور همزن معین، قرار داده شد تا از جذب کامل اطمینان حاصل گردد. در نهایت، مخلوط فیلتر شد و محلول برای تعیین مقدار مس محتوی با استفاده از روش آنالیز جذب اتمی (دستگاه واریان، مدل SpectraAA 220)، مورد استفاده قرار گرفت. مقدار حذف مس (٪) نیز با استفاده از معادله زیر محاسبه گردید [۳۸]:

$$R_{Cu} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که C_0 و C_t به ترتیب غلظتهای اولیه و نهایی مس در محلول هستند.

جدول ۲. متغیرهای عملیاتی و سطوح انتخاب شده در طراحی آزمایشهای جذب

Table 2: Operational variables and selected levels in the design of adsorption experiments

Levels values مقادیر سطوح					نام name	متغیر variable
برون یابی بالایی Higher extrapolation	بالا up	وسط middle	پایین down	برون یابی پایینی Lower extrapolation		
237.5	200	125	50	12.5	نسبت جاذب به فلز Absorbent to metal ratio	A
11.5	10	7	4	2.5	pH محیط Environment pH	B
350	300	200	100	50	دور همزن (rpm) Mixer Speed (rpm)	C

جدول ۳. طرح آزمایشی نهایی مورد استفاده در مطالعات جذب به همراه مقادیر حذف مس به دست آمده

Table 3: The final experimental design used in the adsorption studies along with the copper removal values obtained

RCu (%)	C	B	A	شماره Number	RCu (%)	C	B	A	شماره Number
99.43	200	7	237.5	17	99.32	300	10	200	1
99.35	300	10	200	18	57.38	200	7	125	2
38.96	300	10	50	19	94.71	300	4	200	3
7.32	200	7	12.5	20	82.31	50	7	125	4
0	200	2.5	125	21	59.79	350	7	125	5
19.97	300	4	50	22	91.16	100	4	200	6
94.51	300	4	200	23	82.55	50	7	125	7
21.38	100	10	50	24	11.84	200	7	12.5	8
98.08	100	10	200	25	85.57	200	11.5	125	9
61.53	350	7	125	26	0	200	2.5	125	10
91.27	200	4	200	27	81.03	200	7	125	11
18.69	300	4	50	28	12.64	100	4	50	12
39.81	300	10	50	29	81.24	200	7	125	13
29.11	100	10	50	30	57.69	200	7	125	14
99.37	200	7	237.5	31	85.5	200	11.5	125	15

۲-۳-۲- مطالعات ترمودینامیکی، سینتیکی، جذب تعادلی و گزینش پذیری

به منظور بررسی دقیق تر فرایند جذب مس بر سطح جاذب تولید شده، ابتدا شرایط عملیاتی برای دستیابی به جذب بیشینه، بهینه گردید. سپس، جهت بررسی تأثیر دما بر کارایی فرایند، رفتار جذب مس تحت شرایط بهینه و در دماهای ۲۵، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درجه سانتیگراد بررسی شد. همچنین، مطالعات سینتیکی نیز تحت شرایط بهینه انجام و ضمن محاسبه راندمان جذب در بازه‌های زمانی مناسب، مدل‌های مربوطه برازش داده و ارزیابی شدند. برای مطالعات جذب همدم، با حفظ سایر متغیرهای عملیاتی در مقدار بهینه، تأثیر غلظت اولیه مس از مقدار ۵۰ تا ۲۵۰ ppm بر کارایی جذب بررسی و نتایج با مدل‌های مناسب تطبیق داده شدند. کارایی جاذب در محیط رقابتی نیز در حضور فلزات کادمیوم، سرب و روی ارزیابی و گزینش‌پذیری سیستم بررسی گردید.

۳- ارائه و تحلیل نتایج

۳-۱- آنالیز آماری طرح آزمایشی

به طور کلی، طرح آزمایشی مرکب مرکزی (CCD) با استفاده از یک مدل چندمتغیره غیرخطی، ارتباط میان پارامتر پاسخ با متغیرهای عملیاتی را مورد ارزیابی قرار می‌دهد [۳۹]. در این پژوهش، مدل مورد نظر با استفاده از نرم‌افزار Design Expert (نسخه ۱۳) برای حذف مس به عنوان پاسخ فرایند، با برازش بر داده‌های آزمایشگاهی (جدول ۳) به شکل زیر توسعه داده شد:

$$R(\%) = 70.56 + 28.74A + 18.64B - 5.54C + 5.12AB - 9.58AC + 8.43BC - 6.73A^2 - 11.94B^2 \quad (2)$$

معادله (۲)، سپس برای ارزیابی نحوه تأثیر متغیرهای عملیاتی بر راندمان حذف مس مورد استفاده قرار گرفت. میزان بارز بودن مدل را می‌توان با استفاده از آنالیز واریانس مورد بررسی قرار داد. نتایج آنالیز واریانس مدل در سطح اعتماد ۹۵٪ در جدول ۴ ارائه شده است. چنانچه مشاهده می‌شود، مدل توسعه یافته به دلیل مقدار بالای آزمون فیشر (۳۳/۶) و مقدار بسیار پایین ضریب احتمال (< 0.0001) بارز و قابل اعتماد می‌باشد [۴۰]. همچنین، با توجه به جدول ۴ مشاهده می‌شود که تأثیر کلیه متغیرهای عملیاتی بر راندمان حذف بارز است. تأثیرات متقابل میان دور همزن و سایر پارامترها (یعنی AC و BC) نیز بارز می‌باشد. اگر چه تأثیر متقابل میان نسبت جاذب به فلز و pH بارز نیست، اما بررسی‌ها نشان داد که حضور این فاکتور در مدل، نتایج برازش را بهبود می‌بخشد. نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها نیز ابزاری سودمند برای ارزیابی مناسب بودن مدل می‌باشد. روند نسبتاً یکنواخت نمودار احتمال نرمال برای حذف مس در شکل ۱(الف) مؤید فرض نرمال بودن داده‌ها و استقلال مقادیر باقیمانده طی تحلیل‌های آماری است. همچنین، مقادیر بالای ضریب ارتباط نرمال ($R^2 = 92/75\%$) و تعدیل یافته ($Adj R^2 = 89/99\%$) نشان می‌دهد که مدل انطباق خوبی با داده‌ها دارد. مقدار قابل قبول ضریب ارتباط پیش‌بینی شده ($Pred R^2 = 84/96\%$) و تطابق آن با نمودار مقادیر واقعی نسبت به مقادیر پیش‌بینی در شکل ۲(ب) نیز بیانگر آن است که مدل توسعه یافته قادر است مقادیر راندمان حذف را تحت شرایط عملیاتی جدید در فضای طرح آزمایشی با دقت مطلوبی پیش‌بینی نماید [۴۱]. پارامتر دقت کفایت یک معیار آماری مهم است که نشان‌دهنده نسبت سیگنال به نویز می‌باشد که در نسبت‌های بیشتر از ۴ مطلوب است. در این پژوهش، این نسبت برابر با ۱۷/۰۳ می‌باشد که مؤید توانایی بالای مدل در پیش‌بینی نتایج در فضای طرح آزمایشی است [۴۲].

۳-۲- تفسیر تأثیرات اصلی و متقابل متغیرهای عملیاتی

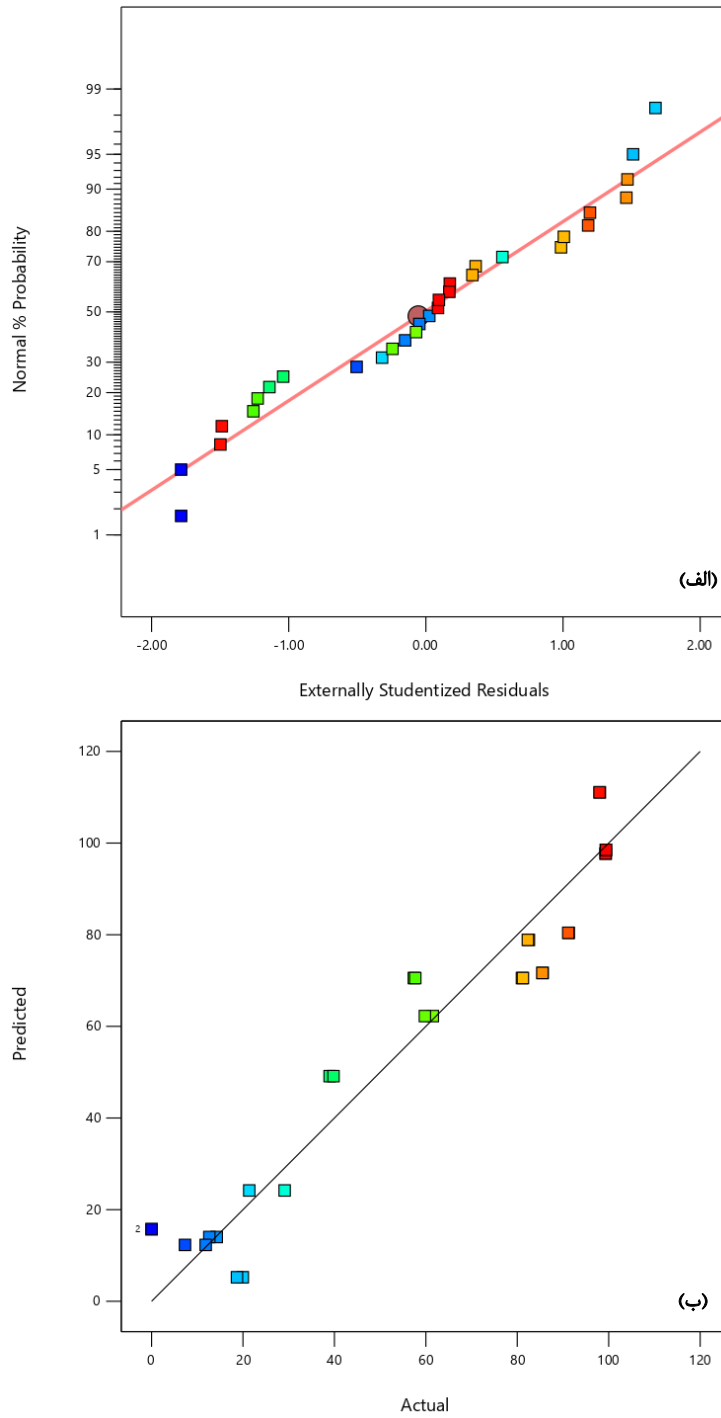
تأثیر انفرادی هر یک از پارامترهای عملیاتی را می‌توان با استفاده از نمودارهای تأثیرات اصلی بررسی نمود. در این نمودارها، تغییرات پارامتر پاسخ نسبت به تغییرات هر متغیر عملیاتی در محدوده سطوح پایین تا بالا، در حالی که مقدار سایر متغیرها در سطح وسط در نظر گرفته می‌شود، رسم می‌شود. لازم به ذکر است که مقادیر برون‌یابی در نمودارهای اصلی لحاظ نمی‌شوند زیرا نرم‌افزار، این مقادیر را جهت بهبود مدل داده‌ها (معادله ۲) مورد استفاده قرار می‌دهد [۴۳]. نمودارهای تأثیرات اصلی برای راندمان حذف مس در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. چنانچه در شکل ۲(الف) مشاهده می‌شود، راندمان حذف با افزایش نسبت جاذب به فلز افزایش می‌یابد. بدیهی است که با افزایش مقدار جاذب، نقاط جذب نیز افزایش یافته و در نتیجه، مقدار بیشتری از گونه‌های مس بر سطح جاذب جذب می‌شود. شکل ۲(ب) تغییرات حذف مس را در مقادیر مختلف pH نشان می‌دهد. با توجه به شکل، راندمان حذف با افزایش pH تا محدوده خنثی افزایش می‌یابد و سپس، از روندی خطی پیروی می‌کند. ماهیت آنیونی بیوسورفکتانت‌های رامنولیبیدی

ناشی از حضور گروه‌های متعدد کربوکسیل در ساختار آن است. با کاهش pH، گروه‌های کربوکسیل به دلیل برهمکنش میان یون‌های هیدروژن به تدریج خنثی می‌شوند و در نهایت، در مقادیر pH بسیار اسیدی، بیوسورفکتانت رسوب می‌کند [۴۴]. بنابراین، کاتیون‌های مس قادر به برهمکنش با گروه‌های کربوکسیل آنیونی نیستند و مقدار جذب به شدت کاهش می‌یابد. در مقابل، چنانچه pH به سمت محیط‌های قلیایی میل می‌کند، مولکول‌های رامنولیپید به دلیل برهمکنش با یون سدیم حاصل از هیدروکسید سدیم (به عنوان تنظیم‌کننده pH) با گروه‌های اکسیدریل در ساختار بیوسورفکتانت خنثی می‌شوند. مطالعات به خوبی نشان داده است که مولکول‌های رامنولیپید بیشترین کارایی را در pH حدود ۶/۸ ارائه می‌دهند و این، دلیل جذب بیشینه مس در این شرایط می‌باشد (شکل ۲(ب)) [۴۵]. شکل ۲(ج) نیز نشان می‌دهد که راندمان حذف با افزایش نرخ همزدن به تدریج کاهش می‌یابد. این تأثیر را می‌توان به افزایش اغتشاش در محیط آبی و در نتیجه، کاهش کارایی اتصال گونه‌های مس با سطح جاذب نسبت داد [۴۶].

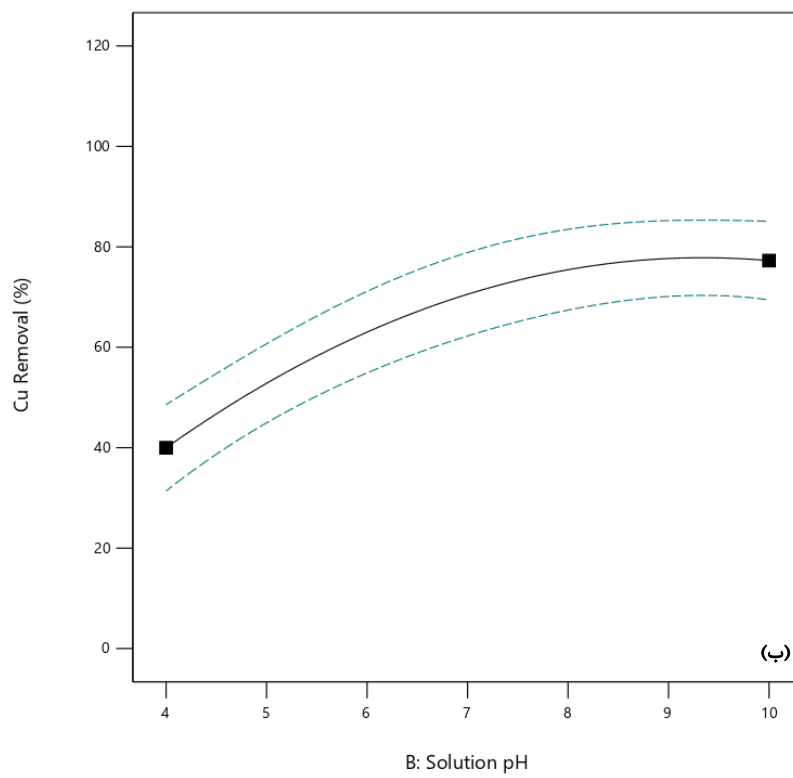
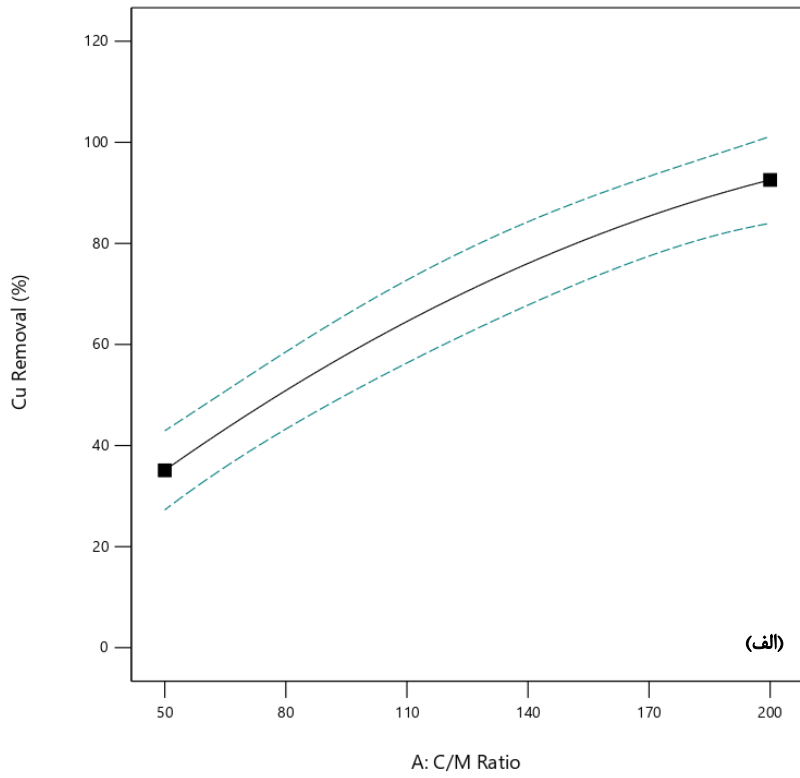
جدول ۴. نتایج آنالیز واریانس طرح آزمایشی مرکب مرکزی برای جذب مس

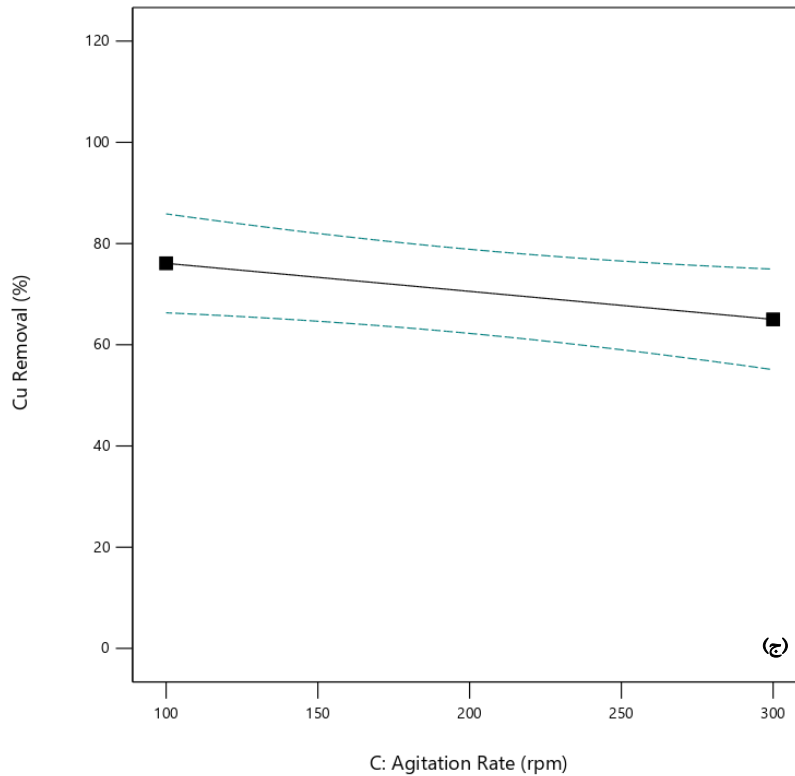
Table 4: Conclusion of analysis of variance of central composite experimental design for copper absorption

مقدار احتمال (<i>p</i> -value)	مقدار فیشر (<i>F</i> -value)	میانگین توان دوم Mean Square	درجه آزادی df	مجموع توان دوم Sum of Squares	منبع واریانس Source
<0.00001	33.6	4325.25	8	34602.04	مدل Model
<0.00001	127.33	16389.91	1	16389.91	نسبت جاذب به فلز (A) Adsorbent to Metal Ratio (A)
<0.0001	53.56	6894.84	1	6894.84	pH محلول (B) Environment pH (B)
0.0412	4.73	608.84	1	608.84	دور همزن (C) Mixer Speed (rpm)
0.1425	8.11	298.8	1	298.8	AB
0.0096	6.29	1043.99	1	1043.99	AC
0.0205	5.46	809.06	1	809.06	BC
-	-	702.81	1	702.81	A ²
-	-	2212.95	1	2212.95	B ²
-	-	128.72	21	2703.17	باقیمانده Residual
-	-	35.57	16	601.17	خطای خالص Pure Error
-	-	-	29	37305.21	کل Cor Total



شکل ۱: نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها (الف) و نمودار مقایسه بین مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده (ب) راندمان حذف مس
Figure 1: Normal probability Plot of residuals (a) and comparison diagram between actual and predicted values (b) of copper removal efficiency





شکل ۲: تأثیر انفرادی متغیرهای عملیاتی بر کارایی حذف مس: الف) نسبت جاذب به فلز، ب) pH محیط، و ج) نرخ همزدن
Figure 2: Individual effect of operational variables on copper removal efficiency: a) adsorbent-to-metal ratio, b) environment pH, and c) stirring rate

نمودارهای پاسخ سطح سه بعدی که شامل تغییرات پارامتر پاسخ نسبت به تغییرات همزمان دو متغیر عملیاتی هستند را می‌توان به عنوان روشی بسیار مفید برای بررسی تأثیرات متقابل متغیرها مورد استفاده قرار داد [۴۷]. چنانچه در جدول ۴ مشاهده می‌شود، تأثیرات متقابل میان دور همزن و سایر پارامترها بارز و قابل تحلیل است. نمودار پاسخ سطح این تأثیرات متقابل در شکل ۳ نشان داده شده است. شکل ۳ نشان می‌دهد که میان متغیرهای عملیاتی رابطه غیرخطی وجود دارد و نیز، جذب بیشینه در سطح بالای نسبت جاذب به فلز، سطح پایین دور همزن و حدود سطح وسط pH محیط حاصل می‌شود.

۳-۳- بهینه‌سازی فرایند جذب مس

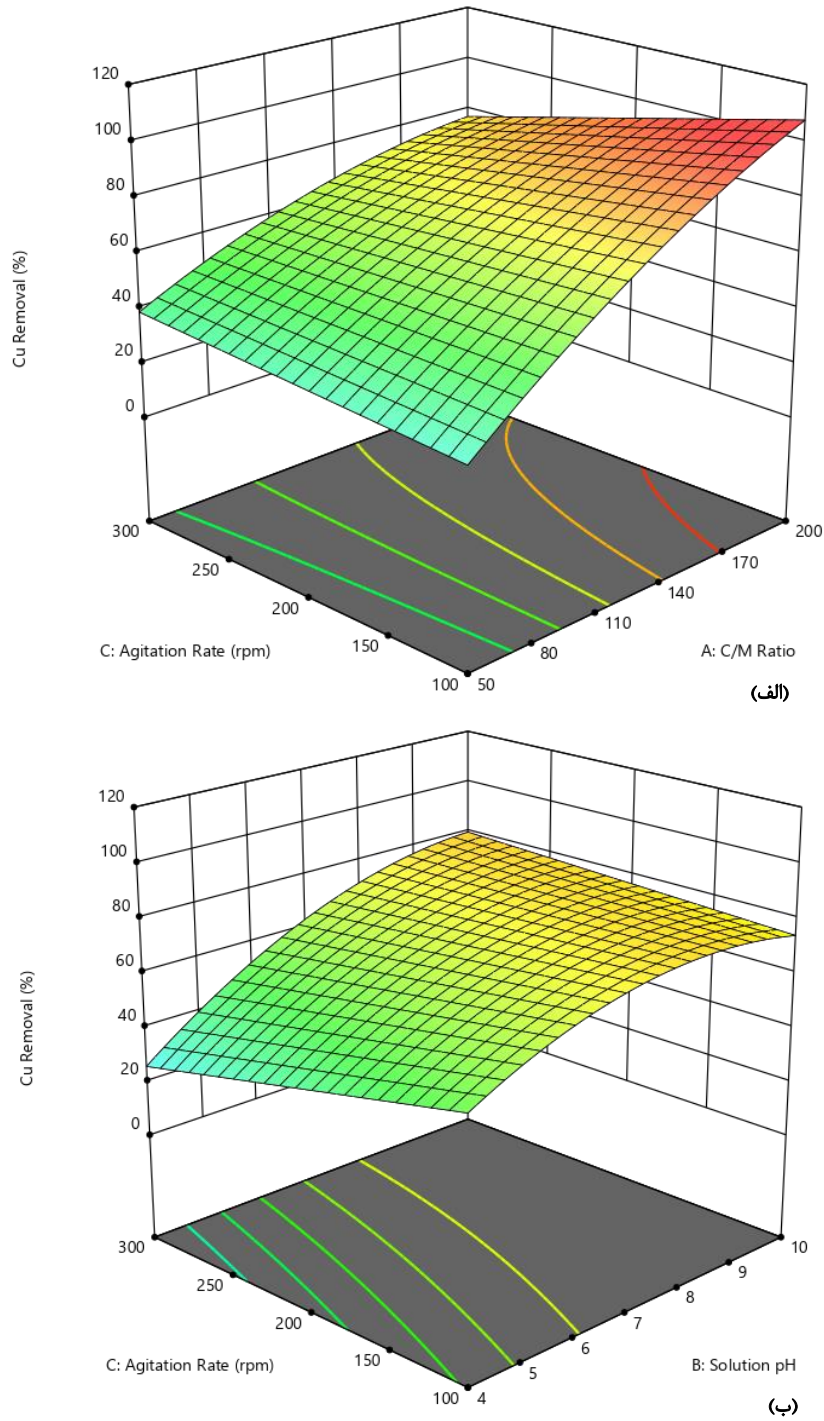
نرم‌افزار Design Expert ابزاری قدرتمند برای پیش‌بینی شرایط بهینه‌ای است که تحت آن، پاسخ فرایندی بیشینه (یا هدف) را می‌توان به دست آورد. نرم‌افزار با استفاده از مدل توسعه یافته (معادله ۲)، فهرستی از شرایط بهینه‌ای را ارائه می‌دهد که توسط آنها می‌توان به پاسخ مدنظر رسید. انتخاب شرایط بهینه، در نهایت، توسط مهندس و با در نظر گرفتن شرایط فنی و اقتصادی صورت خواهد گرفت. در همین راستا، برای دستیابی به حذف مس حداکثری با مقدار پیش‌بینی شده ۹۸/۸۶٪ توسط نرم‌افزار شرایط بهینه شامل نسبت جاذب به فلز برابر ۱۹۰/۰۳، pH محیط برابر با ۷/۰۷ و دور همزن ۱۰۲/۶۸ rpm را پیشنهاد نمود. لذا، به منظور اعتبارسنجی شرایط پیشنهادی، دو آزمایش در شرایط نسبت جاذب به فلز ۲۰۰، pH برابر با ۷ و دور همزن ۱۰۰ انجام شد و مقدار ۹۹/۱۳±۰/۲۴٪ (معادل mg/g) (۵/۲۲) به دست آمد. لذا، این شرایط برای انجام ادامه مطالعات تکمیلی در نظر گرفته شد. همچنین، جهت ارزیابی تأثیر اضافه نمودن بیوسورفکتانت و مقایسه کارایی جذب کربن فعال قبل و بعد از اصلاح توسط رامنولپید، تحت

شرایط بهینه، یک آزمایش جذب توسط کربن فعال خام انجام شد. نتایج این بررسی نشان داد که با استفاده از کربن فعال به تنهایی، ۷۴/۷۷٪ مس از سیستم حذف شد. مقایسه کارایی حذف مس توسط کربن فعال خام و اصلاح شده نشان می‌دهد که استفاده از بیوسورفکتانت رامنولپیدی تحت شرایط بهینه می‌تواند کارایی جذب کربن فعال را به میزان قابل توجهی بهبود بخشد. حذف مس از محیط‌های آبی توسط کربن فعال تنها و یا کامپوزیت‌های آن توسط برخی محققین مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج برخی از مطالعات در جدول ۵ ارائه شده است. چنانچه مشاهده می‌شود، کارایی کربن فعال متناسب با منبع تهیه آن بسیار متفاوت است. اما، در اغلب موارد، نیاز به زمان جذب بالا می‌تواند از نظر فنی و اجرایی یک چالش در نظر گرفته شود.

جدول ۵. خلاصه‌ای از نتایج برخی از تحقیقات انجام شده بر روی حذف مس توسط کربن فعال و کامپوزیت‌های آن

Table 5: A summary of the results of some research conducted on the removal of copper by activated carbon and its composites

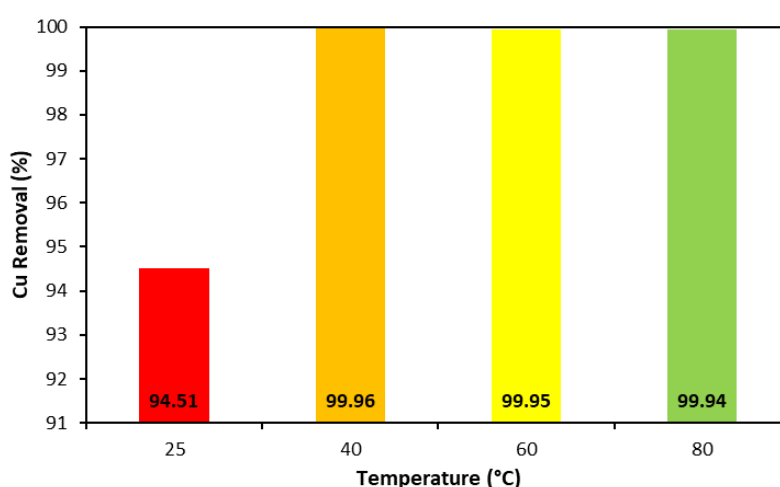
مرجع Reference	زمان تماس (h) Reaction time (h)	دما (°C) Temperature (°C)	pH محلول pH of the solution	کارایی جذب (%) Absorption (%) efficiency	جاذب (یا کامپوزیت) Absorbent (or Composite)
[48]	10	50	5	96.87	هیدروکسید آپاتیت/کربن فعال پوست نارگیل Apatite hydroxide/coconut shell activated carbon
[49]	3.6	25	5	97.40	نانوذرات TiO ₂ /کربن فعال پوست پرتغال TiO ₂ nanoparticles/orange peel activated carbon
[50]	0.33	25	5.28	95.09	کربن فعال از جلبک سبز Activated carbon from green algae
[51]	0.25	25	5	97	کربن فعال از درخت چریش Activated carbon from neem tree
[52]	2	25	8.5	79.90	کربن فعال از پوست نارگیل Activated carbon from coconut shell
[53]	2	25	5	95	کربن فعال از پوست مرکبات Activated carbon from citrus peel
[54]	2	25	5	83	کربن فعال برگ درخت موز Banana leaf active carbon



شکل ۳: نمودارهای سه بعدی تأثیرات متقابل میان (الف) دور همزن و نسبت جاذب به فلز، و (ب) دور همزن و pH محیط
Figure 3: 3D plots of interactions between (a) stirrer speed and adsorbent-to-metal ratio, and (b) stirrer speed and ambient pH

۳-۴- بررسی تأثیر دما بر فرایند جذب

تأثیر تغییرات دما بر راندمان حذف مس در شکل ۴ نشان داده شده است. چنانچه مشاهده می‌شود، راندمان جذب با افزایش دما افزایش می‌یابد تا در دمای 40°C به مقدار بیشینه رسیده و ثابت می‌ماند. اگر چه اجرای فرایندهای جذب در دماهای بالا معمولاً توجیه اقتصادی ندارد اما با استفاده از ارتباط دما با نرخ جذب می‌توان دید بهتری نسبت به مکانیزم حاکم بر فرایند پیدا نمود. چنانچه در نمودارهای تأثیرات اصلی (شکل ۲(ج)) مشاهده شد، دور همزن تأثیری ملایمی بر راندمان حذف داشت. بنابراین، با توجه به شکل ۴، می‌توان انتظار داشت که جذب مس بر سطح جاذب احتمالاً ناشی از ترکیبی از فرایندهای فیزیکی و شیمیایی باشد [۵۵]. این نتیجه‌گیری در بخشهای بعدی مورد بررسی بیشتر قرار خواهد گرفت.



شکل ۴: تأثیر دما بر راندمان حذف مس از محیط آبی تحت شرایط عملیاتی بهینه

Figure 4: Effect of temperature on copper removal efficiency from aqueous environment under optimal operating conditions

۳-۵- نتایج مطالعات سینتیکی

به طور کلی، سینتیک هر فرایند جذب را می‌توان در قالب یا مدل سینتیکی شبه درجه یک به شکل زیر:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

که k_1 ثابت نرخ سینتیک (h^{-1}) و q_e مقدار تعادلی فلز جذب شده بر سطح جاذب (mg/g) می‌باشد، و یا مدل شبه درجه دو به صورت زیر بررسی نمود:

$$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

که k_2 ثابت نرخ سینتیک ($\text{g.mg}^{-1} \text{h}$) تحت شرایط تعادلی است. پارامتر q_t (g.mg^{-1}) نیز مقدار فلز جذب شده در هر زمان t است که به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (5)$$

که C_0 غلظت اولیه مس در محلول (mg/L) و C_t غلظت فلز (mg/L) در هر زمان t است [۵۶]. متغیرهای V و W نیز نشاندهنده جرم جاذب (g) و حجم محلول (L) هستند. نتایج برازش مدل‌های سینتیکی با داده‌های آزمایشگاهی در

جدول ۶ ارائه شده‌اند. با توجه به نتایج مشاهده می‌شود که مدل شبه درجه دو با دقت بسیار بالایی قادر به توصیف رفتار وابسته به زمان فرایند جذب مس بر سطح جاذب تولید شده می‌باشد.

جدول ۶. نتایج ارزیابی مدل‌های مختلف سینتیکی جذب مس بر سطح جاذب تولید شده

Table 6: The results of evaluation of different kinetic models of copper adsorption on the produced absorbent surface

ضریب ارتباط (R^2 ، %) Correlation coefficient	جذب بیشینه (mg/g) Maximum absorption	ثابت سینتیک Kinetic constant	مدل Model
78.77	4.92	7.62 h^{-1}	شبه درجه یک Pseudo-1st-order kinetics
99.99	4.99	$117.73 \text{ g.mg}^{-1} \text{ h}$	شبه درجه دو Pseudo-2nd-order kinetics

۳-۶- بررسی مطالعات جذب همدمای

یکی از جنبه‌های مهم هر فرایند جذب، مکانیزم برهمکنش فلز با سطح جاذب تحت شرایط معین، یعنی حالت تعادلی و دمایی ثابت است که با ارزیابی مدل‌های جذب تعادلی قابل بررسی است. در میان مدل‌های متعدد، معادلات لانگمویر، فروندلیچ و یووانوئیچ بیش از سایر مدل‌ها مورد استفاده و بررسی قرار گرفته‌اند. هر یک از این مدل‌ها قادر هستند پدیده حاکم بر فرایند جذب فلز بر سطح جاذب را شرح دهند. به عنوان مثال، مدل همدمای لانگمویر نشان‌دهنده جذب همگن و تک لایه فلز بر سطح جاذب است به نحوی که توزیع انرژی جذب نیز یکنواخت باشد:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

مکانیزم جذب چندلایه با توزیع غیریکنواخت انرژی جذب را نیز می‌توان با استفاده از مدل فروندلیچ به شکل زیر بررسی نمود:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

مدل همدمای یووانوئیچ نیز مشابه با مدل لانگمویر است با این تفاوت که احتمال برهم‌کنش مکانیکی میان گونه‌ها در محیط جذب که در سطح جاذب جذب و یا دفع می‌شود در نظر گرفته شده است:

$$q_e = q_m \exp(K_T C_e) \quad (8)$$

برای ارزیابی هر مدل، معادله هر یک ابتدا بر داده‌های آزمایشگاهی برازش داده می‌شود تا سازگاری آن با شرایط عملی تعیین گردد [۵۷]. میزان سازگاری مدل‌ها با داده‌های آزمایشگاهی نیز با استفاده از ضریب ارتباط (R^2) و خطای نسبی میانگین (ARE) ارزیابی می‌شود [۳۹]:

$$ARE = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{e,exp} - q_{e,cal}}{q_{e,exp}} \right| \quad (9)$$

که اندیس‌های exp و cal به ترتیب نشان‌دهنده غلظت‌های تعادلی آزمایشگاهی و محاسباتی مس می‌باشند. تعداد آزمایشها نیز با N نشان داده می‌شود. به طور کلی، مدلی که بیشترین مقدار ضریب ارتباط و کمترین خطای نسبی را داشته باشد، بهترین سازگاری را با داده‌های آزمایشگاهی خواهد داشت. نتایج برازش مدل‌های فوق با داده‌های آزمایشگاهی جذب مس در جدول ۷ ارائه شده است. چنانچه مشاهده می‌شود، مدل فروندلیچ با بیشترین ضریب ارتباط

(۷۰/۶۸٪) و کمترین خطای نسبی (۱۹/۰۶٪) قادر است مکانیزم جذب مس بر سطح جاذب را توصیف کند. این مکانیزم در بخش بعد بیشتر بررسی خواهد شد.

جدول ۷. نتایج برازش مدل‌های جذب همدمما بر داده‌های آزمایشگاهی جذب مس

Table 7: The results of fitting the isothermal adsorption models on the laboratory data of copper adsorption

خطای نسبی (%) relative error (%)	ضریب ارتباط (%) Correlation Coefficient (%)	پارامترهای مدل Model parameters		مدل Model
95.62	18.05	$K_L = 0.023$	$q_m = 1.911$	لانگمویر Langmuir
19.06	70.68	$n = 6.752$	$K_F = 5.285$	فروندلیچ Freundlich
26.25	31.93	$K_T = 0.012$	$q_m = 5.222$	یووانوویچ Yovanovic

۳-۷- نتایج بررسی جذب چند مرحله‌ای

به منظور بررسی دقیق‌تر مکانیزم حاکم بر فرایند جذب مس بر سطح کربن فعال بهبودیافته با بیوسورفکتانت رامنولیپیدی، رفتار جذب توسط مدل نفوذ درون‌ذره‌ای (IPD) ارزیابی شد [۵۸]:

$$q_t = k_{IPD} t^{0.5} + C \quad (10)$$

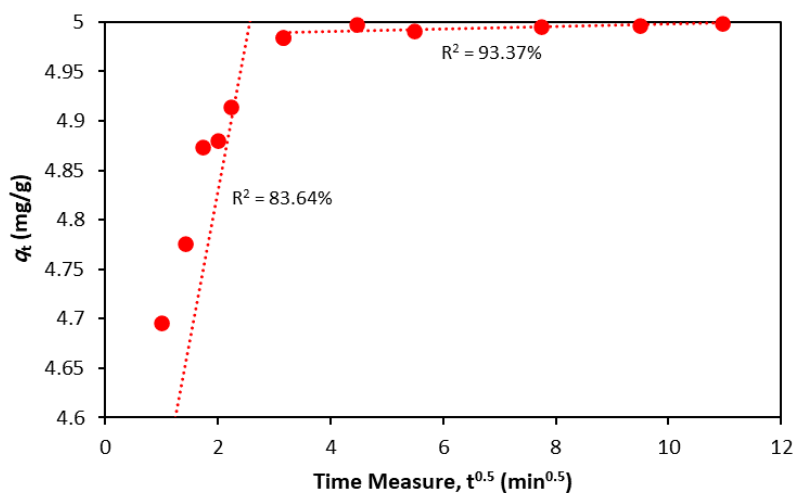
که k_{IPD} ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{0.5}$) و C (mg/g) پارامترهای مدل هستند. این ثوابت طی برازش q_t نسبت به $t^{0.5}$ ، با استفاده از روش کمترین مجموع مربعات خطا برای داده‌های آزمایشگاهی محاسبه می‌شوند. نتایج برازش مدل فوق برای جذب مس در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به شکل، مشاهده می‌شود که جذب مس بر سطح جاذب، یک فرایند دومرحله‌ای است. ثوابت مدل در جدول ۸ نشان می‌دهند که جذب مس در ابتدا تابعی از یک فرایند سریع تا حدود ۱۰ دقیقه ($3/16 \text{ min}^{0.5}$) می‌باشد و سپس، روند جذب به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. ارتباط افزایشی راندمان جذب با pH محیط (شکل ۲(ب)) بیانگر همراهی مکانیزم‌های جذب و رسوب در حذف مس از محلول با استفاده از جاذب تولید شده است. با توجه به مطالعات جذب همدمما، پیروی جذب مس از مدل فروندلیچ نشان داد که جذب مس یک فرایند چندلایه است. به طور کلی، مدل همدممای فروندلیچ بیانگر آن است که مواد جذب شونده به نحوی بر روی سطحی ناهمگن جذب می‌شوند که مولکول‌های آنها دارای برهمکنش فعال می‌باشند. این مدل نشان می‌دهد که انرژی جذب تا اتمام فرایند جذب به صورت نمایی کاهش می‌یابد و در نهایت، گونه‌های جذب شده بر روی سطح جاذب به حالت پایدار می‌رسند. به عبارت دیگر، مدل فروندلیچ نشان می‌دهد که جذب گونه‌ها بر روی سطح جاذب ترکیبی از دو زیرفرایند جذب و تشکیل کمپلکس است. تشکیل کمپلکس در این مدل یک فرایند فیزیکی شامل توده‌های رسوبی فلز بر سطح جاذب است که البته سهم کوچکی از کل مکانیزم جذب را شامل می‌شود. ماهیت زیرفرایند جذب نیز بر اساس ثابت n در معادله (۷) تعیین می‌شود. این ثابت معادله، درجه غیرخطی بودن ارتباط میان غلظت فلز در محلول و در سطح جاذب را بیان می‌کند، بدین نحو که چنانچه n برابر واحد باشد، جذب یک فرایند خطی است، برای مقادیر بزرگتر از واحد، جذب شیمیایی و برای مقادیر کوچکتر از واحد نیز، جذب از نوع فیزیکی است [۵۹، ۶۰]. با توجه به جدول ۷، مقدار n برای فرایند جذب مس توسط کربن فعال اصلاح شده با رامنولیپید بسیار بزرگتر از واحد است و لذا، چنانچه در مطالعه تأثیر دما نیز مشخص گردید، زیرفرایند جذب از نوع شیمیایی است. همچنین، زمانی که یک فرایند جذب از سینتیکی شبه درجه دو پیروی می‌کند، دو تأثیر را در مکانیزم جذب می‌توان

مورد بررسی قرار داد. اول اینکه، در این شرایط، نرخ فرایند جذب متأثر از بیش از یک مکانیزم ساده و منفرد می‌باشد؛ بنابراین، زمان جذب در این شرایط اندکی طولانی‌تر از فرایندی است که از سینتیک شبه درجه یک پیروی می‌کند. دوم اینکه، سینتیک شبه درجه دو نشان‌دهنده آن است که جذب شیمیایی در مکانیزم کلی جذب بر سایر زیرمکانیزم‌ها غالب است [۶۲،۶۱]. چنانچه در مطالعه تأثیر دما مشاهده شد، جذب شیمیایی به عنوان فرایند اصلی حذف مس از سیستم پیشنهاد شد. بررسی نمودار تعادل فاز مس در سیستم آبی، در pH حدود ۷، دو عامل Cu^{2+} و $\text{Cu}(\text{OH})_2$ به صورت مرزی با یکدیگر در تعادل هستند. بنابراین، بخش اول از جذب مس در شکل ۵ را می‌توان به جذب شیمیایی سریع Cu^{2+} توسط عوامل اکسیدریل منفی در ساختار رامنولپیدی نسبت داد که در نتایج مطالعات ترمودینامیکی (شکل ۴) نیز مشاهده شد؛ در حالی که، بخش دوم می‌تواند ناشی از برهمکنش فیزیکی در سطح، احتمالاً ترسیب گونه‌های هیدروکسید مس بر سطح جذب و در میان منافذ سطحی آن باشد. این برهمکنش فیزیکی را می‌توان در وابستگی فرایند جذب به دور همزن (شکل ۲ج)) مشاهده نمود. چنین مکانیزم دومرحله‌ای توسط برخی دیگر از پژوهشگران نیز گزارش شده است [۶۳،۳۹].

جدول ۸. نتایج برازش و پارامترهای مدل نفوذ درون‌ذره‌ای برای جذب مس

Table 8: Fitting results and parameters of intraparticle diffusion model for copper adsorption

مرحله Stage	$(\text{mg/g}) C$	$(\text{mg/g.min}^{0.5}) k_{IPD}$	R^2 (%)
اول First	2.689	2.932	83.34
دوم Second	4.985	0.001	93.37



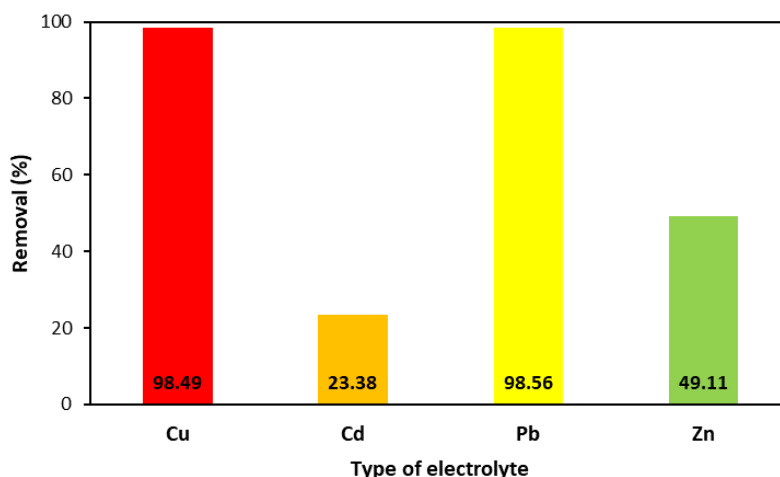
شکل ۵: بررسی جذب چند مرحله مس بر سطح کربن فعال بهبود یافته با بیوسورفکتانت رامنولپیدی

Figure 4: Effect of temperature on copper removal efficiency from aqueous environment under optimal operating condition

۸-۳- بررسی گزینش‌پذیری فرایند جذب

رفتار جذب مس در محیط رقابتی در حضور برخی فلزات متداول در پساب‌ها در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به شکل، راندمان حذف از ترتیب $\text{Pb} \geq \text{Cu} \approx \text{Zn} > \text{Cd}$ پیروی می‌کند. بر اساس نمودارهای پوربه مربوطه، در

pH حدود ۷، سرب، مس و روی به صورت هیدروکسید (یعنی $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ، $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ و $\text{Zn}(\text{OH})_2$) و کادمیوم به شکل کربنات (CdCO_3) در سیستم حضور دارند [۶۴-۶۶]. با توجه به اینکه ساختار بیوسورفکتانت‌های رامنولیپیدی حاوی گروه‌های متعدد اکسیدریل می‌باشد، برهمکنش میان سرب و مس و تا حدود روی با مولکول‌های رامنولیپید از طریق پیوند هیدروژنی و در نتیجه، قویتر از برهمکنش با ترکیبات کادمیوم می‌باشد. به همین دلیل، نرخ جذب این فلزات بسیار بیشتر از کادمیوم خواهد بود. لازم به ذکر است که ظرفیت جذب برای حذف مس در سیستم رقابتی اندکی تغییر و به مقدار $4/98 \text{ mg/g}$ کاهش یافته است.



شکل ۶: تأثیر حضور برخی الکترولیت‌ها بر راندمان حذف مس در محیط جذب رقابتی

Figure 4: The effect of the presence of some electrolytes on copper removal efficiency in a competitive adsorption environment

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، کارایی یک نمونه کربن فعال بهبود یافته با بیوسورفکتانت‌های رامنولیپیدی جهت حذف جذبی یون مس از محیط آبی با استفاده از یک سری آزمایش‌های سازمان یافته در قالب طرح آزمایشی مرکب مرکزی مورد بررسی قرار گرفت. بهینه‌سازی فرایند با استفاده از مدلسازی آماری نشان داد که تحت شرایط بهینه شامل نسبت جذب به فلز ۲۰۰، pH محلول ۷ و دور همزن 100 rpm می‌توان به حذف بیش از ۹۹٪ مس از محیط دست یافت. این در حالی است که انجام آزمایش جذب با استفاده از کربن فعال خام (بهبود نیافته) تحت شرایط عملیاتی مشابه تنها به حذف حدود ۷۴٪ منتج گردید. مطالعات جذب هم‌دما نشان داد که فرایند جذب با مدل جذب چندلایه فروندلیچ سازگار است. همچنین، مدل سینتیکی شبه درجه دو با دقت بالایی رفتار وابسته به زمان جذب مس را توصیف نمود. بر اساس مطالعات ترمودینامیکی و مدلسازی جذب چندمرحله‌ای، حذف مس به صورت یک فرایند جذب دومرحله‌ای شامل یک مرحله جذب شیمیایی سریع و سپس، یک مرحله جذب فیزیکی آهسته (احتمالاً رسوب سطحی) توصیف می‌شود. مطالعات گزینش‌پذیری نیز نشان داد که حضور سایر الکترولیت‌ها به صورت منفی کارایی جذب مس را تحت تأثیر قرار می‌دهند. این پژوهش نشان داد که کربن فعال بهبود یافته با بیوسورفکتانت رامنولیپیدی را می‌توان به عنوان جاذب کارآمد و بالقوه‌ای برای تصفیه پساب‌های آلوده به آلاینده‌های فلزی مورد توجه قرار داد. اگر چه استفاده از بیوسورفکتانت‌ها به دلیل زیست تخریب‌پذیری، مزیت قابل توجهی از دید سازگاری با محیط زیست است، اما بررسی قابلیت بازیابی این جاذب از مواردی است که نیاز به بررسی بیشتر خواهد داشت. بدون شک، کارایی

عملیاتی هر جاذب را باید در سیستم واقعی شامل چندین آلاینده (هم کاتیونی و هم آنیونی) مورد ارزیابی قرار داد. هر چند، با توجه به اینکه این پژوهش با هدف بررسی اولیه کارایی جذب بیوکامپوزیت کربن فعال/بیوسورفکتانت رامنولپیدی صورت گرفته است، لذا، نیاز به مطالعات تفصیلی بعدی جهت مطالعه کارایی بیوکامپوزیت در سیستم چندفلزی مصنوعی و نیز، پسابهای صنعتی واقعی خواهد بود.

References

- [1] Jadaa W., Mohammed H.K. (2023) "Heavy metals—definition, natural and anthropogenic sources of releasing into ecosystems, toxicity, and removal methods—an overview study". *Journal of Ecological Engineering*. 24. 249–261. <https://doi.org/10.12911/22998993/162955>
- [2] Sulistyowati L., Nurhasanah N., Riani E., Cordova M.R. (2023) "Heavy metals concentration in the sediment of the aquatic environment caused by the leachate discharge from a landfill". *Global Journal of Environmental Science and Management* 9. 323–336. <https://doi.org/10.22034/gjesm.2023.02.11>
- [3] Elgarahy A.M., Elwakeel K.Z., Mohammad S.H., Elshoubaky G.A. (2021) "A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process". *Cleaner Engineering and Technology* 4. 100209. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100209>
- [4] Wang Y., Duan X., Wang L. (2020) "Spatial distribution and source analysis of heavy metals in soils influenced by industrial enterprise distribution: Case study in Jiangsu Province". *Science of the Total Environment* 710. 134953. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134953>
- [5] Jyothi N.R. (2020) "Heavy metal sources and their effects on human health", in: M.K. Nazal, H. Zhao (Eds.), *Heavy Metals-Their Environmental Impacts and Mitigation*, IntechOpen., London, 21–32 <https://doi.org/10.5772/intechopen.95370>
- [6] Singh A., Sharma A., Verma R.K., Chopade R.L., Pandit P.P., Nagar V., Sankhla M.S. (2022) "Heavy metal contamination of water and their toxic effect on living organisms". in: D.J. Dorta, D.P.D. Oliveira (Eds.), *The toxicity of environmental pollutants*, IntechOpen., Rijeka, 1–19 <https://doi.org/10.5772/intechopen.105075>
- [7] Anderson A., Anbarasu A., Pasupuleti R.R., Manigandan S., Praveenkumar T.R., Kumar J.A. (2022) "Treatment of heavy metals containing wastewater using biodegradable adsorbents: A review of mechanism and future trends". *Chemosphere* 295. 133724. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133724>
- [8] Vidu R., Matei E., Predescu A.M., Alhalaili B., Pantilimon C., Tarcea C., Predescu C. (2020) "Removal of heavy metals from wastewaters: A challenge from current treatment methods to nanotechnology applications". *Toxics*. 8. 101. <https://doi.org/10.3390/toxics8040101>
- [9] Shresth R., Ban S., Devkota S., Sharma S., Joshi R., Tiwari A.P., Joshi M.K. (2021) "Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review". *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9. 105688. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105688>
- [10] Zhu Y., Fan W., Zhou T., Li X. (2019) "Removal of chelated heavy metals from aqueous solution: A review of current methods and mechanisms". *Science of the Total Environment* 678. 253–266. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.416>
- [11] Jarkani S.A., Khoshdast H., Shariat E., Sam A. (2014) "Modeling the effects of mechanical parameters on the hydrodynamic behavior of vertical current classifiers". *International Journal of Mining Science and Technology* 24(1). 123–127. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2013.12.021>
- [12] Asgari K., Huang Q., Khoshdast H., Hassanzadeh A. (2024) "A review on bioflotation of coal and minerals: classification, mechanisms, challenges, and future perspectives". *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 45(1). 46–76. <https://doi.org/10.1080/08827508.2022.2121919>
- [13] Asgari K., Khoshdast H., Nakhaei F., Garmsiri M.R., Huang Q., Hassanzadeh A. (2023) "A review on flocc-flotation of fine particles: Technological aspects, mechanisms, and future perspectives". *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. <https://doi.org/10.1080/08827508.2023.2236770>. DOI: 10.1080/08827508.2023.2236770
- [14] Khoshdast H. (2019) *Practical Problems in Froth Flotation*. Hormozgan University Press, Tehran, Iran.
- [15] Xu M., McKay G. (2017) "Removal of heavy metals, lead, cadmium, and zinc, using adsorption processes by cost-effective adsorbents". *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. 109–138. https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1_5

- [16] Msaadi R., Ammar S., Chehimi M.M., Yagci Y. (2017) "Diazonium-based ion-imprinted polymer/clay nanocomposite for the selective extraction of lead (II) ions in aqueous media". *Eur. Polym. J.* 89. 367–380. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.02.029>
- [17] El-Aswar E.I., Ibrahim S.S., Abdallah Y.R., Elsharkawy K. (2024) "Removal of ciprofloxacin and heavy metals from water by bentonite/activated carbon composite: Kinetic, isotherm, thermodynamic and breakthrough curve modeling studies". *Journal of Molecular Liquids* 403.124821. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124821>
- [18] Mohammad-Gholikhan-Khalaj P., Hasanzadeh M., Panahi D., Yazdankhah Z., Dehghan S.F. (2023) "Feasibility study on the removal of toluene from the air stream by activated carbon/zeolite imidazolate framework composite material". *Journal of Environmental Chemical Engineering* 11(5).110885. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110885>
- [19] Erdogan F.O., Celik C., Turkmen A.C., Sadak A.E., Cücü E. (2023) "Hydrogen storage behavior of zeolite/graphene, zeolite/multiwalled carbon nanotube and zeolite/green plum stones-based activated carbon composites". *Journal of Energy Storage* 72(C). <https://doi.org/108471.10.1016/j.est.2023.108471>
- [20] Ullah N., Ali Z., Khan A.S., Adalat B., Nasrullah A., Khan A.B. (2024) "Preparation and dye adsorption properties of activated carbon/clay/sodium alginate composite hydrogel membranes". *RSC Advances* 14(1). 211–221. <https://doi.org/10.1039/D3RA07554K>
- [21] Kim W.K., Verma S., Ahmadi Y., Cho M.S., Kim K.H. (2024) "The effects of metal-oxide content in MnO₂-activated carbon composites on reactive adsorption and catalytic oxidation of formaldehyde and toluene in air". *Science of The Total Environment* 926. 172137. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172137>
- [22] Hemalatha J., Senthil M., Madhan D., Al-Mohaimed A.M., Al-Onazi W.A. (2024) "Fabrication of NiFe₂O₄ nanoparticles loaded on activated carbon as novel composites for high efficient ultra violet-light photocatalysis for degradation of aqueous organic pollutants". *Diamond and Related Materials* 144. 110995. DOI: [10.1016/j.diamond.2024.110995](https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.110995)
- [23] Jiang R., Zhou C., Yang Y., Zhu S., Li S., Zhou J., Li W., Ding L. (2023) "Rice straw-derived activated carbon/nickel cobalt sulfide composite for high performance asymmetric supercapacitor". *Diamond and Related Materials* 139. 110322. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110322>
- [24] Franklin J.B., Priyadarshini V., Sundaram S.J., Pandi S.M., Raj A.D. (2024) "Intrinsic pseudocapacitive enhancement of NiCo₂O₄/activated carbon composites for high-performance supercapacitors". *Inorganic Chemistry Communications* 163. 112402. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112402>
- [25] Alemany-Molina G., Navlani-García M., Juan-Juan J., Morallón E., Cazorla-Amorós D. (2024) "Exploring the synergistic effect of palladium nanoparticles and highly dispersed transition metals on carbon nitride/super-activated carbon composites for boosting electrocatalytic activity". *Journal of Colloid and Interface Science* 660. 401–411. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.01.057>
- [26] Pei S., Hu Y., Huang Y., Liu Y., Zhou H. (2024) "Ultrasonically assisted synthesis of g-C₃N₄-activated carbon composite for enhanced defluoridation of water". *Alexandria Engineering Journal* 86. 399–404. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2023.11.084>
- [27] Oyim J., Jokazi M., Mack J., Amuhaya E., Nyokong T. (2024) "Indium porphyrin - colloidal activated carbon composites for photocatalytic activity against an organic pollutant and bacteria". *Polyhedron* 253. 116918. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2024.116918>
- [28] Izaguirre N., Alberro M., Erdocia X., Labidi J. (2024) "Kraft and organosolv lignin-activated carbon composites for supercapacitor electrode materials". *Journal of Energy Storage* 80. 110386. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.110386>
- [29] Luo K., Hu T., Xing W., Zeng G., Tang W. (2024) "Polyaniline/activated carbon composite based flowing electrodes for highly efficient water desalination with single-cycle operational mode". *Chemical Engineering Journal* 481. 148454. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148454>
- [30] Yan Y., Chen T., Tan R., Han S., Zhang X., Shen Y., Hu X., Zhao S., Qu D., Chen L., Wu N., Wu G. (2024) "In situ production of bacterial nanocellulose-activated carbon composites from pear juice industry wastewater by two new

Komagataeibacter intermedius and Komagataeibacter xylinus isolates for heavy metal removal”. Environmental Technology & Innovation 33. 103497. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103497>

- [31] Karbassiyazdi E., Altaee A., Razmjou A., Samal A.K., Khabbaz H. (2023) “Gravity-driven composite cellulose acetate/activated carbon aluminium-based hydrogel membrane for landfill wastewater treatment”. Chemical Engineering Research and Design 200. 682–692. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.11.008>
- [32] Dago-Serry Y., Maroulas K.N., Tolkou A.K., AbdelAll N., Alodhayb A.N., Khouqeer G.A., Kyzas G.Z. (2024) “Composite super-adsorbents of chitosan/activated carbon for the removal of nonsteroidal anti-inflammatory drug from wastewaters”. Journal of Molecular Structure 1298(2). 137044. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.137044>
- [33] Zhao M., Song C., Zhang F., Jia X., Ma D. (2023) “New-style electrokinetic-adsorption remediation of cadmium-contaminated soil using double-group electrodes coupled with chitosan-activated carbon composite membranes”. Science of The Total Environment 904. 166919. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166919>
- [34] Kong Q., Zhang X., Ma K., Gong Y., Peng H., Qi W. (2023) “PEI-modified chitosan/activated carbon composites for Cu(II) removal from simulated pyrophosphate plating rinsing wastewater”. International Journal of Biological Macromolecules 251. 126429. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126429>
- [35] Khoshdast H., Shojaei V. (2012) “Ash removal from a sample coal by flotation using rhamnolipid biosurfactants”. Journal of Mining World Express 1(2). 39–45.
- [36] Shami R.B., Shojaei V., Khoshdast H. (2021) “Removal of some cationic contaminants from aqueous solutions using sodium dodecyl sulfate-modified coal tailings”. Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering 40(4). 1105–1120. <https://doi.org/10.30492/ijcce.2020.111834.3682>
- [37] Boveiri R., Shojaei V., Khoshdast H. (2019) “Efficient cadmium removal from aqueous solutions using a sample coal waste activated by rhamnolipid biosurfactant”. Journal of Environmental Management 231. 1182–1192. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.126>
- [38] Shojaei V., Khoshdast H. (2018) “Efficient chromium removal from aqueous solutions by precipitate flotation using rhamnolipid biosurfactants”. Physicochemical Problems of Mineral Processing 54(3). 1014–25. <https://doi.org/10.5277/ppmp18103>
- [39] Gholami A.R., Asgari K., Khoshdast H., Hassanzadeh A. (2022) “A hybrid geometallurgical study using coupled Historical Data (HD) and Deep Learning (DL) techniques on a copper ore mine”. Physicochemical Problems of Mineral Processing 58(3). 147841. DOI: <https://doi.org/10.37190/ppmp/147841>
- [40] Khoshdast H., Shojaei V., Khoshdast H. (2017) “Combined application of computational fluid dynamics (CFD) and design of experiments (DOE) to hydrodynamic simulation of a coal classifier”. International Journal of Mining and Geo-Engineering 51(1). 9–24. <https://doi.org/10.22059/ijmge.2016.218483.594634>
- [41] Khoshdast H., Soflaeian A., Shojaei V. (2019) “Coupled fuzzy logic and experimental design application for simulation of a coal classifier in an industrial environment”. Physicochemical Problems of Mineral Processing 55(2). 504–515. <https://doi.org/10.5277/ppmp18161>
- [42] Hasanizadeh I., Khoshdast H., Asgari K., Huang Q., Rahmanian A. (2023) “Studying the influence of cationized pyrolysis oil on the flotation of a bituminous coal using historical data design”. International Journal of Coal Preparation and Utilization. Doi: <https://doi.org/10.1080/19392699.2023.2254708>
- [43] Hasanizadeh I., Khoshdast H., Shojaei V., Yang X., Asgari K. (2023) “Flotation response of a bituminous coal sample in presence of a pyrolytic oil recycled from used car tires”. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects 45(1). 1918–1936. <https://doi.org/10.1080/15567036.2023.2179696>
- [44] Gholami A.R., Khoshdast H., Hassanzadeh A. (2021) “Applying hybrid neural networks/genetic and artificial bee colony algorithms to simulate the bio-treatment of dye-polluted wastewater using rhamnolipid biosurfactants”. Journal of Environmental Management 299. 113666. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113666>
- [45] Khoshdast H., Gholami A.R., Hassanzadeh A., Niedoba T., Surowiak A. (2021) “Advanced simulation of removing chromium from a synthetic wastewater by rhamnolipidic bioflotation using hybrid neural networks with metaheuristic algorithms”. Materials 14. 2880. <https://doi.org/10.3390/ma14112880>

- [46] Mirshrkari S., Shojaei V., Khoshdast H. (2022) "Adsorptive study of cadmium removal from aqueous solution using a coal waste loaded with Fe₃O₄ nanoparticles". *Journal of Mining and Environment* 13(2). 527–545. <https://doi.org/10.22044/jme.2022.11796.2174>
- [47] Mahmoodabadi M., Khoshdast H., Shojaei V. (2019) "Efficient dye removal from aqueous solutions using rhamnolipid biosurfactants by foam flotation". *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* 38(4). 127–140. [10.30492/ijcce.2019.37644](https://doi.org/10.30492/ijcce.2019.37644)
- [48] Butrin N., Rueangchai N., Noisong P., Sansuk S. (2024) "Synthesis of hydroxyapatite/activated carbon composite with bioactivity property and copper ion removal efficiency". *Materialstoday Communications* 40. 109615. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109615>
- [49] Neisan R.S., Saady N.M.C., Bazan C., Zendejboudi S., Albayati T.M. (2023) "Adsorption of copper from water using TiO₂-modified activated carbon derived from orange peels and date seeds: Response surface methodology optimization". *Heliyon* 9(11). e21420. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e21420>
- [50] Djezzar Z., Aidi A., Rehali H., Ziad S., Othmane T. (2024) "Characterization of activated carbon produced from the green algae *Spirogyra* used as a cost-effective adsorbent for enhanced removal of copper(ii): application in industrial wastewater treatment". *RSC Advances* 14(8). 5276–5289. <https://doi.org/10.1039/D3RA08678J>
- [51] Fita G., Djakba R., Mouhamadou S., Duc M., Rao S., Popoola L.T., Harouna M., Benoit L.B. (2023) "Adsorptive efficiency of hull-based activated carbon toward copper ions (Cu²⁺) removal from aqueous solution: Kinetics, modelling and statistical analysis". *Diamond and Related Materials* 139. 110421. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110421>
- [52] Xie F., Chen J.N., Zhang X.Z., Xu B., Wang W. (2023) "Adsorption mechanism of copper and gold thiosulfates onto activated carbon". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 33(10). 3210–3221. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(23\)66328-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(23)66328-9)
- [53] El Malti W., Hijazi A., Abou Khalil Z., Yaghi Z., Medlej M.K., Reda M. (2022) "Comparative study of the elimination of copper, cadmium, and methylene blue from water by adsorption on the citrus *Sinensis* peel and its activated carbon". *RSC Advances* 12(17). 10186–10197. <https://doi.org/10.1039/D1RA08997H>
- [54] Darweesh M.A., Elgendy M.Y., Ayad M.I., Ahmed A.M., Elsayed N.M.K., Hammad W.A. (2022) "Adsorption isotherm, kinetic, and optimization studies for copper (II) removal from aqueous solutions by banana leaves and derived activated carbon". *South African Journal of Chemical Engineering* 40. 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.01.002>
- [55] Habashi F. (1999) *Textbook of Hydrometallurgy*. 2nd Edition, Metallurgie Extractive Quebec, Canada. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00127-8](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00127-8)
- [56] Zarandi M.P., Khoshdast H., Darezereshki E., Shojaei V. (2020) "Efficient cadmium removal from aqueous environments using a composite produced by coal fly ash and rhamnolipid biosurfactants". *Journal of Mineral Resources Engineering* 5(3). 28–30. <https://doi.org/10.30479/jmre.2020.11434.1309>
- [57] Eldeeb T.M., El-Nemr A., Khedr M.H., El-Dek S.I. (2021) "Novel bio-nanocomposite for efficient copper removal". *Egyptian Journal of Aquatic Research* 47(3). 261–267. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2021.07.002>
- [58] Mirshekari S., Shojaei V., Fozooni S., Khoshdast H. (2023) "Efficient cadmium removal from synthetic wastewater using a bipolymeric/Fe₃O₄ nanocomposite loaded on coal tailings". *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* 45(1). 280–298. <https://doi.org/10.1080/15567036.2023.2165739>
- [59] Nguyen K.T., Ahmed M.B., Mojiri A., Huang Y., Zhou A.L., Li D. (2021) "Advances in As contamination and adsorption in soil for effective management". *Journal of Environmental Management* 296. 113274. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113274>
- [60] Berazesh B., Mousavi S.M., Zarei M., Ghaedi M., Bahrani S., Hashemi S.A. (2021) "Biosorption". *Interface Science and Technology* 33. 587–628. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818805-7.00003-5>
- [61] Pooresmaeil M., Namazi H. (2020) "Application of polysaccharide-based hydrogels for water treatments". *Hydrogels Based on Natural Polymers* 411–455. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816421-1.00014-8>

- [62] Liu B., Luo H., Rong H., Zeng X., Wu K., Chen Z., Lu H., Xu D. (2019) "Temperature-induced adsorption and desorption of phosphate on poly(acrylic acid-co-N-[3-(dimethylamino) propyl] acrylamide) hydrogels in aqueous solutions". *Desalination and Water Treatment* 160. 260–267. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24351>
- [63] Li L., Stanforth R. (2000) "Distinguishing adsorption and surface precipitation of phosphate on goethite (α -FeOOH)". *Journal of Colloid and Interface Science* 230. 12–21. <https://doi.org/doi:10.1006/jcis.2000.7072>.
- [64] Aydoğan S., Aras A., Uçar G., Erdemoğlu M. (2007) "Dissolution kinetics of galena in acetic acid solutions with hydrogen peroxide". *Hydrometallurgy* 89. 189–195. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.07.004>
- [65] Marin O., Ordoñez J.I., Galvez E.D., Cisternas L.A. (2020) "Pourbaix diagrams for copper ores processing with seawater". *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 56(4). 625–640. <https://doi.org/10.37190/ppmp/123407>
- [66] Ford R.G., Wilkin R.T., Puls R.W. (2007) *Monitored Natural Attenuation of Inorganic Contaminants in Ground Water*. Technical Report, U.S. Environmental Protection Agency.